

УДК 543.064

**МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ ВРЕМЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ
ДЕГРАДИРОВАННОЙ НЕФТЬЮ НА ОСНОВЕ ХРОМАТОГРАММЫ**

**METHOD FOR TIME IDENTIFICATION OF DEGRADED OIL
SOIL CONTAMINATION ON THE CHROMATOGRAM BASIS**

Н.З. Мурсалов

**Государственный институт водных проблем,
г. Баку, Азербайджанская Республика**

Nemat Z. Mursalov

**State Research Institute of Water Problems,
Baku, Republic of Azerbaijan**

e-mail: Nematmursalov@mail.ru

Аннотация. Сырая нефть является широко распространенным загрязнителем, поступающим в окружающую среду вследствие разливов при ее добыче, транспортировке и хранении. Успешное решение проблемы очистки загрязненных нефтью почв связано с необходимостью определения величины остаточного содержания нефтепродуктов, которая позволила бы завершить процесс рекультивации. Однако указанное содержание нефтепродуктов с учетом деграционных процессов не всегда соответствует минимально допустимой токсичности почвы, указанная проблема требует проведения комплексных химико-аналитических, биологических и системных исследований.

Углеводороды, а также различные соединения, образующиеся в процессе деградации нефти, оказывают токсическое воздействие на живые организмы. Загрязненная нефтью почва требует проведения дорогостоящих рекультивационных работ.

В этой связи актуальность работ по совершенствованию методов определения типов нефти в зонах загрязнения почвы не вызывает сомнения. Для определения доли нефтепродуктов в почве могут быть использованы гравиметрические, инфракрасная спектроскопия, ИК-спектрофотометрические, флуориметрические, хроматографические методы.

Газохроматографический метод определения различных нефтепродуктов в почве нашел широкое применение для анализа состояния объектов окружающей среды.

Автором разработан метод идентификации давности загрязнения почвы деградированной нефтью путем оценки горба хроматограммы газового хроматографа. Показано, что основные информативные параметры горба хроматограммы могут быть охарактеризованы единым многокритериальным показателем. Также показано, что предлагаемый единый показатель в определенных условиях может достигать экстремальной величины, что может быть интерпретировано в качестве максимально возможной величины отношения сигнал/шум при оценке предлагаемого показателя. Установлен порядок определения давности появления загрязнения почвы путем проведения практических вычислений.

Abstract. Crude oil is a widespread pollutant released into the environment due to spills during its extraction, transportation and storage. A successful solution to the problem of cleaning oil-contaminated soils is associated with the need to determine the residual content of oil products, which would allow to complete the soil restoration process. However, the indicated content of oil products, taking into account degradation processes, does not always correspond to the minimum permissible soil toxicity; this problem requires complex chemical-analytical, biological and system studies.

Hydrocarbons, as well as various compounds formed during the degradation of oil, have a toxic effect on living organisms. Oil contaminated soil requires costly remediation work.

In this regard, the relevance of work to improve methods for determining the oil types in soil pollution areas is not in doubt. Gravimetric, infrared spectroscopy, IR spectrophotometric, fluorimetric, and chromatographic methods can be used to determine the proportion of oil products in the soil.

The gas chromatographic method for the determination of various petroleum products in the soil has been widely used to analyze the state of environmental objects.

The author has developed a method for identifying the age of soil pollution with degraded oil by evaluating the hump of a gas chromatograph. It is shown that the main informative parameters of the chromatogram hump can be characterized by a single multicriteria indicator. It is also shown that the proposed single indicator in certain conditions can reach an extreme value, which can be interpreted as the maximum possible value of the signal-to-noise ratio when evaluating the proposed indicator. The procedure for determining the limitation of the soil pollution occurrence through practical calculations is established.

Ключевые слова: деградация нефти; газовый хроматограф; почва; загрязнение; хроматограмма

Key words: oil degradation; gas chromatograph; the soil; pollution; chromatogram

Как отмечается в работе [1], сырая нефть является широко распространенным загрязнителем, поступающим в окружающую среду вследствие разливов при ее добыче, транспортировке и хранении. Успешное решение проблемы очистки загрязненных нефтью почв связано с необходимостью определения величины остаточного содержания

нефтепродуктов, которая позволила бы завершить процесс рекультивации. Однако указанное содержание нефтепродуктов с учетом деградационных процессов не всегда соответствует минимально допустимой токсичности почвы, указанная проблема требует проведения комплексных химико-аналитических, биологических и системных исследований.

Согласно работе [2], углеводороды, а также различные соединения, образующиеся в процессе деградации нефти, оказывают токсическое воздействие на живые организмы. Загрязненная нефтью почва требует проведения дорогостоящих рекультивационных работ.

В этой связи актуальность работ по совершенствованию методов определения типов нефти в зонах загрязнения почвы не вызывает сомнения.

Для определения доли нефтепродуктов в почве могут быть использованы гравиметрические, инфракрасная спектроскопия, ИК-спектрофотометрические, флуориметрические, хроматографические методы.

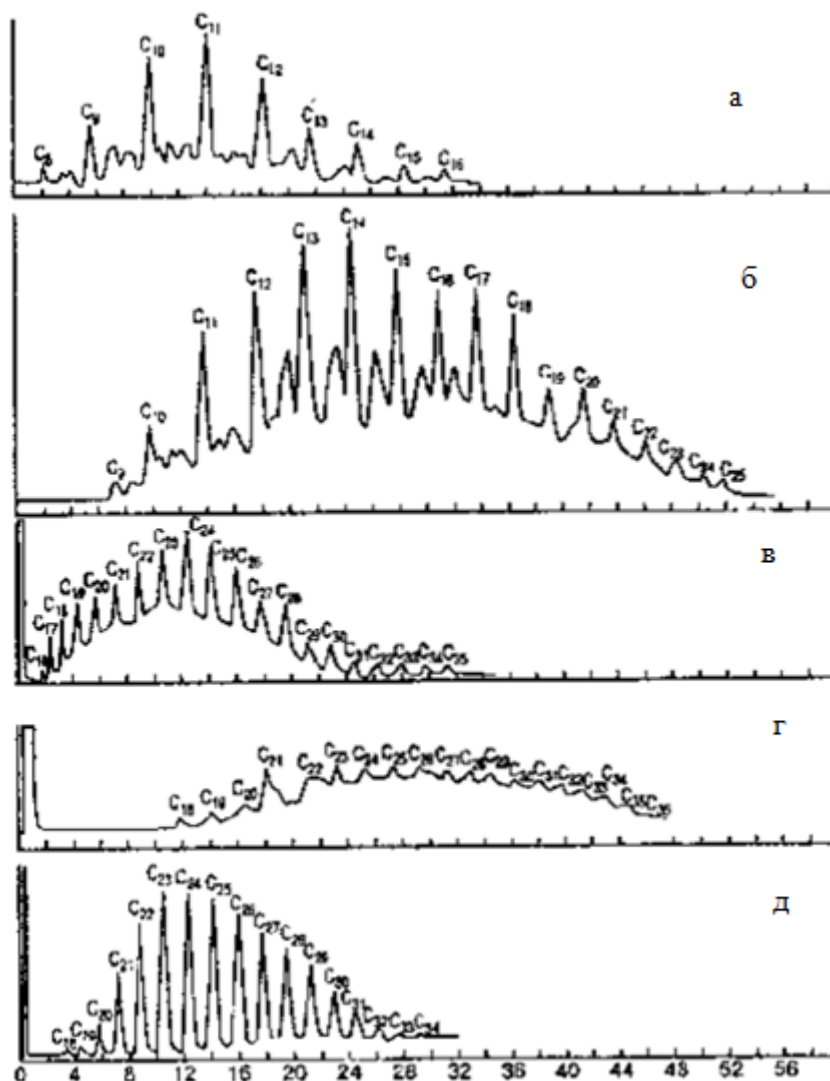
Как отмечается в работе [3], газохроматографический метод определения различных нефтепродуктов в почве нашел широкое применение для анализа состояния объектов окружающей среды. На рисунке 1 показаны некоторые стандартные хроматограммы различных нефтепродуктов.

Как отмечается в работе [4], для проведения хроматографического анализа из пробы экстрагируется нефть с помощью диэтилового эфира.

Далее эфирный раствор очищается от остатков воды и высококипящей фракции путем пропускания раствора через Al_2O_3 .

Далее полученный раствор анализируется на газовом хроматографе.

Согласно [5], при концентрации остаточных нефтепродуктов в почве 22-72 г/кг почвы появляется значительный риск образования бензапирена, субстрат приобретает токсичные свойства, нормальное развитие растений оказывается под угрозой.



- а) керосин; б) дизельное топливо;
 в) консистентная смазка;
 г) мазут; д) технический парафин

Рисунок 1. Стандартные хроматограммы различных нефтепродуктов [3]

Вышеизложенное подтверждает актуальность дальнейшего совершенствования методов хроматографического анализа углеводородных поллютантов почвы и, в первую очередь, методов определения типа нефтезагрязнителя. В этой связи значительный интерес представляет собой метод идентификации типа поллютанта – деградированной нефти в составе почвы путем оценки характерного горба в хроматограмме комплексной смеси, изложенный в работе [6].

Как отмечается в [6], в процессе очистки нефти или в процессе деградирования нефти многие биомаркеры нефти исчезают, что приводит к сложностям при идентификации типа нефти. Пики, появляющиеся в хроматограмме, значительно искажаются вследствие деградирования.

Согласно [6], неразрешенная комплексная смесь (UCM) характеризует неразделенные углеводородные фракции, появляющиеся в виде своеобразного «горба» в хроматограмме. При этом указанный горб несет в себе информацию о 250000 различных соединений, включая алканы, циклоалканы, моноароматики, ароматики, стераны и др. В работе [6] было предложено оценить горб хроматограммы UCM в качестве потенциального индекса для идентификации нефти или нефтепродуктов в загрязненной почве. При этом предлагается использовать форму горба в хроматограмме в целях идентификации типа углеводородного загрязнителя почвы. В этих целях горб хроматограммы UCM аппроксимируется кривой Гаусса.

В качестве характеристических показателей выбираются следующие параметры:

- 1) время максимальной точки (T_{UCM});
- 2) ширина гауссовой кривой (w).

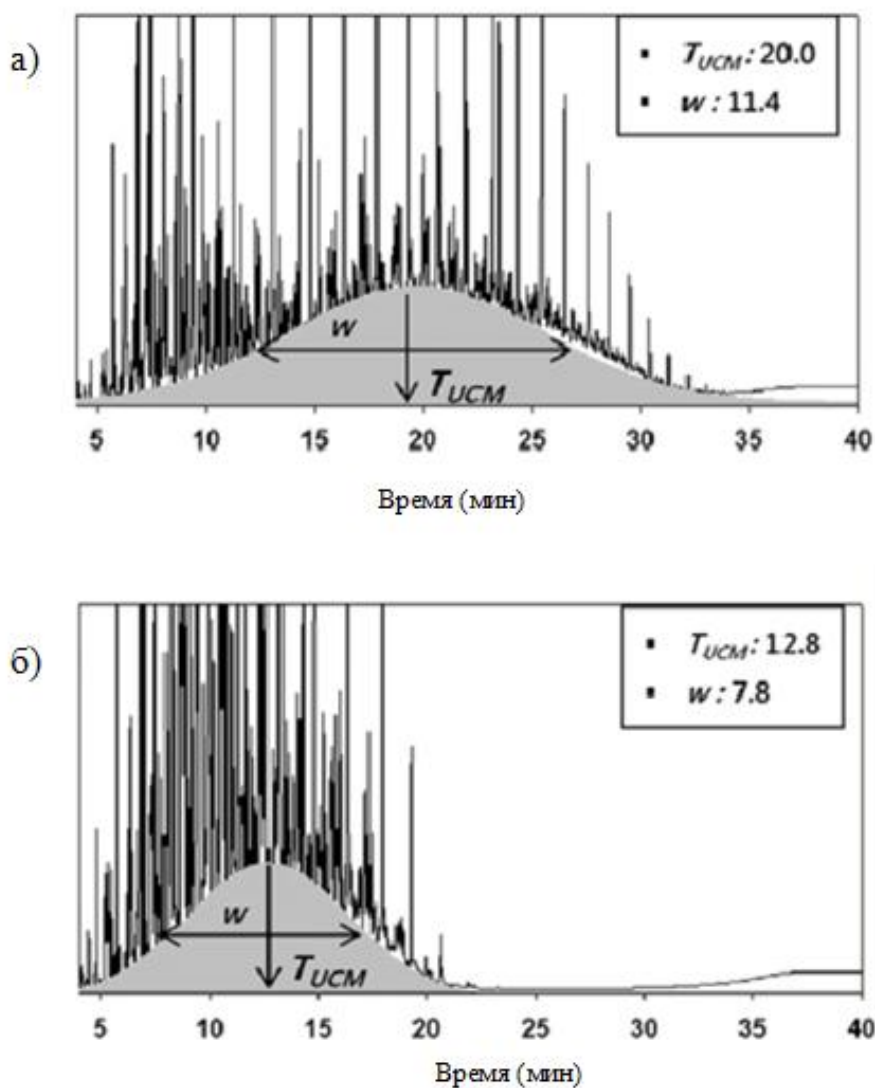
Известно, что гауссова функция нормального распределения имеет вид:

$$y = \frac{A}{\sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp \left[-\frac{2(x-x_c)^2}{\sigma^2} \right] ,$$

где x_c – величина x , при которой наблюдается максимум;

σ – ширина кривой, при которой y достигает половины максимума.

На рисунке 2 приведены хроматограммы, где обозначены показатели x_c и σ .

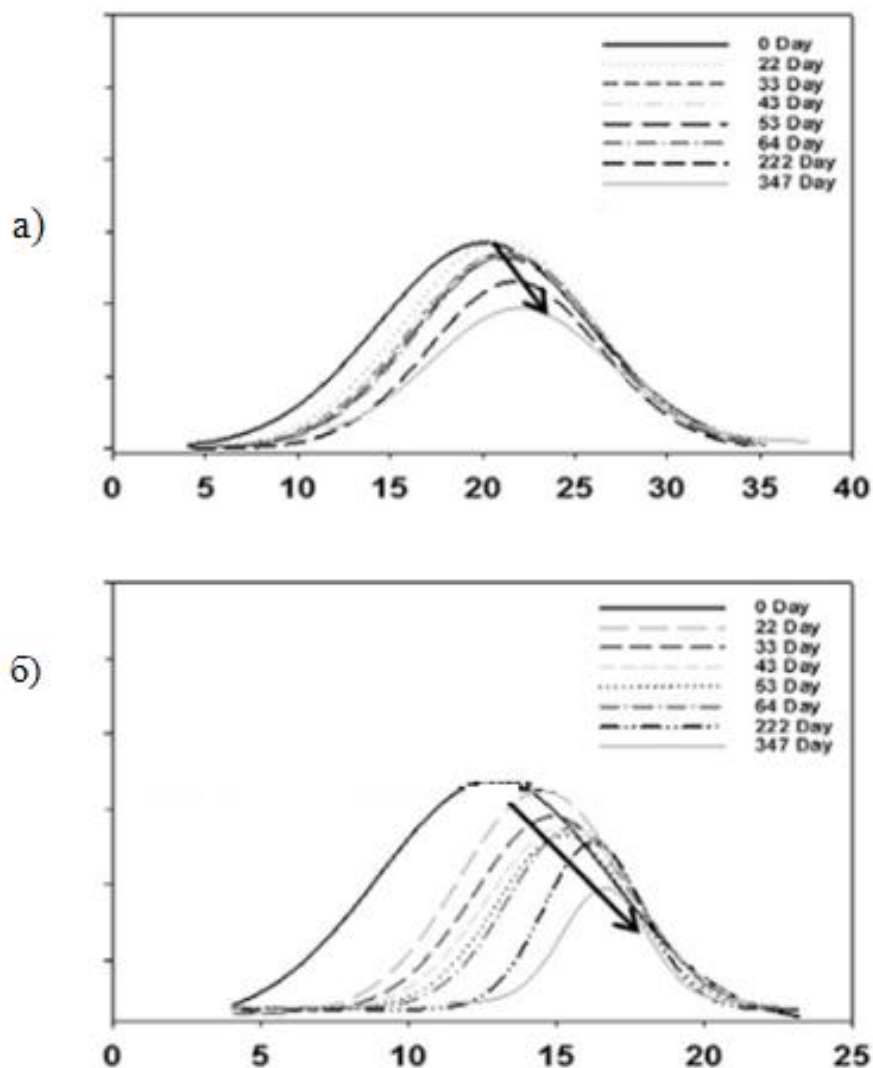


- а) хроматограмма дизеля;
- б) хроматограмма керосина

Рисунок 2. Хроматограммы с отмеченными показателями $T_{УСМ}$, и w

Как показано в работе [6], процессы деградации специфически воздействуют на форму горба хроматограмм. Как видно из рисунка 3, происходит уменьшение высоты горба с течением времени деградации углеводородного топлива.

При этом, согласно [6], показатели $T_{УСМ}$ и w проявляют взаимно инверсный характер изменения в зависимости от времени деградации, что иллюстрирует рисунок 4.



- а) хроматограмма дизеля;
- б) хроматограмма керосина

Рисунок 3. Уменьшение высоты горба хроматограммы с течением времени деградации

Как видно из вышеизложенного, наиболее информативными параметрами, характеризующими как длительность процесса деградации, так и тип нефтепродукта, являются $T_{УСМ}$ и w . При этом, как это показано на рисунке 4, эти показатели (потенциально характеризующие как длительность периода деградации, так и тип нефтепродукта), если их рассмотреть в качестве частных критериев оптимизации, могут составить общую задачу многокритериальной оптимизации.

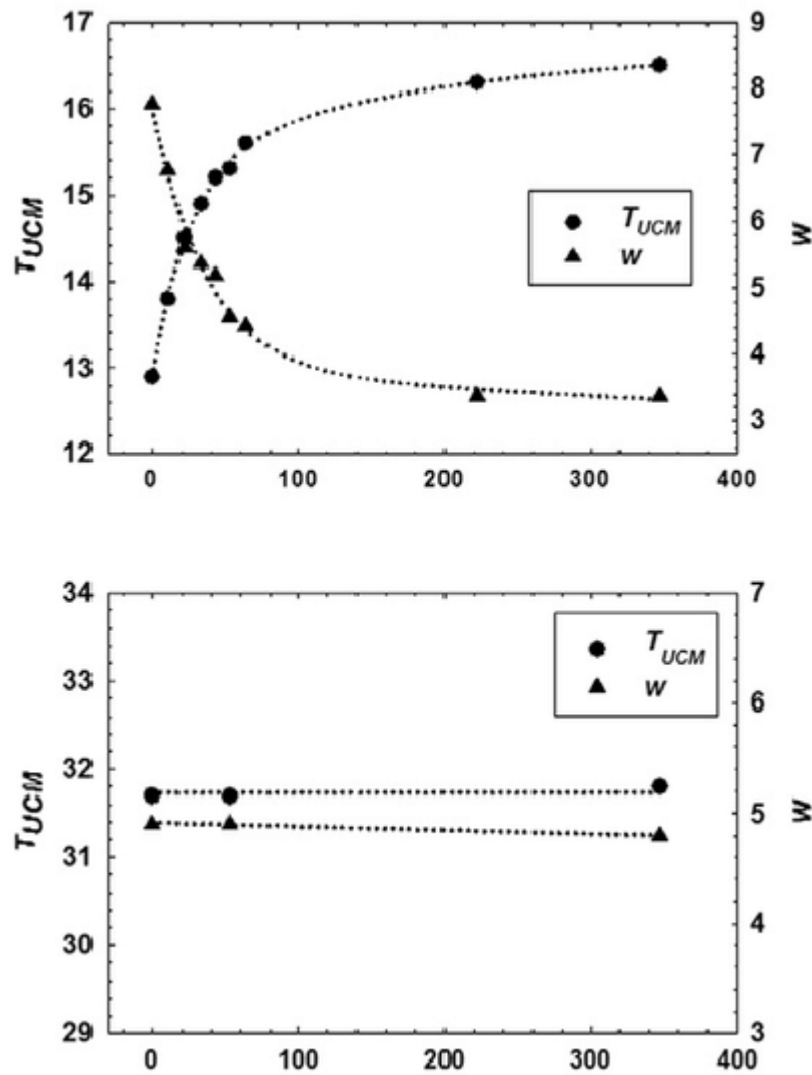


Рисунок 4. Взаимно инверсный характер изменения показателей T_{UCM} и w в период деградации [6]

Предлагаемый общий показатель $F(t)$ формируется по формуле геометрического усреднения:

$$F(t) = P_1(t)^{\alpha_1} \cdot P_2(t)^{\alpha_2} , \quad (1)$$

где частные критерии оптимизации $P_1(t)$ и $P_2(t)$ определяются как

$$P_1(t) = T_{UCM}(t); P_2(t) = w(t), \quad (2)$$

где t – время деградации;

α_1, α_2 – весовые коэффициенты:

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1. \quad (3)$$

Как видно из кривых, представленных на рисунке 3, справедливо следующее соотношение:

$$P_1(t) = C - P_2(t), \quad \text{где } C = \text{const.} \quad (4)$$

С учетом выражений (1) и (4) получим

$$F(t) = [C - P_2(t)]^{\alpha_1} \cdot P_2(t)^{\alpha_2}. \quad (5)$$

Исследуем $F(t)$ на экстремум по $P(t)$.

Имеем

$$\begin{aligned} \frac{dF(t)}{dP_2(t)} = & -\alpha_1 \cdot (C - P_2(t))^{\alpha_1-1} \cdot P_2(t)^{\alpha_2} + \\ & + \alpha_2 P_2(t)^{\alpha_2-1} \cdot (C - P_2(t))^{\alpha_1}. \end{aligned} \quad (6)$$

Следовательно, оптимальную величину $P_2(t)$ можно вычислить из уравнения:

$$\alpha_1 \cdot P_2(t) = \alpha_2 \cdot (C - P_2(t)) \quad (7)$$

или

$$P_2(t) = \alpha_2 C. \quad (8)$$

Покажем, что при решении (8) $F(t)$ в определенной точке $t = t_{opt}$ достигает максимума, при $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ имеем:

$$\frac{d^2F(t)}{dP_2(t)^2} = -0,5 \cdot \sqrt{\frac{P_2(t)}{C - P_2(t)}} + \sqrt{\frac{C - P_2(t)}{P_2(t)}}. \quad (9)$$

Можно показать, что при $P(t)^2 > \frac{C}{2}$ $\frac{d^2F(t)}{dP(t)^2}$ оказывается отрицательной величиной, следовательно, можно заключить, что при решении (8) $F(t)$ достигает максимума. Вычислим этот максимум.

С учетом выражений (5) и (8) получим

$$F(t)_{max} = (C - \alpha_2 C)^{\alpha_1} \cdot \alpha_2 C^{\alpha_2}.$$

При $\alpha_1 = \alpha_2$ имеем

$$F(t)_{max} = \frac{\sqrt{\frac{c}{2}} \cdot \sqrt{c}}{2} = \frac{c}{2\sqrt{2}}.$$

При этом давность появления загрязнения почвы можно определить практическим вычислением производной

$$\gamma = \frac{dF(t)}{dt}.$$

При $\gamma > 0$ можно заключить, что давность появления углеводородного загрязнения меньше, чем t_{opt} .

При $\gamma < 0$ следует заключить, что давность загрязнения больше, чем t_{opt} .

Выводы

1. Обосновано, что основные информативные параметры горба хроматограммы могут быть охарактеризованы единым многокритериальным показателем.

2. Показано, что предлагаемый единый показатель в определенных условиях может достигать экстремальной величины, что может быть интерпретировано в виде максимально возможной величины отношения сигнал/шум при оценке предлагаемого показателя.

3. Установлен порядок определения давности появления загрязнения почвы путем проведения практических вычислений.

Список используемых источников

1. Ахметзянова Л.Г., Савельев А.А., Селивановская С.Ю. Применение метода статистического анализа для определения безопасного содержания нефтепродуктов в серой лесной почве // Сибирский экологический журнал. 2012. № 6. С. 777-783.

2. Игнатъев Ю.А., Зайнулгабидинов Э.Р., Петров А.М. Изменение углеводородного состава нефтезагрязненной дерново-подзолистой почвы в стандартизированных условиях инкубации // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 15. С. 256-260.

3. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007. 204 с.

4. Емельянова Е.К., Алексеев А.Ю., Мокеева А.В., Тарасова М.В. Биорекультивация загрязненных нефтью объектов в тюменской области // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: биология, клиническая медицина. 2010. Т. 8. Вып. 4. С. 155-161.

5. Пирманова Ж.М., Омаров Е.А., Нарманова Р.А., Жунисов А.Т., Аппазов Н.О. Изучение состава нефти в загрязненных образцах почвы Южно-Тургайского прогиба // Электронный научный журнал «Современные проблемы науки и образования». 2015. № 1-1. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=19500> (дата обращения: 20.09.2019).

6. Soo-Kyung Jeon, Dongwook Kwon, Seunghak Lee, Identification of Weathered Multiple Products in Contaminated Soils by Characterizing Unresolved Complex Mixture Hump in Gas Chromatograph Data // Science of The Total Environment. 2017. Vol. 607-608. P. 42-52. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.251.

References

1. Akhmetzyanova L.G., Savel'ev A.A., Selivanovskaya S.Yu. Primenenie metoda statisticheskogo analiza dlya opredeleniya bezopasnogo sodержaniya nefteproduktov v seroi lesnoi pochve [Application of the Methods of Statistical Analysis to the Determination of Safe Content of Oil Products in Gray Forest Soil]. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal – Contemporary Problems of Ecology*, 2012, No. 6, pp. 777-783. [in Russian].

2. Ignat'ev Yu.A., Zainulgabidinov E.R., Petrov A.M. *Izmenenie uglevodorodnogo sostava neftezagryaznennoi dernovo-podzolistoi pochvy v standartizirovannykh usloviyakh inkubatsii* [Changes in Hydrocarbon Composition of Oil-Contaminated Sod-Podzolic Soil Under Standardized Incubation Conditions]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta – Herald of Kazan Technological University*, 2014, Vol. 17, No. 15, pp. 256-260. [in Russian].

3. Shapovalova E.N., Pirogov A.V. *Khromatograficheskie metody analiza* [Chromatographic Methods of Analysis]. Moscow, MGU im. M.V. Lomonosova Publ., 2007. 204 p. [in Russian].

4. Emel'yanova E.K., Alekseev A.Yu., Mokeeva A.V., Tarasova M.V. *Biorekul'tivatsiya zagryaznennykh nef'tyu ob'ektov v tyumenskoii oblasti* [Bioremediation of Oil Pollution Objects in the Tyumen Region]. *Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: biologiya, klinicheskaya meditsina – Bulletin of Novosibirsk State University. Series: Biology, Clinical Medicine*, 2010, Vol. 8, Issue 4, pp. 155-161. [in Russian].

5. Pirmanova Zh.M., Omarov E.A., Narmanova R.A., Zhunisov A.T., Appazov N.O. *Izuchenie sostava nef'ti v zagryaznennykh obraztsakh pochvy Yuzhno-Turgaiskogo progiba* [Study of the Oil Composition in Contaminated Soil Samples of Southern Turgai Bending]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal «Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya» – Digital Scientific Magazine «Modern Problems of Science and Education»*, 2015, No. 1-1. Available at: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=19500> (accessed 20.09.2019). [in Russian].

6. Soo-Kyung Jeon, Dongwook Kwon, Seunghak Lee, Identification of Weathered Multiple Products in Contaminated Soils by Characterizing Unresolved Complex Mixture Hump in Gas Chromatograph Data. *Science of The Total Environment*, 2017, Vol. 607-608, pp. 42-52. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.251.

Сведения об авторе

About the author

Мурсалов Немат Закир оглы, докторант Государственного института водных проблем, г. Баку, Азербайджанская Республика

Mursalov Nemat Z., Doctorant of State Institute of Water Problems, Baku, Republic of Azerbaijan

e-mail: Nematmursalov@mail.ru