

М. В. Катков,¹ А. І. Юрченко,² А. А. Буланова¹

¹Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, Україна

²Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (УКРНДІЕП), Харків, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ ОБ'ЄМНОЇ КОНФІГУРАЦІЇ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТОВИХ КОМПОНЕНТІВ ЛІНІЙНИМ ДЖЕРЕЛОМ ХЛОРООРґАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ

У роботі наведений спосіб, який дозволяє визначити об'ємну конфігурацію забруднення ґрунтових компонентів лінійним джерелом хлороорґанічних пестицидів понад їх гранично допустимі концентрації при обмеженій кількості даних натурних досліджень. Робота проведена на основі даних відбору та аналізу проб ґрунтових компонентів забруднених хлороорґанічними пестицидами і математичного аналізу концентрацій забруднення як функції відстані і глибини відбору досліджуваних проб від центру лінійного забруднення.

Ключові слова: територія великих складів, хлороорґанічні пестициди, лінійне джерело, забруднення, ґрунтові компоненти, об'ємна конфігурація, регресійна залежність

Актуальність проблеми

В Україні у результаті незадовільного зберігання хлороорґанічних пестицидів, в тому числі на великих складах, спостерігається забруднення великих територій хлороорґанічними пестицидами (ХОП). Концентрації їх значно перевищують гранично допустимі [1, 2]. Небезпечні наслідки забруднення ХОП компонентів природного середовища [3–5] визначили необхідність розробки методів відновлення і очищення ґрунтів. Будь-який з цих методів вимагає даних про об'ємну конфігурацію ґрунтових компонентів забруднених ХОП з перевищенням їх гранично допустимих концентрацій. Отримання таких відомостей на основі традиційних методів проведення екологічного моніторингу вимагає здійснення відбору та аналізу великої кількості проб ґрунтових компонентів. Ці роботи характеризуються великими затратами часу та матеріальних ресурсів. Тому розробка нового способу прискореного низько затратного відбору проб ґрунтових компонентів для визначення об'ємної конфігурації лінійного забруднення є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

На території України, за даними офіційних джерел, налічується 147 великих складів державного підпорядкування і 4976 дрібних сховищ, в яких зберігалось близько 21 тис. т непридатних пестицидів, в тому числі і хлороорґанічних [6–7]. Дані екологічного моніторингу ґрунтів на території колишніх складів зберігання хлороорґанічних пестицидів показали перевищення більш ніж у 100 разів їх гранично допустимі концентрації (ГДК). Необхідно відзначити, що ХОП не кумулюються у поверхневому шарі ґрунту (1,5–2 м), а можуть мігрувати на глибину понад 6 м [8].

Відомий стандартний спосіб відбору проб ґрунтових компонентів (ДСТУ ISO 10381-1: 2004), який регламентується для оцінки лінійного забруднення ґрунтів. Цей спосіб може застосовуватися в різних модифікаціях при оцінці лінійного забруднення ґрунтових компонентів біля великих колишніх складів зберігання ХОП. Відомий метод має декілька недоліків. По-перше, при його здійсненні визначається рівень забруднення тільки поверхневого шару ґрунту і не ставиться завдання визначення максимальної глибини забруднення ґрунтових компонентів ХОП до їх ГДК. По-друге, при його здійсненні не ставиться завдання відбору проб з метою визначення об'ємної конфігурації забруднення ґрунтових компонентів на територіях великих складів, що мають довжину в кілька десятків метрів. По-третє, в цьому способі відсутні рекомендації щодо відбору проб ґрунтових компонентів з глибини більше 2 м. По-четверте, використовується більша кількість точок відбору проб на поверхні ґрунтових компонентів ніж у глибину. Це зумовлює значне збільшення часу відбору та аналізу проб, а відповідно і зростання сумарної вартості моніторингу. Наприклад, на площі забруднення ґрунтових компонентів ХОП до їх ГДК, довжиною 190 м, шириною 100 м і глибиною 6 м, стандартна схема відбору проб під час дослідження забруднення від лінійного джерела забруднення вимагає декілька сотень відборів проб. За даними УКРНДІЕП час відбору однієї проби з глибини від 0,1 до 0,55 м близько 0,5 години; з глибини 0,55 до 2 м близько 1 години, понад 2 м – відбір буде проводитися за допомогою бурової установки (при 3 м до 7 год.), оскільки це пов'язано з дуже високою вартістю такі відбори проб проводяться вкрай рідко. Вартість аналізу одного зразка ґрунту на вміст хлороорґанічних пестицидів за допомогою газорідинної хроматографії складають за

розцінками 2017 ДУ «Держгрунтохорона», 466 грн, що робить практично неможливим здійснення екологічного моніторингу, визначення об'ємної конфігурації лінійного обмеженого забруднення ХОП на численних територіях великих складів, наприклад, станційних і прирейкових.

Метою роботи є розробка способу прискореного, низьковитратного відбору проб для визначення об'ємної конфігурації їх забруднення ХОП до досягнення ГДК лінійним обмеженим джерелом забруднення.

Виклад основного матеріалу

В основу запропонованого способу лягло твердження про те, що концентрація ХОП забруднюючих ґрунтових компоненти є функцією відстані і глибини від центру забруднення, що знаходиться на поверхні [9], тобто концентрація забруднюючої речовини апроксимується нелінійною (експоненційною) регресійною залежністю:

$$C = C_{\max} e^{\beta h + \alpha f(x,y)},$$

де:

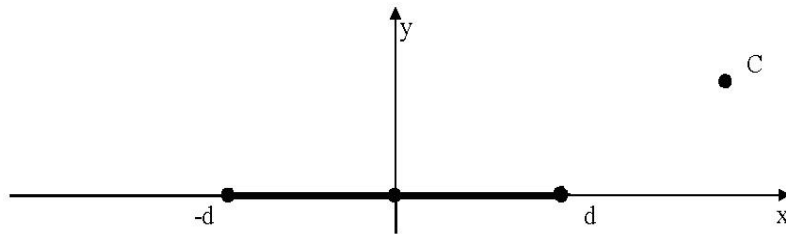


Рис 1. Координати поверхні забруднення, лінія забруднення, точка на поверхні забруднення

Водночас, фізично, - максимальна концентрація у поверхневому шарі ґрунту ($h = 0$) на складі ($y = 0, |x| \leq d$). Поза межами складу ($y \neq 0$), коли проекція на лінію складу точки на поверхні землі потрапляє всередину інтервалу $|x| \leq d$ (на склад), то концентрація ХОП пропорційна до e ($\alpha |y|$), де $|y|$ відстань на поверхні до складу. Якщо ж проекція точки не потрапляє в проміжок, $|x| \leq d$ (на склад), то концентрація експоненціально зменшується в залежності від відстані до меж складу.

Невідомі параметри C_{\max} , α і β знаходяться за рівнянням:

$$C_i = C_{\max} e^{\beta h_i + \alpha f(x_i, y_i)} \quad (1),$$

де:

- C_i – концентрація ХОП в i -тій точці проби, що відбирається ($i = 1, \dots, N$);
- X і Y – координати відбору проб;
- C_{\max} – максимальна концентрація забруднення ґрунтових компонентів, α і β – невідомі параметри забруднення;
- h_i – глибина відбору i -тої проби ($i = 1, \dots, N$);
- n кількість відібраних проб (≥ 3)

- C_{\max} – максимальна концентрація забруднення ґрунтових компонентів в центрі лінії забруднення, на поверхні, невідомий параметр моделі;
- x і y – координати на забрудненій поверхні ґрунтових компонентів, проведених із центра лінійного джерела забруднення;
- h_i – глибина забруднення;
- α і β – невідомі параметри моделі.

$$f(x,y) = \begin{cases} |y|, & |x| \leq d \\ \sqrt{(x+d)^2 + y^2}, & x > d \\ \sqrt{(x-d)^2 + y^2}, & x < -d \end{cases}$$

Це визначено на рис. 1, де: « x » і « y » – осі координат; « $-d - d$ » – лінія забруднення; « C » – точка на поверхні забруднення з концентрацією забруднюючої речовини C .

Кількість невідомих параметрів рівняння визначає кількість точок відбору проб, яких повинно бути більше трьох.

Відповідно до запропонованого способу використовується регресійна модель зміни концентрації забруднення як функції відстані та глибини від центру лінійного джерела забруднення. Визначається мала кількість точок відбору проб ґрунтових компонентів (теоретично більше трьох, практично 6–10) від 5 до 20 м від лінійного центру забруднення, що знаходяться на поверхні ґрунтових компонентів. Проби відбираються на глибини від 0,1 м до 1 м, після відбору проб проводиться їхній аналіз на вміст ХОП. Далі проводиться оцінка коефіцієнтів регресійної моделі (1) методом найменших квадратів, здійснюється математичний розрахунок концентрації ХОП у точках відбору проб за допомогою регресійної моделі (1). Далі проводиться перевірка якості регресії з допомогою коефіцієнта детермінації й визначається об'ємна конфігурація забруднення ґрунтових компонентів від лінійного обмеженого джерела забруднення.

Послідовність запропонованого способу реалізується наступними операціями:

приймається регресійна модель зміни концентрації забруднення як функції відстані й глибини від

центра лінійного джерела забруднення, потім відбирається 6–10 проб забруднених ґрунтових компонентів в обраних точках на відстані від 5 до 20 м від лінійного центра забруднення, що знаходиться на поверхні ґрунтових компонентів. Проби відбираються на глибині від 0,1 м до 1 м від поверхні і визначають концентрацію забруднення ХОП у відібраних пробах ґрунтових компонентів. Далі знаходяться невідомі параметри C_{\max} , α і β рівняння, яке описує характер об'ємної конфігурації забруднення ґрунтових компонентів:

$$C_i = C_{\max} e^{\beta h_i + \alpha f(x_i, y_i)},$$

де:

- C_i – концентрація ХОП в i – тої точки проби що відбирається ($i = 1, \dots, N$);
 - X і Y – координати відбору проб;
 - C_{\max} – максимальна концентрація забруднення ґрунтових компонентів, α і β – невідомі параметри забруднення;
 - h_i – глибина відбору i – тої проби ($i = 1, \dots$);
 - n кількість відібраних проб (≥ 3)
- Ця нелінійна залежність приводиться до лінійної за допомогою логарифмування

$$\ln C_i = \ln C_{\max} + \alpha f(x_i, y_i) + \beta h_i$$

і за допомогою методу найменших квадратів визначають значення C_{\max} , α і β . Потім здійснюється математичний розрахунок концентрації ХОП у точках з параметрами відстані й глибини відбору проб за допомогою певних значень C_{\max} , α і β . Проводиться перевірка якості регресії за допомогою коефіцієнта детермінації. Якщо коефіцієнт детермінації $R^2 \geq 0,8$, то вважається, що модель досить добре відображає експериментальні значення концентрацій. Розраховується відстань від центра забруднення, де концентрація за-

бруднення ХОП досягає гранично допустимого, використовуючи рівняння

$$\ln C_{\text{гдж}} = \ln C_{\max} + \alpha f(x_{\text{гдж}}, y_{\text{гдж}}) + \beta h_{\text{гдж}},$$

де:

- $x_{\text{гдж}}, y_{\text{гдж}}$ – координати точки від центра лінії забруднення, де концентрація ХОП ґрунтових компонентах досягає ГДК;
- $h_{\text{гдж}}$ – глибина, на якій концентрація ХОП у ґрунтових компонентах досягає ГДК.

Після логарифмування:

$$\ln \frac{C}{C_{\max}} = \beta h_{\text{гдж}} + \alpha f(x_{\text{гдж}}, y_{\text{гдж}}).$$

Звідки

$$h_{\text{гдж}} = -\frac{\alpha}{\beta} f(x_{\text{гдж}}, y_{\text{гдж}}) + \frac{1}{\beta} \ln \frac{C_{\text{гдж}}}{C_{\max}}.$$

Враховуючи, що перший доданок у правій частині < 0 , тоді:

$$h_{\text{гдж}} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{C_{\text{гдж}}}{C_{\max}} > 0,$$

для фіксованої глибини h^*

$$f(x_{\text{гдж}}, y_{\text{гдж}}) = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{C_{\text{гдж}}}{C_{\max}} - \frac{\alpha}{\beta} h^* = f^* > 0,$$

або,

$$\begin{cases} y = f^*, & \text{при } 0 \leq x \leq d \\ \sqrt{(x-d)^2 + y^2} = f^*, & \text{при } x > d \end{cases}$$

У зв'язку з повною симетрією завдання можна розглядати лише область $x, y \geq 0$, наведену на рис.2. Максимальне значення x^* (тобто значення, при якому $y = 0$) для нашої області (об'ємної конфігурації) на глибині h^* :

$$x^* = d + f^*$$

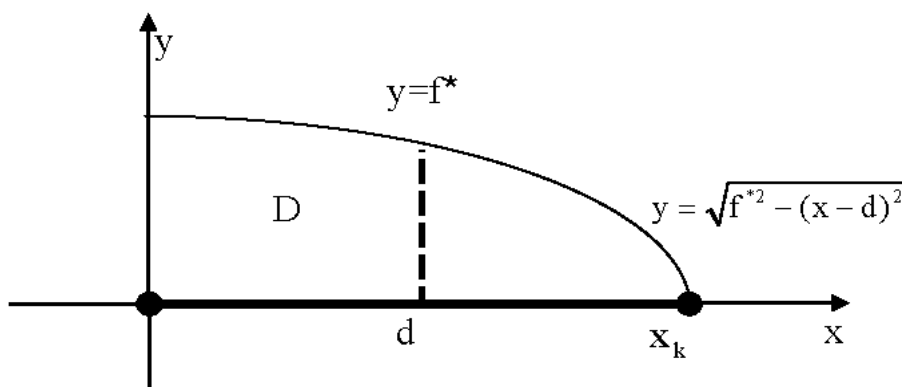


Рис. 2. Область $x, y \geq 0$, від центра лінії забруднення

Як приклад використання запропонованого способу наведені дані вмісту ХОП у пробах ґрунтових компонентів навколо пристанційного колишнього

складу їх зберігання в м. Хорол і координати відбору проб. (табл. 1).

Таблиця 1

Вміст хлорорганічних пестицидів в ґрунтах біля пристанційного колишнього складу їх зберігання в м. Хорол Полтавської області, (мкг/кг абсолютно сухого ґрунту)

№ проби	Відстань від центру лінії забруднення на осі x	Відстань від центру лінії забруднення на осі y	Глибина відбору проб, м	α -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	ДДЕ
1	7,5	5	0,2	1282316,7	446169,8	194140,0
2	0	15	0,2	1838381,1	112432,1	65229,4
3	5	17	0,2	93878,4	3366,9	7031,9
4	0	7,5	0,2	1387507,7	272928,1	522536,1
5	0	21	0,2	24338,7	23921,2	40059,4
6	12	61	0,2	317,9	18,3	152,0
7	12	61	0,55	80,3	7,9	22,3
8	19	52	0,2	5456,8	2364,7	766,2
ГДК				100	100	100

Склад розташований в районі вокзалу в м. Хорол, велика частина будівлі складу зруйнована, залишки пестицидів вивезено. За даними інвентаризації в цьому складі, останнім часом, містилося понад 100 тон пестицидів. Максимальний вміст пестицидів виявлено під підлогою по осі складу. Перевищення ГДК спостерігається у всіх зразках ґрунту від 20000 до 42000 разів, максимальне перевищення ГДК визначене в зразках відібраних у середині складу, під підлогою. Ситуація на території колишнього складу пестицидів у м. Хорол є критичною і вимагає негайного поліпшення. Розміри даного складу (довжина 30 м) і кількість пестицидів, що зберігалися, дозволяє вважати його джерелом лінійного забруднення. Представлені в табл.1 дані дозволили визначити об'ємну конфігурацію забруднення ґрунтових компонентів хлорорганічними пестицидами до досягнення їх ГДК на території колишнього складу та зберігання. Результати розрахунків ілюструються на рис 3 – 5, де показані максимальна глибина забруднення ґрунтових компонентів ХОП і межі об'ємної конфі-

гурації забруднення ґрунтових компонентів ХОП на різних глибинах.

Висновки і перспективи подальших досліджень

Наведений спосіб дозволяє визначати об'ємну конфігурацію забруднення ґрунтових компонентів хлорорганічними пестицидами до досягнення їх ГДК лінійним обмеженим джерелом забруднення при обмеженій кількості даних, значно прискорити час та знизити вартість цієї роботи. Він дозволить здійснювати в Україні екологічний моніторинг територій прилеглих до великих колишніх складів зберігання ХОП за короткий проміжок часу, при низьких матеріальних затратах і прискорити ремедіацію забруднених земель.

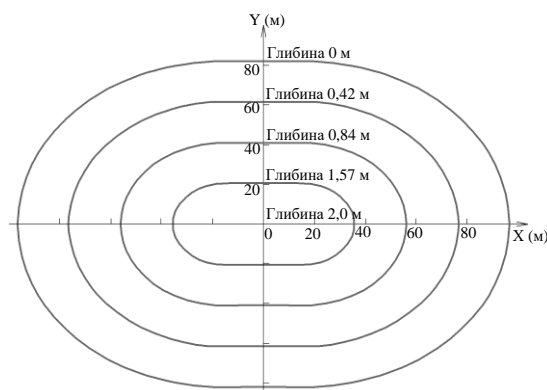


Рис. 3 Межі об'ємної конфігурації забруднення ґрунтових компонентів α -ГХЦГ на різних глибинах до досягнення ГДК

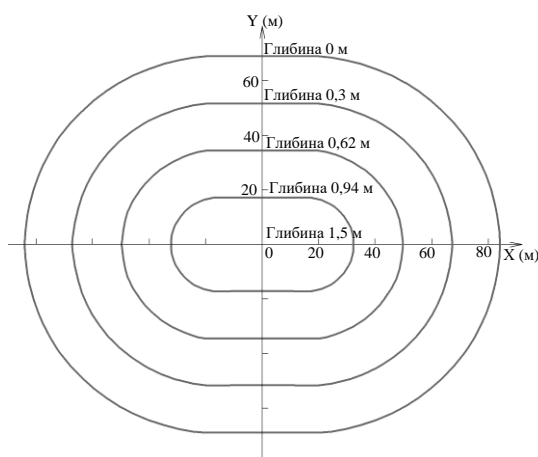


Рис.4 Межі об'ємної конфігурації забруднення ґрунтових компонентів γ -ГХЦГ на різних глибинах до досягнення ГДК.

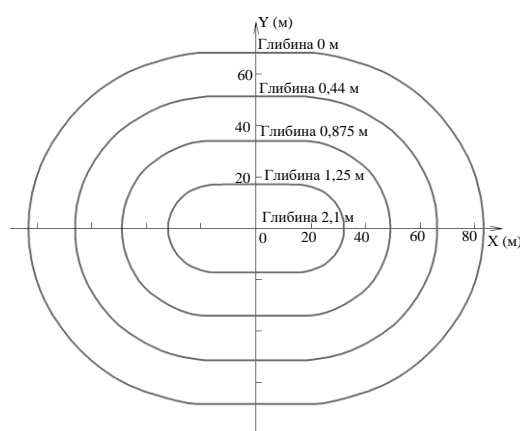


Рис 5. Межі об'ємної конфігурації забруднення ґрунтових компонентів ДДЕ на різних глибинах до досягнення ГДК

Література

- 1 Юрченко А. І. Забруднення об'єктів довкілля в районі колишніх місць складування непридатних до застосування пестицидів в Харківській області [Текст] / А.І. Юрченко, Г.М. Величко та інші // Зб.наук.стат Х міжнародн. наук.-практ. конф. «Екологічна безпека:проблеми і шляхи вирішення», вересень, 2014, м. Харків. Харків, 2014, С. 200–210.
2. Іванків, М. Я. Особливості міграції та акумуляції хлороорганічних пестицидів у системі «ґрунт - рослина» в умовах західного лісостепу України [Текст]: дис. канд. с - г наук, спец 03.00.16 – Екологія/ М. Я. Іванків. Львів. – 2016. – 168 с.
3. Курдюков, В.В. Последствие пестицидов на растительные и животные организмы. [Текст] / В.В. Курдюков – М.: Колос, 1982. –128 с.
4. Iwata, H., Tanabe, S., Ueda, K., Tatsukawa, R. (1995) Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soil from the Lake Baikal Region, Russia. *Environ. Sci. Technol.* 29, 792-801.
5. Корнет, В.А. Проблема непридатних і заборонених пестицидів на Україні та їх вплив на здоров'я населення. [Текст] / В.А. Корнет, В.В. Підліснюк // «Екологічна безпека» – 2010. – т.2. – № 10. – С. 43 – 45.
6. Звіт про результати досліджень ґрунту та води в зоні впливу складів з непридатними пестицидами в басейнах рік Сан та Західний Буг [Текст] / Олег Ягоцький, Алла Войціховська, Тетяна Бондарчук, Оксана Довган; За ред. Алли

Войціховської. – Львів : ТзОВ «Компанія «Манускрипт», 2009. – 192 с.

7. Петрук, В. Г. Нормування антропогенного навантаження на навколишнє середовище. Частина 1. Нормування інгредієнтного забруднення: навчальний посібник [Текст] / В. Г. Петрук, І. В. Васильківський, В. А. Іщенко, Р. В. Петрук, П. М. Турчик. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – 253 с.
8. Юрченко, А. І. Моніторинг забруднення довкілля в районі розташування об'єктів підвищеної екологічної небезпеки в Харківській області. [Текст] / А.І. Юрченко, В.І. Асін, Г.М. Величко та інші // В кн.: Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения.: сборник трудов XXII Международной научно-практической конференции. Харьков, июнь 2014 г. В 2 т. Т.1./ ГП «УкрНПЦ «Енергосталь» – Х.: 2014. – С. 167 – 178.
9. Катков, М. В. « Апроксимация уровня загрязнения почв вокруг бывших складов непригодных к использованию пестицидов в Харьковской области» [Текст] / М.В. Катков, Ю.И. Тимошенко, А.И. Юрченко // Научно-производственный журнал «Экология и промышленность». – 2016. – № 4. С. 38–45)

References

- 1 Yurchenko, A.I., Velichko, G. M. and others. (2014) Pollution of environmental objects in the area of former places of storage of unsuitable pesticides in the Kharkiv region. *Zb.na.Stat X*

- international. sci. pract. conf. "Environmental safety: problems and solutions", September, 2014, Kharkiv. Kharkiv, 200–210.
2. Ivanankov, M. Ya. (2016) Peculiarities of migration and accumulation of organochlorine pesticides in the soil-plant system in the conditions of the western forest-steppe of Ukraine: diss. Cand. s - sciences, special 03.00.16 - Ecology. Lviv, 168.
3. Kurdyukov, V.V. (1982) Consequences of pesticides on plant and animal organisms. -М.: Kolos, 128.
4. Iwata, H., Tanabe, S., Ueda, K., Tatsukawa, R. (1995) Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soil from the Lake Baikal Region, Russia. *Environ. Sci. Technol*, 29, 792-801.
5. Koret, V.A., Pidlisniuk, V.V. (2010) The problem of unsuitable and forbidden pesticides in Ukraine and their impact on the health of the population. "Environmental safety", 2., 10, 43 - 45
7. Petruk, V.G., Vasylykivsky, I.V., Ishchenko, V. A., Petruk, R. V., Turchyk, P. M. (2013) Rationing anthropogenic loading on the environment. Part 1. Rationing of ingredient pollution: textbook. Vinnitsa: VNTU, 253.
8. Yurchenko, A.I., Asin, V.I., Velichko, G. M. and others. (2014) Monitoring of environmental pollution in the area of the location of objects of high ecological hazard in the Kharkiv region. In book: *Innovative ways of solving actual problems of basic industries, ecology, energy and resource saving: a collection of papers of the XXII International Scientific and Practical Conference. Kharkiv, June 2014. In 2 tons. Vol.1. / SE "UkrNTTs Energostal"* – Kh., 178.
9. Katkov, M. V., Timoschenko, Yu. I., Yurchenko, A. I. (2016) "Approximation of the level of soil contamination around former

warehouses of unsuitable pesticides in Kharkov areas ". *Scientific and Production Journal "Ecology and Industry"*, 4, 38–45.

Рецензент: доктор технічних наук, професор Ф.В. Стольберг, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

Автор: КАТКОВ Михайло Васильович
кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри інженерної екології міст
Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова
E-mail - mvkatkov@gmail.com

Автор: ЮРЧЕНКО Анатолій Іванович
завідувач лабораторії природоохоронних заходів в агропромисловому та паливно-енергетичному комплексах
Науково-дослідна установа "Український науково-дослідний інститут екологічних проблем" Мінприроди України
E-mail - urchenko.niiep@gmail.com

Автор: БУЛАНОВА Анастасія Андріївна
студентка
Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова
E-mail - bulanovanastasiya@gmail.com

ACCELERATED, LOW-COST DETERMINATION OF THE VOLUME CONFIGURATION OF CONTAMINATION OF SOIL COMPONENTS BY A LINEAR SOURCE OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES

M. Katkov, A. Yurchenko, A. Bulanova

O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

The paper presents a process that allows determining the volumetric configuration of contamination of soil components with a linear source of organochlorine pesticides to their maximum allowable concentrations with a limited amount of field research data. The work was carried out on the basis of the data of sampling and analysis of samples of soil components polluted with organochlorine pesticides and a mathematical analysis of pollution concentrations as a function of the distance and depth of sampling of the samples studied from the center of linear pollution. The paper points out the shortcomings of the standard method for determining soil contamination, the main of which is a greater number of sampling points on the surface of soil components and in depth, which leads to a significant increase in the time of sampling and analysis of samples and an increase in the total cost of monitoring. The basis of the process proposed in the work was the assertion that the concentration of organochlorine pesticides contaminating soil components is a function of distance and depth from the center of pollution, that is, the concentration of pollutant is approximated by non-linear (exponential) regression dependence. The paper presents the sequence of operations of the proposed process: recognition of the regression model of changes in the concentration of pollutants; selection and analysis of a small number of samples of soil components; finding unknown parameters of the adopted regression equation; mathematical calculation of the concentration of organochlorine pesticides in soil components; check the quality of the regression using the coefficient of determination; calculation of the volume configuration of pollution. The paper presents the configurations of contamination of soil components with organochlorine pesticides, up to their maximum permissible concentrations, on the territory of a large warehouse of their former storage, which were obtained with a limited amount of data.

Keywords: territory of large warehouses, organochlorine pesticides, linear source, pollution, soil components, volumetric configuration, regression dependent.