

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 ТОЧКОВИМ ДЖЕРЕЛОМ ХЛОРООРґАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ

У роботі наводиться послідовність процесу значного зменшення кількості відбору та аналізу проб ґрунтових компонентів, забруднених хлорорґанічними пестицидами, на основі експоненційної залежності між їх концентрацією, глибиною проникнення в ґрунт і відстанню від центру (точки) забруднення, подальший математичний аналіз даних концентрації і розрахунок об'ємної конфігурації ґрунтових компонентів забруднених хлорорґанічними пестицидами до їх гранично допустимої концентрації.

Ключові слова: малий склад, хлорорґанічні пестициди, точкове джерело, забруднення, ґрунтові компоненти проби, експоненціальна залежність, детермінація, об'ємна конфігурація.

Актуальність проблеми

В Україні стає актуальною проблема ремедіації ґрунтів на площах прилеглих до колишніх складів зберігання хлорорґанічних пестицидів (ХОП). Вона підтверджується даними екологічного моніторингу, які показали багаторазове перевищення гранично допустимої концентрації (ГДК) ХОП в цих ґрунтах [1,2]. Наявність на території України великої кількості (більше 5000 [1]) таких площ дозволяє вважати дану проблему національною. Необхідність її вирішення встановлені Конституцією України та Земельним Кодексом України, в яких передбачені необхідність рекультивативної і правила використання пошкоджених земель, а також правова відповідальність за заподіяння шкоди земельному фонду.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Тривала, не менше 50 років, стійкість ХОП до катаболізму в природному середовищі, їх міграція з інфільтраціями атмосферних опадів в ґрунт і підземні води, надходження і накопичення в трофічному ланцюгу біоти [3 - 5] вимагають якнайшвидших заходів, що дозволяють виключити ці види забруднення [6]. Всі розробки технологій ремедіації ґрунтів [7–13] не містять інформацію про методи які дозволяють визначати об'ємну конфігурацію забруднення ґрунтових компонентів ХОП до їх ГДК, хоча очевидно, що вони повинні розроблятися саме на цих даних. Стандартний відбір проб екологічного моніторингу забруднених ґрунтових компонентів (ДСТУ ISO 10381-1:2004) проводиться в основному в ґрунтах, до глибини 2-2,5 м, хоча встановлено проникнення в ХОП ґрунт на глибину

до 6 м і більше [14]. Цей процес можна використовувати для визначення об'ємної конфігурації забруднення, але, наприклад, на зафіксованій типовій круговій площі забруднення радіусом 109 м [15] і глибиною забруднення більш 6м потрібно відібрати і провести аналіз кілька сотень проб.

Час відбору однієї проби залежить від глибини й методу відбору, згідно з даними УкрНДІЕП час відбору проб з глибин від 0,1 до 0,55 м приблизно 0,5 годин; з глибин 0,55 до 2м приблизно 1 година; понад 2 м - відбір проводиться з допомогою бурової установки, від 3 до 7 годин, але, оскільки це пов'язано з дуже високою вартістю, такий відбір проб проводиться вкрай рідко. Вартість аналізу однієї проби ґрунту на вміст хлорорґанічних пестицидів з допомогою газорідинної хроматографії становить, за розцінками 2017 року ДУ «Держґрунтоохорона», 466грн.), що робить процес здійснення такого необхідного Україні екологічного моніторингу для визначення об'ємної конфігурації точкового забруднення ХОП понад 5000 територій, та на яких були розташовані сховища пестицидів, дуже дорогим і тривалим та практично неможливим.

Метою роботи є розробка методу прискореного низько затратного відбору проб ґрунтових компонентів для визначення об'ємної конфігурації їхнього забруднення ХОП до ГДК точковим джерелом забруднення з метою значного зниження (у кілька десятків разів) часу відбору та аналізу проб і вартості цих операцій

Виклад основного матеріалу

Здійснити це завдання дослідження дозволило використання перевіреного затвердження. про те, що концентрація забруднення є функцією відстані і глибини від точкового центру забруднення, який знаходиться на поверхні ґрунтових компонентів [13]. Це положення виражається рівнянням:

$$C_i = C_{\max} g^{\beta h_i + \alpha r_i} \quad (1)$$

де:

- C_{\max} - (максимальна концентрація забруднення ґрунтових компонентів центра в центрі забруднення, на поверхні), α и β - невідомі параметри забруднення;

- C_i концентрація ХОП в i - тій точці відбору проби ($i = 1, \dots, N$);

r_i - відстані i - тій точки відбору проб від центру забруднення ($i = 1, \dots, N$);

h_i - глибина відбору i - тій проби ($i = 1, \dots$);

- n кількість відібраних проб (≥ 3).

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

Це рівняння вказує на те, що конфігурація обсягу забруднення ґрунтових компонентів є конус з віссю перпендикулярною до поверхні ґрунтових компонентів і проходить через точку забруднення, що знаходиться на поверхні.

Це визначено на Рис. 1., де: - $r_{\max \text{ ГДК}}$ - гранична відстань (радіус) забруднення, де концентрація ХОП дорівнює ГДК; - $h_{\max \text{ гдк}}$ - гранична відстань (глибина) забруднення, де концентрація ХОП дорівнює ГДК.

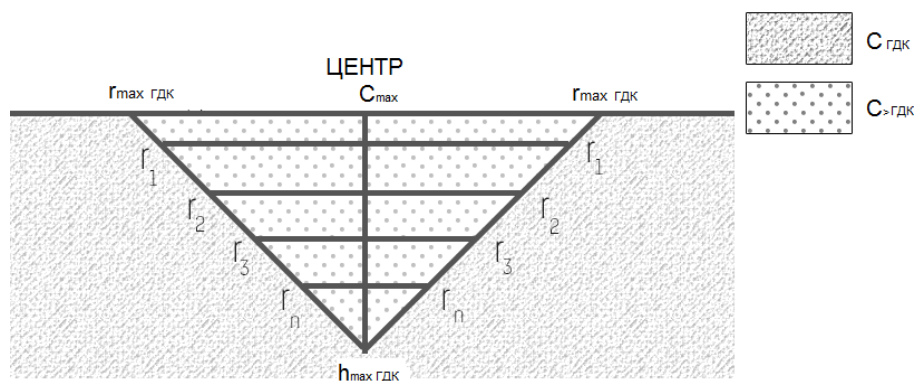


Рис. 1. Об'ємна конфігурація забруднення ґрунтових компонентів ХОП до їх ГДК на площі прилеглої до колишнього складу їх зберігання

Практична робота починається з відбору 4 - 10 проб забруднених ґрунтових компонентів в обраних точках на відстані від 5 до 20 м від точкового центра забруднення, що знаходиться на поверхні ґрунтових компонентів, проби відбираються довільно на глибині від 0,1 м до 1 м від поверхні.

Потім визначається концентрація забруднення ХОП у відібраних пробах ґрунтових компонентів. Визначаються невідомі параметри рівняння що описує характер об'ємної конфігурації забруднення ґрунтових компонентів C_{\max} , α , β , прийнятого на основі утвердження того, що концентрація ХОП у відібраних пробах C_i ($i = 1, \dots, n$) зменшується залежно від збільшення відстані точки відбору проб від центра забруднення й збільшення глибини відбору проб, тобто це положення описується експоненціальною функцією

$$C_i = C_{\max} g^{\beta h_i + \alpha r_i}, \quad (i = 1, \dots, n), \quad (2)$$

де:

- C_{\max} (максимальна концентрація забруднення ґрунтових компонентів забруднення, на поверхні) α и β - невідомі параметри забруднення.

Ця нелінійна залежність приводиться до лінійної за допомогою логарифмування

$$\ln C_i = \ln C_{\max} + \alpha r_i + \beta h_i, \quad (i = 1, \dots, n) \quad (3)$$

і за допомогою найменших квадратів визначають значення C_{\max} , α и β .

Здійснюється математичний розрахунок концентрації ХОП у точках з параметрами відстані й глибини відбору проб за допомогою знайдених значень C_{\max} , α и β .

Проводиться перевірка якості апромаксійної 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, у якому концентрація забруднення ХОП досягає гранично допустимого, тобто параметри конфігурації забруднення ґрунтових компонентів, в обсязі яких використовується рівняння

$$\ln C_{\text{ГДК}} = \ln C_{\text{max}} + \alpha r_{\text{ГДК}} + \beta h_{\text{ГДК}}, \quad (4)$$

де:

- $r_{\text{ГДК}}$ - відстань від осі центра складу, на якому концентрація ХОП у ґрунтових компонентах досягає ГДК;

- $h_{\text{ГДК}}$ - глибина відбору проб на якій концентрація ХОП у ґрунтових компонентах досягає ГДК. Максимальні параметри конуса забруднення (рис.1) визначаються за формулами:

$$r_{\text{max ГДК}} = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{C_{\text{ГДК}}}{C_{\text{max}}} \quad (5)$$

$$h_{\text{max ГДК}} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{C_{\text{ГДК}}}{C} \quad (6)$$

На основі отриманих значень $r_{\text{ГДК}}$ і $h_{\text{ГДК}}$ визначається обсяг забруднення ґрунтових компонентів.

Як приклад практичного здійснення пропонувані методики в таблиці 1 наведені

дані дослідження об'ємної конфігурації забруднення ґрунтових компонентів ДДТ, його метаболітами ізомерами ГХЦГ до їх ГДК, на територіях колишніх складів пестицидів в Харківській області.

Таблиця 1

Дані дослідження об'ємної конфігурації забруднення ґрунтових компонентів ДДТ, його метаболітами і ізомерами ГХЦГ до їх ГДК, на територіях колишніх складів пестицидів в Харківській області

Село	Показник	Найменування речовини, концентрація, мкг/кг					
		ДДТ	ДДД	ДДЭ	α -ГХЦГ	β -ГХЦГ	γ -ГХЦГ
Сподобівка, Шевченківського району	Кількість точок відбору проб*	4	4	4	4	4	4
	Коеф. детермінації	0,940	0,909	0,898	0,993	0,852	0,995
	Мах.радіус конуса забруднення, м	23,59	21,37	19,47	17,48	26,19	13,14
	Мах.глибина конуса забруднення, м	1,32	2,23	1,35	0,23	0,51	0,37
	Об'єм конуса забруднення, м ³	769	1077	536	74	363	67
Добропілля, Валківського району	Кількість точок відбору проб*	5	5	5	6	6	6
	Коеф. детермінації	0,800	0,944	0,840	0,995	0,981	0,982
	Мах.радіус конуса забруднення, м	30,98	22,77	30,71	17,72	30,45	16,88
	Мах.глибина конуса забруднення, м	3,77	6,72	2,08	0,24	1,79	0,10
	Об'єм конуса забруднення, м ³	3790	3648	2054	79	1738	30
Мельникове, Валківського району	Кількість точок відбору проб*	4	4	4	5	5	5
	Коеф. детермінації	0,912	0,977	0,994	0,998	0,904	0,951
	Мах.радіус конуса забруднення, м	47,30	28,28	32,62	21,81	21,12	13,59
	Мах.глибина конуса забруднення, м	0,63	0,75	0,62	0,36	0,51	0,09
	Об'єм конуса забруднення, м ³	1476	627	694	177	238	18

*- глибина відбору проб від 0,1 м до 0,55 м, відстань від центру забруднення від 5 м до 15 м.

Висновки і перспективи подальших розвідок

Представлена методика дозволить визначити об'ємну конфігурацію ґрунтових компонентів забруднених точковим джерелом ХОП до ГДК і істотно скоротити кількість вихідних проб, а значить час і матеріальні витрати на їхній відбір та аналіз. Ця методика дозволить робить процес здійснення такого необхідного Україні екологічного моніторингу для визначення об'ємної конфігурації точкового забруднення ХОП понад 5000 територій прилеглих до колишніх складів зберігання ХОП в короткий проміжок часу і приступити до ремедіації забруднених земель.

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. - 168с
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. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2001). Stockholm, Sweden, 179.
7. Lajoie, G., Layton, A.C., Sayler, G.S. (1997) Bioremediation process design utilizing in situ soil washing. Pat. 5618728 (USA). Priority 6.03.1995. Published 8.04.1997.
8. Rulkens, W.H., Tichy, R., Grotenhuis, J.T.C. (1998) Remediation of polluted soil, and sediment: perspectives and failures. *Wat. Sci. Tech.*, 37, 8, 27–35.
9. Paulson, D. Jr. (1998) Pesticide Remediation in Soil and Water. Eds. Kearney P., Roberts T. Willey, New York, 21—33.
10. Gan, J.Y., Koskinen, W.C. (1998) Pesticide Remediation in Soil and Water. Eds. Kearney P.C., Roberts T.R. Wiley, Chichester, 59—84.
11. Іутинська, Г.О. Біоремедіація ґрунтів, забруднених пестицидами [Текст] / Г.О. Іутинська, В.Й. Лоханська, А.А. Піндрус, Н.А. Ямборко // I-й Всеукраїнський з'їзд екологів: міжнар. наук.-техн. конф., 4–7 жовтня 2006 р.: тези допов. – Вінниця, 2006. – С. 134.
12. Ранжированный перечень наилучших доступных технологий по очистке загрязненных территорий и

ликвидации накопленного экологического ущерба: [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://studfiles.net/preview/3912843/>

13. Янкевич, М.И. Биоремедіація почв: вчера, сегодня, завтра. [Текст] / М.И. Янкевич, В.В. Хадеева, В.П. Мурыгина // Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера» 2015.- 7 №2, с.199 – 207.

14. 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 «УкрНТЦ «Энергосталь» - Х.: 2014. - с.167 – 178.

15. Катков, М. В. Апроксимация уровня загрязнения почв вокруг бывших складов непригодных к использованию пестицидов в Харьковской области [Текст] / М.В. Катков, Ю.И. Тимоценко, 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, 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. -M.: 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. Kornet, 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.
6. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2001). Stockholm, Sweden, 179.
7. Lajoie, G., Layton, A.C., Sayler, G.S. (1997) Bioremediation process design utilizing in situ soil washing. Pat. 5618728 (USA). Priority 6.03.1995. Published 8.04.1997.
8. Rulkens, W.H., Tichy, R., Grotenhuis, J.T.C. (1998) Remediation of polluted soil, and sediment: perspectives and failures. *Wat. Sci. Tech.*, 37, 8, 27–35.
9. Paulson, D. Jr. (1998) Pesticide Remediation in Soil and Water. Eds. Kearney P., Roberts T. Willey, New York, 21—33.
10. Gan, J.Y., Koskinen, W.C. (1998) Pesticide Remediation in Soil and Water. Eds. Kearney P.C., Roberts T.R. Wiley, Chichester, 59—84.
11. Iutinskaya, G.O., Lohanska, V.Y., Pindrus, A.A., Yamborko, N.A. (2006) Bioremediation of Soil Contaminated with Pesticides. *Ist All-Ukrainian Congress of Ecologists: Intern. Sci.-Tech. Conf., October 4-7, 2006: Theses of Papers.* Vinnytsya, 134.

12. Ranked list of the best available technologies for cleaning contaminated areas and eliminating accumulated environmental damage (n.d.) Retrieved from: <https://studfiles.net/preview/3912843/>

13. Yankevich, M.I., Khadeeva, V.V., Murygina, V.P. (2015) Soil bioremediation: yesterday, today, tomorrow. *Interdisciplinary scientific and applied journal "Biosphere"*, 7, 2, 199 - 207.

14. 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 the book: Innovative ways of solving actual problems of the basic industries, ecology, energy and resource saving: a collection of works of the XXII International Scientific and Practical Conference. Kharkiv, June 2014 In 2 t. T.I. / State Enterprise "UkrSNC" Energostal "- Kh.*,178.

15. Katkov, M. B., Timoschenko, Yu. I., Yurchenko, A. I. (2016) Approximation of the level of soil pollution around former depots of unsuitable pesticides use in the Kharkiv region. *Scientific and Production Magazine "Ecology and Industry"*, 4, 38-45.

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 агропромислового та паливно-енергетичному комплексах
Науково-дослідна установа "Український науково-дослідний інститут екологічних проблем"
Мінприроди України
E-mail - urchenko.niiepr@gmail.com

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

Рецензент: доктор технічних наук, професор А. П. Полив'ячук, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

ACCELERATED, LOW-COST DETERMINATION OF THE VOLUMETRIC CONFIGURATION OF CONTAMINATION OF SOIL COMPONENTS BY THE POINT SOURCE OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES

M. Katkov, A. Yurchenko, A. Bulanova

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

The paper shows the relevance of solving in Ukraine the problems of polluted lands with organochlorine pesticides and the need for data on the volumetric configuration of soil components polluted with organochlorine pesticides above their maximum permissible concentrations, indicates a significant duration and high cost of environmental monitoring of these lands, carried out by traditional methods. reduce the amount of sampling and analysis of samples of soil components for polluted organochlorine pesticides in the territories adjacent to the former warehouses of their storage. The process is based on an exponential relationship between the concentration of pollutants, the depth of their penetration into the soil and the sampling distance from the center (point) of pollution, further mathematical analysis of these concentrations of pollution and the calculation of the volumetric configuration of soil components polluted with organochlorine pesticides to their maximum allowable concentrations. The stages of the process are proposed to be implemented in the following sequence: from four to ten samples of contaminated soil components are selected at random points, at a depth of up to one meter; in the samples taken, the concentration of organochlorine pesticides is determined; calculate the unknown parameters of the regression equation describing the nature of the volume concentration of contamination of soil components; using the found values of the unknown parameters of the regression equation, a mathematical calculation of the concentration of organochlorine pesticides at points with the distance and sampling depth parameters is carried out; using the coefficient of determination, the quality of the adopted regression is checked; parameters and volume of soil components polluted with organochlorine pesticides over their maximum permissible concentrations are calculated.

Keywords: warehouse, chlorine-organic pesticides, zabrudnennya, probi, exponential regression of deposits, determinism, volume of concentration