

УДК 631

**О НЕОБХОДИМОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАТИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА В ЭКСПРЕСС-РЕЖИМЕ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ УГОДИЙ МЕТОДОМ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

**ABOUT NEED OF STATISTICAL MODELS FOR ENVIRONMENTAL MONITORING
OF AGRICULTURAL LANDS IN THE EXPRESS MODE USING NUCLEAR MAGNETIC
SPECTROSCOPY**

**Давыдова Т.И.¹, Давыдов В.В.^{1*}, Глинушкин А.П.²,
Андреев С.Н.³, Рудь В.Ю.², научные сотрудники**

Davydova T.I., Davydov V.V., Glinushkin A.P., Andreev S.N., Rud` V.Y., Researchers

¹Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Россия

St. Petersburg Polytechnic University named after Peter the Great, Russia

²Всероссийский научно исследовательский институт фитопатологии, Россия

All Russian Research Institute of Phytopathology, Russia

³Институт общей физики А.М.Прохорова, Россия

Institute of General Physics named after A.M. Prokhorov, Russia

*E-mail: davydov_vadim66@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрен метод контроля в экспресс – режиме состояния различных конденсированных сред, используемых в сельском хозяйстве на основе явления ядерного магнитного резонанса. Показаны его преимущества по сравнению с другими методами. Обоснована необходимость для получения с его помощью достоверных результатов исследований использование модифицированных статистических моделей обработки и сравнения данных, разработанных под методику контроля состояния среды в экспресс – режиме.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Мониторинг, спектроскопия, экология, статистические модели.

С каждым годом, как по объективным, так и по субъективным причинам увеличивается технологическая нагрузка на окружающую среду [1, 2]. Развитие промышленности, интенсификация сельского хозяйства (применение новых химических удобрений и гербицидов для борьбы с вредителями) способствует появлению все новых факторов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, особенно в районах интенсивного земледелия [3, 4]. Данную ситуацию значительно усугубляет загрязнение водной среды, так как она используется как для полива различных культур, так и для технологических целей. Про возможные сильные загрязнения, которые выпадают в виде осадков, вести обсуждения бесполезно, так как данные случаи в настоящее время достаточно редки, а незначительные выбросы почти неконтролируемы.

В сложившейся ситуации резко возрастает роль постоянного экологического мониторинга территории. Если для мониторинга водной поверхности крупных озер, рек и водоемов (морские объекты не рассматриваемым) разработано большое число методов, включая воздушные. То для контроля состояния сельскохозяйственных угодий, а также различных небольших водоемов и рек, которые используются в различных целях, как показали исследования наиболее эффективным является забор проб в «ручную». И последующий их анализ в передвижных лабораториях – экологический экспресс – контроль.

Но очень часто пробы приходится брать на участках сельхоз угодий, к которым затруднен непосредственный подъезд транспортного средства. Кроме того, в передвижной лаборатории, кроме особых машин МЧС и спецслужб, значительно

ограничены возможности анализа взятых проб (большую часть образцов приходится отправлять на дополнительные исследования в стационарные лаборатории). Причем часто в стационарные лаборатории поступают на исследования пробы, в которых в последствии не выявляются вещества или их соединения, представляющие опасность для сельскохозяйственных культур и в последующем для человека. Это приводит к значительным затратам, как по времени, так и по ресурсам. Исследования в стационарных лабораториях с использованием приборов высокого разрешения (например, спектрометров) стоят достаточно дорого. Необходимо также отметить, что число проб по ручному забору ограничено различными факторами. Данное обстоятельство значительно снижает также эффективность использования передвижной лаборатории, так в неё часто доставляют пробы, в которых не содержатся загрязнения. И тратится время и средства на их анализ. А самое главное может быть упущено время для своевременного выявления загрязнения и принятию соответствующих мер.

В сложившейся ситуации проблему мог бы решить эффективный метод экспресс – контроля на месте взятия пробы, который позволял бы установить в исследуемой среде наличие отклонения от стандартного состояния. Одним из вариантов может быть представленный в [4-6] переносной ядерно-магнитный спектрометр. Но при проведении с его помощью экологического мониторинга в экспресс – режиме возникает ряд сложностей, одну из которых можно решить, используя статистические модели.

Особенности экологического мониторинга в экспресс – режиме методом ядерной магнитной спектроскопии. В отличие от исследований конденсированных сред на спектрометрах высокого разрешения проводимых в стационарных лабораториях в полевых условиях измерения проводятся в слабых магнитных полях в условиях ограниченных возможностей по энергопотреблению используемой аппаратуры. Поэтому для проведения данных исследований в экспресс- режиме малогабаритным ядерно – магнитным спектрометром была разработана новая методика, основанная на измерении констант релаксации (времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации) конденсированной среды. Принцип работы и конструкция малогабаритного ядерно – магнитного спектрометра рассмотрены в [5, 6]. В этих работах [5, 6] также обосновано с конкретными примерами, необходимость одновременного измерения двух констант релаксации для получения достоверного результата в ходе исследований.

Так регистрация сигнала ядерного магнитного резонанса (ЯМР) происходит в слабом поле, то его форма отличается от сигналов, получаемых в стационарных спектрометрах. Кроме того, так как используется малогабаритная конструкция магнитной системы (вес не превышает 2.4 кг, чтобы её можно было перемещать), то расстояние между полюсами в ней менее 14 мм, что ограничивает объем исследуемой среды. В данной ситуации для получения сигнала используют модуляционную методику. На рис. 1 представлен регистрируемый сигнал ЯМР от воды с примесями.

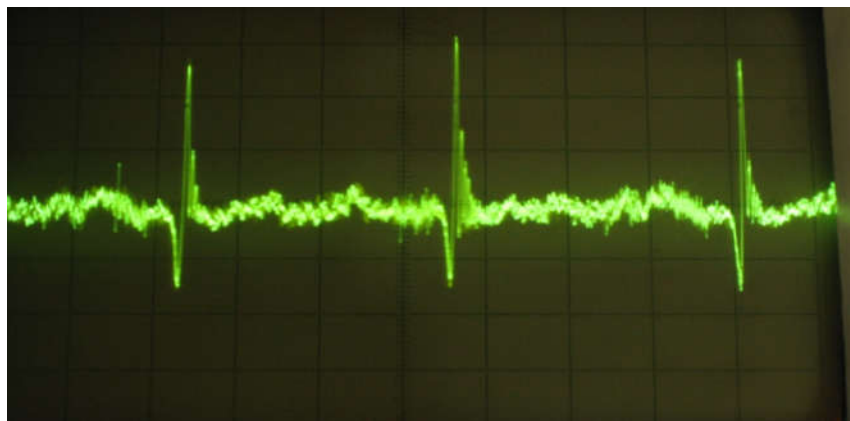


Рисунок 1 – Регистрируемый сигнал ЯМР

Более подробно на рис. 2 представлена форма данного сигнала (зависимость напряжения U_s от времени t).

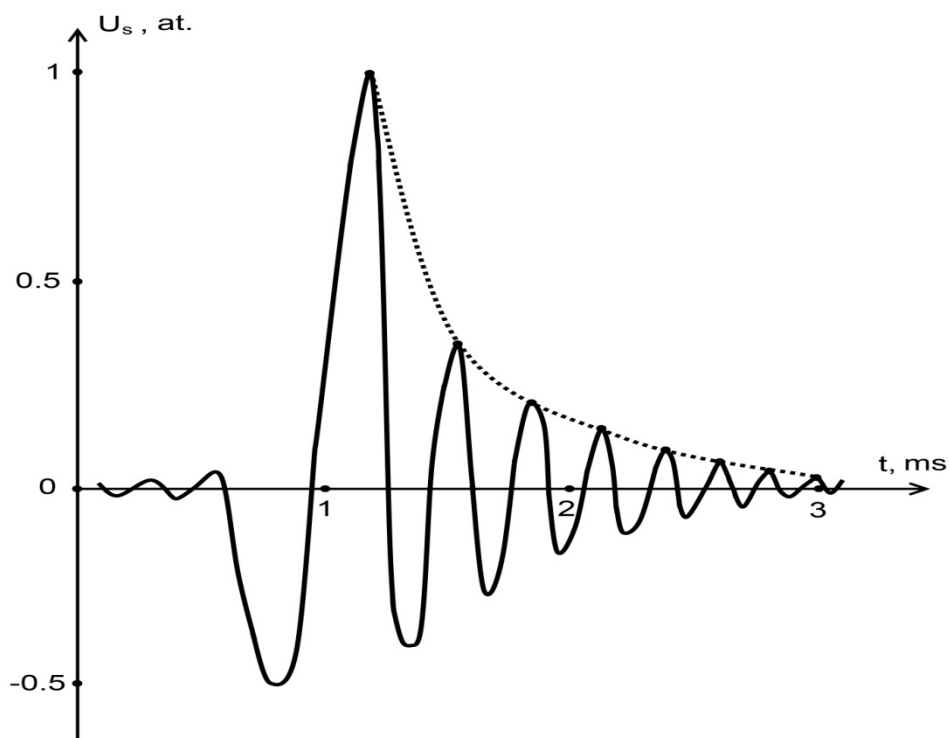


Рисунок 2 – Аппроксимация линии сигнала ЯМР огибающей для определения T_2^*

Форма линии регистрируемого сигнала ЯМР «аппроксимируется» следующей зависимостью:

$$U_c(t) = U_0 \exp(-t/T_2^*) F(t)$$

где T_2^* – эффективное время поперечной релаксации, U_0 – максимальное значение амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР, $F(t)$ – специальная функция.

Эффективное время поперечной релаксации T_2^* вычисляется по спаду огибающей (пунктирная линия – рис. 2). Время поперечной релаксации T_2 жидкой среды определяется по формуле:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta H}{\pi}$$

где ΔH – неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки регистрации сигнала ЯМР.

В малогабаритном ядерно – магнитном спектрометре значением ΔH можно пренебречь [4, 6]. Это позволяет в некоторых случаях (например, при тестировании удобрений) по форме регистрируемого сигнала можно определить о наличии отклонений от стандартного состояния в исследуемой среде. Но при исследовании водной среды или сред, содержащих воду по форме сигнала ЯМР трудно сделать правильное заключение. Так как в этой среде могут быть растворены различные элементы и содержатся нерастворенные элементы, суммарный вклад от которых не будет сильно отличаться от сигнала, регистрируемого от стандартного образца. По внешнему виду сигналы ЯМР будут очень похожи. Но измерение констант релаксации покажет наличие отклонения в среде от стандартного состояния.

Результаты исследований и статистическая модель обработки информации.
В качестве примера экологического мониторинга в экспресс - режиме представлены результаты измерений T_1 и T_2 с помощью малогабаритного ядерно - магнитного спектрометра в одном из водоемов расположенном в парке «им. 9 – го Января» города Санкт – Петербурга. На рис. 3.1 и 3.2 представлен водоем. Подобных водоемов большое множество, как на фермах, так рядом с сельско - хозяйственными полями и садовыми участками. Из них берут воду как для полива, так и ил для удобрений.

Исследования данного водоема было выбрано не случайно, так как это автономное естественное водное образование с подводными источниками. Даже в условиях сильной засухи данный водоем никогда не высыхал. Глубина водоема от 0.2 до 3.5 м. В водоеме живут различные биологические объекты, прудовые обитатели, водится рыба – карась. Раньше жили раки. Также раньше в нем купались люди. Сейчас пруд зарос водорослями. Во время экологической акции проводимой командой волонтеров, были выполнены измерения констант релаксации воды и донного ила вдоль берега на различных расстояниях L_c береговой линии водоема. Расстояние между точками измерений по линии берега составляло 0.3 м. Длина береговой линии L_p , если обходить водоем справа от точки отсчета А по рис. 3.1 до точки В (рис. 3.2) – 116.2 м, слева – 141.6 м.

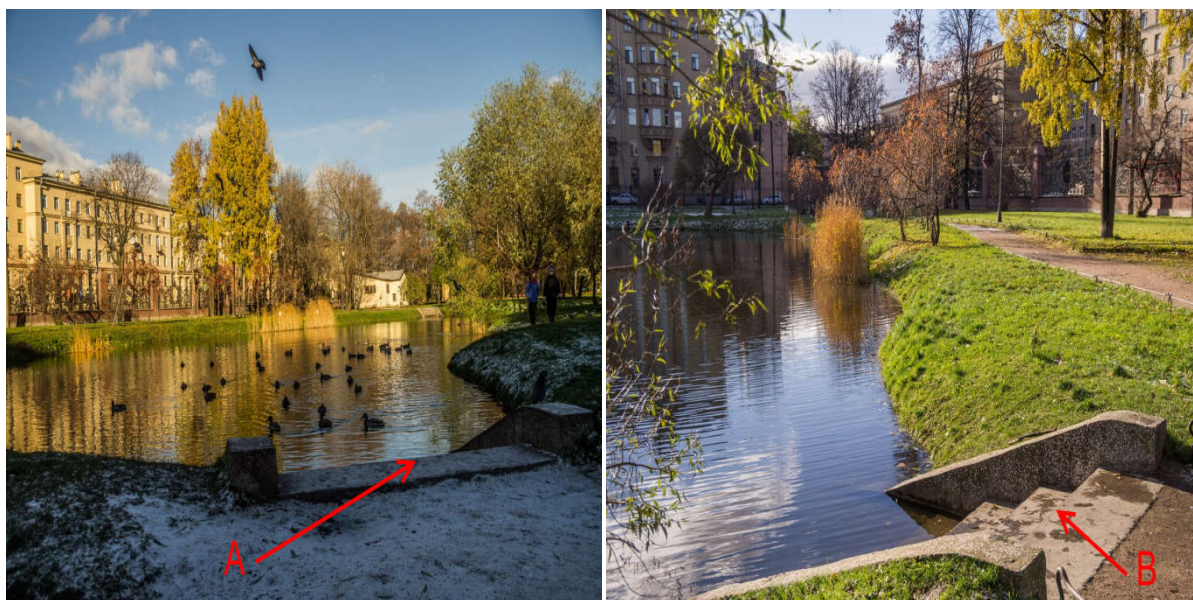


Рисунок 3 – Исследуемый водный объект

На рис. 5 и 6 представлены зависимости констант релаксации воды и донного ила в различных точках водоема по его периметру. На графиках указан интервал ΔT_1 и ΔT_2 – допустимое отклонение от стандартного состояния значений констант релаксации на данном водном объекте. Как показали исследование определение этих интервалов оказалось одной из основных задач при использовании метода ЯМР для экологического мониторинга. Поэтому была разработана статистическая модель для определения величин ΔT_1 и ΔT_2 на основе учета различных факторов. Эти факторы определялись с учетом данных от ранее выполненных исследований, например, воды на спектрометрах различного разрешения. Для различных климатических регионов вода, особенно в слабопроточных водоемах имеет свою специфику (кислотность, соленость и т.д.), которую многие почему – то только связывают с цветом и запахом. Но, исследования показали, что значения T_1 и T_2 также зависят от окружения молекулы воды в среде [6 - 8]. Предложенная модель, основанная сравнении статистически обработанных данных, учитывает все эти факторы. Кроме того, в ней заложено, что для каждой жидкой или вязкой среды интервалы ΔT_1 и ΔT_2 зависят от температуры среды.

Измерения проводились при температуре окружающей среды $T = 275$ К. Так как для измерений используется объем среды не более 1.5 мл, то температура среды T_s через несколько секунд станет равна температуре окружающей среды T .

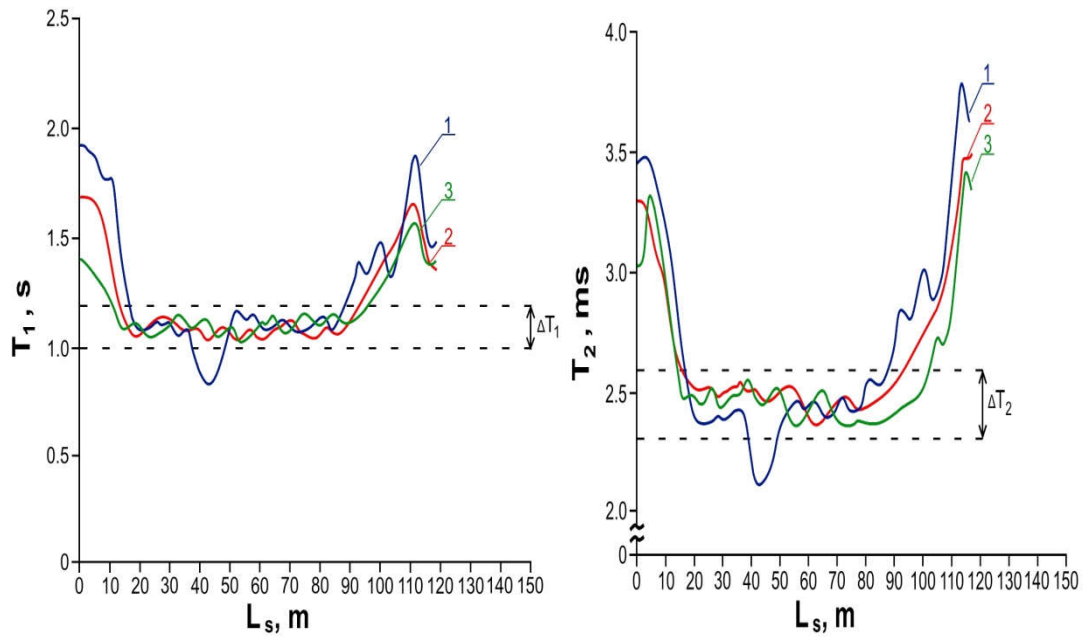


Рисунок 5 – 1-2 константы релаксации воды при обходе водоема от точки А до точки В по правому берегу от А. Графикам 1, 2, 3 соответствует L_c в см: 5; 15; 30.

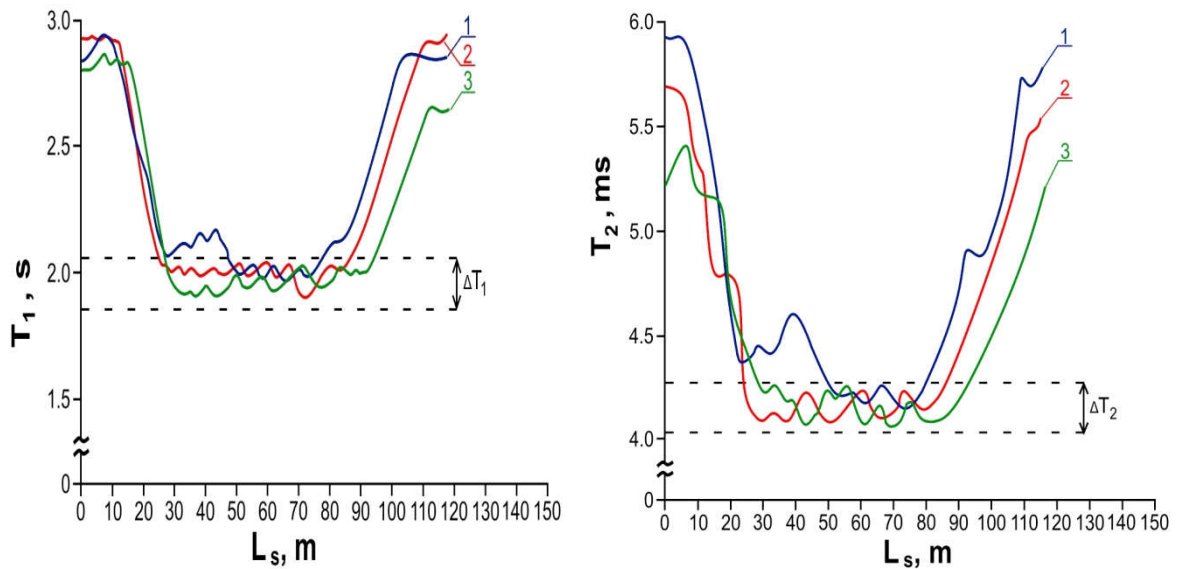


Рисунок 5 – 3-4 константы релаксации донного ила при обходе водоема от точки А до точки В по правому берегу от А (рис. 4.1). Графикам 1, 2, 3 соответствует L_c в см: 5; 15; 30.

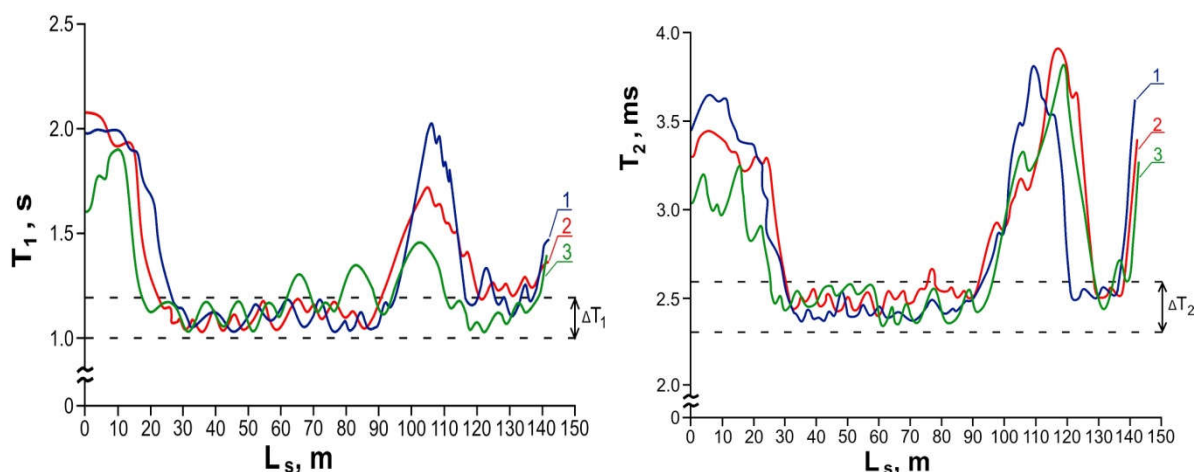


Рисунок 6 – 1-2 константы релаксации воды при обходе водоема от точки А до точки В по левому берегу от А (рис. 4.1). Графикам 1, 2, 3 соответствует L_c в см: 5; 15; 30.

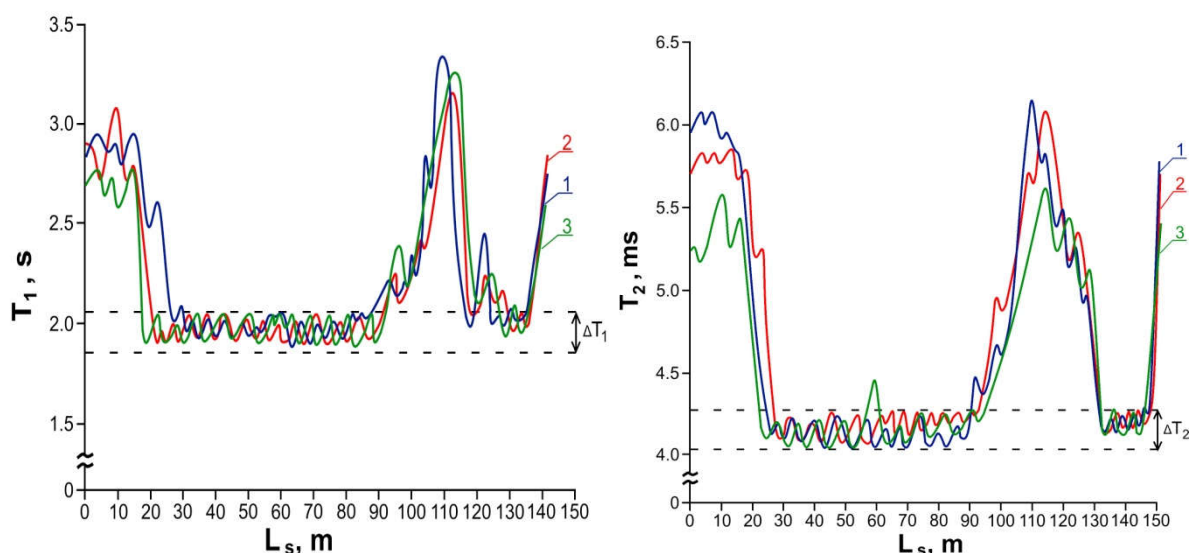


Рисунок 7 – 3-4 константы релаксации донного ила при обходе водоема от точки А до точки В по левому берегу от А (рис. 4.1). Графикам 1, 2, 3 соответствует L_c в см: 5; 15; 30.

Полученные экспериментальные данные показывают большое число отклонений констант релаксации от стандартного состояния (выше допустимого интервала), как воды, так и донного ила. При этом вода прозрачная (рис. 3). Приведенные экспериментальные данные показывают, что в случае сильного загрязнения от стандартного состояния отклоняются две константы релаксации. Особенно хорошо это видно в месте, где растет камыш и трава (рис. 3.2). В этом случае дополнительные исследования взятых проб не требуются. По полученным зависимостям на рис. 5 и 6 можно определить загрязненные участки водоема. Дополнительные исследования взятых проб требуются для случаев не значительного отклонения с целью установления причины загрязнения. В некоторых случаях природа в течение некоторого времени сама может локализовать и обезвредить загрязнения. В этом случае очистка территории не требуется.

На одном из участков водоема D зафиксировано увеличение T_1 почти в два раза, без значительного увеличения T_2 . В пробах донного ила было зафиксировано одновременное значительное увеличение констант релаксации.

Пробы воды и донного ила, в которых было выявлено отклонение, были исследованы на стационарном рентгеновском спектрометре S2 RANGER (фирма

BRUKER) в лаборатории Санкт-Петербургского национального минерально - сырьевого университета «Горный». В результате исследований было установлено. На участке водоема D в воде и иле было обнаружено растворенное вещество по составу похожему на лимонную кислоту с многочисленными добавками. В пробах с других участков водоема обнаружены в различной концентрации: строительная известь, бензин всех марок, лаки, технические масла и жиры, цинк, железо, марганец и т.д. В двух пробах обнаружена ртуть.

После проведенных всех исследований волонтерами была произведена очистка водоема с тщательным осмотром извлеченного ила, водорослей и т.д.

На участке D из водоема извлечены порванные пакеты с лимонной кислотой, перцем, поваренной солью и т.д. В месте взятия проб, в которых обнаружена ртуть, найдена коробка с разбитыми термометрами. Полученные экспериментальные данные о содержании различных веществ в воде и донном иле подтверждались изъятием из водоема различных упаковок, емкостей и т.д.

Для сравнения были очищены участки водоема, на которых не обнаружено отклонение констант релаксации. В иле были найден мусор (например, бутылки и т.д.). Но после очистки от мусора этот ил был использован станцией юных натуралистов как удобрение на клумбах парка.

Заключение. Полученные экспериментальные результаты показали возможность использования малогабаритного ядерно - магнитного спектрометра для полного экологического мониторинга в экспресс – режиме автономного водного объекта.

Для обоснования целесообразности и эффективности использования данного прибора можно привести следующие статистические данные. Для проведения экологического мониторинга водоема при условии полного анализа взятых проб на рентгеновском спектрометре необходимо было бы задействовать 5156 контейнеров для загрузки проб. Одновременно в спектрометр S2 RANGER загружается 28 проб. Полное время, потраченное на исследование сред с учетом перезагрузки проб, составляет 15 - 20 минут. Для проведения всех исследований потребовалось бы не меньше 49 часов непрерывной работы. В лучшем случае исследования были бы выполнены за 5 дней (включая забор и доставку) при условии дополнительной оплаты. Использование метода экспресс – анализа позволило провести все необходимые исследования отобранных проб, в которых было выявлено отклонение от стандартного состояния с использованием S2 RANGER в течении одного дня (исследования на спектрометре длились менее 5 часов). Это с учетом того, что на некоторых участках водоема, где была обнаружена опасность загрязнения, плотность взятия проб на квадратный метр увеличили в два раза. Полученные результаты в конце дня позволяли сделать выводы о состоянии объекта и принять соответствующие меры. Экономическую эффективность использования, предложенного нами метода по сравнению с другими методами для данного случая оценить достаточно сложно, так нет информации о возможных затратах по проведению ими экологического мониторинга. Но рассмотренный пример с S2 RANGER показывает, что она будет выше, чем у ранее используемых.

Все это показывает необходимость проведения дальнейших исследований для внедрения метода ядерно – магнитной спектроскопии в систему экологического мониторинга в экспресс – режиме сельско – хозяйственных угодий.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Davydov V.V., Dudkin V.I., A.U. Karseev. The nuclear – magnetic spectrometer for liquid environments analysis express in the conditions of the ecological territory. // Thesis book 9th International Forum «ECOBALTICA'2012». – St. – Petersburg: SPSTU, 2012. – P. 69 – 70.
2. Davydov V.V., Mihin Y.A. Compact nuclear – magnetic spectrometer. // Thesis book 8th International forum «ECOBALTICA'2011». - St. Petersburg: SPSTU, 2011. P. 228 – 229.

3. The application nuclear – magnetic flowmeter – relaxometer on water purification stations for different ingredients control. K.O. Selivanov, V.V. Davydov, The 4th International Youth Environmental Forum “ECOBALTICA’2002”, St. – Petersburg, 21 – 23 October 2002, Russia, P. 80.
4. Давыдов В.В., Величко Е.Н., Карсеев А.Ю. Ядерно-магнитный минирелаксометр для контроля состояния жидких и вязких сред // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 1. С. 115–121.
5. Давыдов В.В., Величко Е.Н., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Ядерно – магнитный релаксометр для экспресс – контроля состояния конденсированных сред. // ПТЭ. 2015. № 2. С. 72 – 76.
6. Karseev A. Yu., Vologdin V.A., Davydov V.V. Feature of nuclear magnetic resonance signal registration in weak magnetic fields for the express – control of biological solutions and liquid medium by nuclear magnetic spectroscopy method. Journal of Physics: Conference Series volume 643 (2015) 012108.
7. Chen B., Ivanov I., Klein M.L., Parrinello M. Hydrogen bonding in water. // Phys. Rev. Lett. - 2003. - V. 91(21). P. 2155 - 2158.
8. Lopez E., Ortiz W., Quintana I.M. Determination of the structure and stability of water clusters using temperature dependent techniques. // Chemical Physics Letters. 1998. V. 287. № 3 - 4. P. 429 - 434.