

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: **Моделирование уровня загрязнения почвенного покрова
Северного промышленного узла г. о. Тольятти**

Студент

В.С. Белик

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

М.В. Кравцова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель программы

д.т.н., доцент, С.В. Афанасьев

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2017г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2017г.

Тольятти 2017

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АЗС – автозаправочные станции

ЗВ – загрязняющие вещества

ОС – окружающая среда

ПП – почвенный покров

ПДК – предельно допустимых концентраций

ППК – почвенный поглощающий комплекс

СЗЗ – санитарно-защитная зона

СТО – станции технического обслуживания

ТМ – тяжелые металлы

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПП ПРЕДПРИЯТИЯМИ СЕВЕРНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА Г.О. ТОЛЬЯТТИ	10
1.1 Литературный обзор в области загрязнения ПП предприятиями химической промышленности	10
1.2 Анализ источников загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г. о. Тольятти.....	13
1.2.1 Анализ ООО «СИБУР Тольятти», как источника загрязнения ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти	16
1.2.2 Анализ ПАО «Куйбышевазот», как источника загрязнения ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти	18
1.2.3 Анализ ТЭЦ, как источника загрязнения ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.....	21
1.2.4 Анализ АЗС и СТО, как источников загрязнения ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.....	22
1.2.5 Автомобильный транспорт, как источник загрязнения ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти	23
1.2.6 Влияние фоновое загрязнение территорий вблизи выбранных промышленных площадок Северного промышленного узла г.о. Тольятти	25
1.2.7 Комплексная оценка уровня загрязнения Северного промышленного узла г.о. Тольятти	26
1.3 Анализ приоритетных загрязняющих веществ ПП территории Северного промышленного узла г. о. Тольятти.....	33
1.3.1 Приоритетные загрязняющие вещества (свойства веществ и их взаимодействие с ПП).....	33
1.3.2 Влияние приоритетных загрязняющих веществ на ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти.....	34
1.3.3 Анализ основных показателей ПП.....	41
1.3.4 Анализ ЗВ на основании гигиенических нормативов и санитарно- эпидемиологических правил и нормативов	42
1.3.5 Характеристика ПП Самарской области и г.о. Тольятти	45

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПП ТЕРРИТОРИИ СЕВЕРНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА Г.О. ТОЛЬЯТТИ	56
2.1 Отбор проб почвы для определения загрязняющих химических веществ	56
2.2. Определение кислотности почвы	58
2.2.1 Актуальная и потенциальная кислотность	58
2.2.2 Определение гидролитической кислотности почвы	59
2.2.3 Определение обменной кислотности и подвижного алюминия по методу А.В. Соколова	60
2.2.4 Определение активной кислотности	61
2.2.5 Качественное определение содержание ионов SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+}	61
2.2.6 Определение плотности почвы	62
2.3 Определение содержания общего азота	63
2.4 Определение содержания подвижной серы	64
2.5 Определение содержания хлоридов	65
2.6 Определение содержания массовых долей бензола и толуола (метилбензола)	67
2.7 Определение содержания массовой доли летучих фенолов	70
2.8 Определение содержания тяжелых металлов	72
2.9 Определение токсичности водной вытяжки из почвы методом биотестирования	74
2.10 Определение органического углерода (гумуса)	84
2.10.1 Титриметрическое определение	84
2.10.2 Фотометрическое определение	86
2.2 Оценка уровня химического загрязнения ПП территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти	88
2.3 Разработкам математической модели уровня загрязнения ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования обусловлена многолетней антропогенной нагрузкой на почвенный покров промышленных зон г. о. Тольятти, отсутствием мероприятий по ремедиации, а так же прозрачной оценки эколого-экономического ущерба почвенному покрову.

По данным исследований Абросимова А.А. на долю нефтехимических предприятий приходится около 48 % выбросов вредных веществ в атмосферу, 27 % сброса загрязненных сточных вод, свыше 30 % образующихся твердых отходов и до 70 % общего объема эмиссии парниковых газов [1,74].

В настоящее время уровень загрязнения почвенного покрова приравнивается к высокой зоне риска, что способствует необратимым изменениям его физико-химического состава и высоким затратам на ремедиацию почв.

Проблема исследования обусловлена многолетним и непрерывным процессом загрязнения почвенного покрова и отсутствием системы мониторинга уровня его загрязнения, а так же системой оценки эколого-экономического ущерба почвенному покрову.

Объект исследования: почвенный покров территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

Предмет исследования: уровень загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

Цель исследования: формирование системы оценки и разработка модели уровня загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

Задачи исследования:

1. Провести исследование уровня загрязнения ПП территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти, а именно:

— провести детализированный анализ источников загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти;

— комплексное исследование влияния источников загрязнения Северного промышленного узла г.о. Тольятти на химический состав почв и определить основные геохимические показатели загрязнения почв;

— составить карты загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти;

— перечень приоритетных загрязняющих веществ почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

2. Провести оценку уровня загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

3. Разработать математическую модель уровня загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

Теоретико-методологическую основу исследования составили нормативно-правовая база в сфере охраны ОС (ФЗ № 7 «Об охране окружающей среды»; ФЗ № 174 «Об экологической экспертизе»; ФЗ №96 «Об охране атмосферного воздуха» и др.), СанПиН 2.1.7.1287-03 «Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы», ГН 2.1.72041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве», а так же научные работы Черных (2001 г.), В.М. Боева (2003 г.), Е.Г. Степановой (2004 г.), Н.В. Кулешовой (2004 г.), Е.В. Пименовой (2008 г.), Н.Ю. Петрова (2008 г.), Ю.С. Другова (2009 г.), Д.О. Таран (2012 г.), Н.С. Касимова (2012 г.), С.А. Дубровской (2012 г.), З.В. Кабалоева (2014 г.), А.О. Рагимова (2015 г.), С.Ю. Сердюкова (2015 г.),

Н.Н. Мирошниченко (2015 г.), Н.А. Ильиной (2015 г.), М.А. Мазирова (2016 г.).

Научная новизна исследования состоит в предложении оценки уровня загрязнения ПП территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти на основе математической модели.

Теоретическая значимость исследования заключается в предложении методологического подхода к анализу уровня загрязнения ПП территории вблизи промышленных предприятий, которая включает:

- анализа источников загрязнения и приоритетных загрязняющих веществ;
- составления карты загрязнений ПП;
- оценка уровня загрязнения почвенного покрова на основе математической модели.

Практическая значимость исследования заключается в детальном анализе источников загрязнения и составления перечня приоритетных загрязняющих веществ почвенного покрова Северного промышленного узла на основе экспериментальных данных, а так же разработке математической модели уровня загрязнения ПП территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти, на основе которой возможно осуществить прогнозирование уровня загрязнения почвенного покрова и подбор эффективного способа его ремедиации.

Защищаемые положения:

1. Математическая модель оценки уровня загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

Апробация исследования проводилась на конференциях различного уровня (международного, всероссийского, регионального, городского):

- ежегодный региональный конкурс «Эколидер-2016» в номинации «Энтузиаст», г. Самара (июнь 2017 года) – диплом участника;

— конкурс на денежные выплаты Министерство образования и науки Самарской области для молодых ученых и конструкторов, работающих в Самарской области (май 2017 года);

— I Всероссийская научно-практическая конференция в области рационального природопользования и ресурсосбережения «Ресурсосбережение и экологическое развитие территорий», г. Тольятти (24-26 апреля 2017 года) – диплом лауреата I степени;

— городская конференция «Современные подходы и технологии экологизации образования», г. Тольятти (январь 2017 года) – диплом участника;

— городской конкурс «Молодой ученый Тольятти - 2016», г. Тольятти (ноябрь 2016 года) – диплом участника;

— Всероссийский молодежный форум «Территория смыслов на Клязьме», г. Владимир (июль 2016 года) – сертификат участника;

— конкурс научных студенческих проектов Тольяттинского государственного университета на финансирование в 2016 г, г. Тольятти, (май 2016 года) – сертификат участника;

— Международный конкурс научно-исследовательских проектов молодых ученых и студентов «Eurasia Green» в рамках VII Евразийского экономического форума молодежи «Диалог цивилизаций: путь на Восток», г. Екатеринбург, (апрель 2016 года) – диплом за V место;

— Научно-практическая конференция «Студенческие дни науки в ТГУ», г. Тольятти; (апрель 2016 года) – II место 1-го этапа;

— XIII городская научная студенческая конференция «Молодежь.Наука.Общество», г. Тольятти, (апрель 2016 года) – сертификат за активное участие;

— конференция «Современные подходы и технологии экологизации образования», г. Тольятти, (январь 2016 года) – диплом участника;

— конкурс проектов экологических инициатив «ЭкоТольятти -2015»;

— городская конференции «Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения», г. Тольятти, (25 ноября 2015 года) – диплома лауреата за III место в номинации «Чистый город»;

— конкурс «Научные бои», г. Тольятти (20 ноября 2015 года) – диплом участника;

— XX Международная экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий», г. Новосибирск (ноябрь 2017 года);

— конкурс инновационных научно-исследовательских и творческих проектов «Project show «Green city», г. Тольятти (октябрь 2015 года) – диплома III степени;

— выставка «ЭкоЛидер 2015» в рамках пятого международного экологического конгресса (7-й международной научно-технической конференции) «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» ELPIT-2015, г. Самара (сентябрь 2015 года) – диплом участника.

По результатам исследования опубликовано 5 статей в сборниках по результатам конференций, одна статья принята в печать в журнал ВАК «Экология и промышленность РФ».

Структура магистерской диссертации: обусловлена логикой и последовательностью изложения результатов решения задач исследования. Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения, списка использованных источников, включающего 101 наименование. Объем работы составляет 126 страниц машинописного текста, содержит 49 рисунков, 36 таблицы.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПП ПРЕДПРИЯТИЯМИ СЕВЕРНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА Г.О. ТОЛЬЯТТИ

1.1 Литературный обзор в области загрязнения ПП предприятиями химической промышленности

Проведен анализ публикаций и трудов ученых в области исследований особенностей и последствий загрязнения ПП. На основе результатов исследования Степанова Е.Г., Салимовой Ф.А., Фасикова Р.М., Шафикова М.А., Парахина А.А, Мулдашевой Н.А. «Влияние промышленных предприятий города Салавата на загрязнение снега, почвы и продуктов растениеводства» в промышленной зоне г. Салавата основным вкладчиком в загрязнение ПП является ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», которое выпускает около 150 наименований продукции, в том числе, нескольких видов топлив, этилен и пропилен, полиизобутилен, синтетические жирные спирты, стирол и др. Были отобраны пробы почвы, которые исследовались на нефтепродукты, бензин, этилбензин, фенол, толуол, стирол, альфаметилстирол, изопропилбензол, бензол, ксилол, рН, азот аммонийный, сульфаты, нитраты. Превышение ПДК выявлено по бензину в 1,4-1,5 раза. Повышено содержание азота аммонийного в 25,2 раза, нитратного - в 2,6 раза, фенола - в 5 раз, сульфатов в 1,8 раза. Отмечены превышения по стиролу, ксилолу, бензину (1,8; 2,6; 2,2 раз). Содержание нефтепродуктов в почве достигает 445 мг/кг, что в 1,5 раза больше фоновой концентрации [78].

Учеными Мазировым М.А., Шентеровой Е.М., Рагимовым А.О. проведен мониторинг загрязнения ТМ почв в промышленной зоне г. Владимир. В таблице 1 приведены диапазоны варьирования ТМ в почвах Владимирской области [41].

Таблица 1 - Диапазон варьирования и среднее содержание тяжелых металлов в почвах Владимирской области

Элемент	Варьирование / среднее содержание, мг/кг	
	Подвижная форма	Валовая форма
Cu	0,14-0,34 / 0,26	1,9-9,5 / 5,38
Zn	0,6-1,73 / 1,08	12,7-35,3 / 23,77
Cd	0,16-0,28 / 0,21	0,2-0,5 / 0,29
Pb	0,33-0,81 / 0,62	3,5-10,6 / 6,24
Co	0,12-0,33 / 0,20	2,6-8,8 / 5,01
Ni	0,33-0,71 / 0,49	2,9-18,0 / 9,17
Mn	н/о	188-425 / 332,69

В ПП в промышленной зоне г. Владимира содержатся подвижные и валовые формы ТМ, однако превышения ГН 2.1.72041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» не зафиксировано, содержание ТМ в почве и снежных осадках в большинстве случаев не представляет опасности с точки зрения загрязнения почв [10].

По данным В.В. Добровольского, распространение ТМ в объектах окружающей среды от стационарных источников загрязнений осуществляется на десятки километров, так, например, содержание ТМ снижается до фонового уровня ПДК при расстоянии от источников 25-30 км [38]. По свинцу отмечается повышенное его содержание, средние концентрации на 20% превышают ПДК, а отдельные пробы содержат свинец концентрацией 1,9 ПДК (32,0 мг/кг почвы с учётом фона). Содержание подвижных форм меди не выше ПДК - 3,0 мг/кг. Содержание цинка не превышает ПДК (23,0 мг/кг). Хром не превышает нормативы. Содержание марганца, кобальта, ртути не превышает ГН [69].

Исследования Дубровской С.А. по анализу эколого-геохимического состояния ПП Орско-Новотроицкого промышленного узла, включающего следующие предприятия: ООО «Новотроицкий кирпичный завод», ОАО «Новотроицкий завод силикатных стеновых материалов», ЗАО «Сборный железобетон», ОАО «Арго», ОАО «Орскнефтеоргсинтез», ОАО «ОЗТП-Сармат». Отмечено превышение концентрации для Ni в 31,7 раза, Cu и Zn – в 4 раза, Mn и Pb – в 2 раза. Сравнивая количественные

показатели валовых форм ТМ со средним содержанием химических элементов в почве по Lindsay W. L. [92], установлено превышение содержания Cd в 81,5 раза, Ni – в 67,4 раза, Co – в 25,4 раза, Zn и Cu – в 8 раз, Mn, Pb и Cr – в 6 раз [26, 87, 92].

Исследования Сердюкова С. Ю. проведены в промышленной зоне Сеймского округа г. Курска, где расположены следующие предприятия ОАО «Курскрезинотехника», ЗАО «Курский завод Аккумулятор», ТЭЦ-1, ЗАО Курский трикотажный комбинат «Сейм», ООО «Комбинат строительных материалов и работ». В отобранных образцах определялись: рН, КСl, подвижные формы фосфора и калия (по Чирикову), органический углерод (по Тюрину), азот нитратов (по методу ЦИНАО) [15, 17, 44,]. Так же определено содержание валовых форм ТМ методом сухого озоления с обработкой HNO_3 (1:1) и H_2O_2 (конц.) [44]. Содержание нитратного азота в пробах почвы в 1,9-20,6 раза ниже фоновых значений (2,89 мг/100 г). Содержание подвижного фосфора в почве в нескольких точках значительно превышало фоновые показатели (17,2 мг/100 г), содержание обменного калия в большинстве точек существенно превышающие фон (16,5 мг/кг) [77].

На основе проведенного анализа научной литературы и научных статей можно сделать вывод, что загрязнение почвенного покрова напрямую зависит от специфики предприятий расположенных в промышленной зоне. Основные ЗВ, превышающие ПДК в ПП – азот аммонийный и нитратный, сульфаты, фенолы, стирол, ксилол, бензин, нефтепродукты, свинец (на 20% превышают ПДК), фосфор, калий. Специфика предприятий Орско-Новотроицкого промышленного узла в основном направлено на металлургию, поэтому наблюдается превышение ПДК в промышленной зоне по ТМ [10, 26]

На исследуемой территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти отсутствует металлургическая промышленность, однако согласно методическим указаниям МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест» на территории автодорог и заправочных

станций подвергаются обязательному контролю в почве содержание тяжелых металлов, таких как Zn, Cu, Pb, Cd.

1.2 Анализ источников загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г. о. Тольятти

Основными источниками загрязнения почвенного покрова Северного промышленного узла г. о. Тольятти являются предприятия по производству химических удобрений, стройматериалов, ТЭЦ и котельные, автомобильный, железнодорожный транспорт, вследствие выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, а так же выпадения осадков и подземными водами. Необходимо отметить, что предприятия расположены в непосредственной близости к селитебной зоне, в частности дачным кооперативам на территории Центрального района г.о. Тольятти (рис.1) [88, 89].

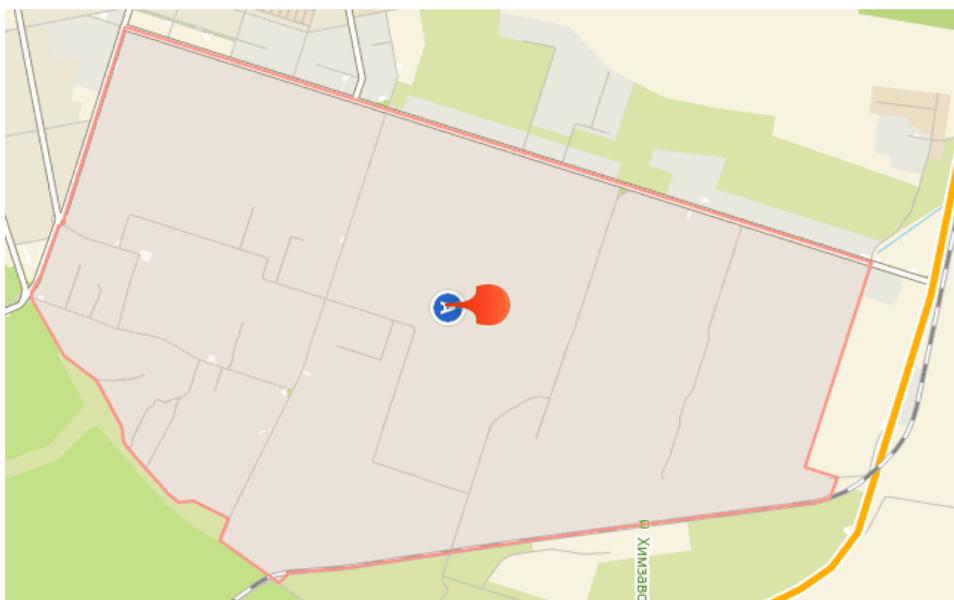


Рисунок 1 – Расположение Северного промышленного узла г.о. Тольятти

На территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти расположены химические предприятия: ООО «СИБУР Тольятти», ПАО «КуйбышевАзот», ООО «Средневожская Химическая Компания», а также Тольяттинская ТЭЦ, АЗС и СТО, автомобильный транспорт. Доля выбросов ЗВ от каждого из предприятий представлена на рисунке 2.

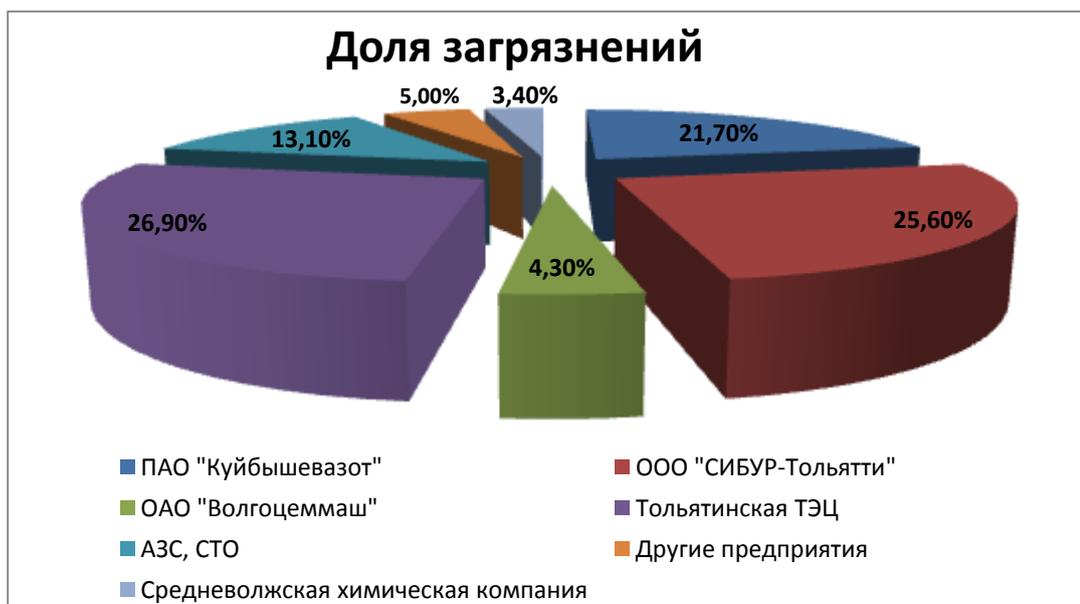


Рисунок 2 – Доля выбросов промышленных предприятий Северного промышленного узла г.о. Тольятти

Расположение предприятий Северного промышленного узла г.о. Тольятти представлено на рисунке 3.

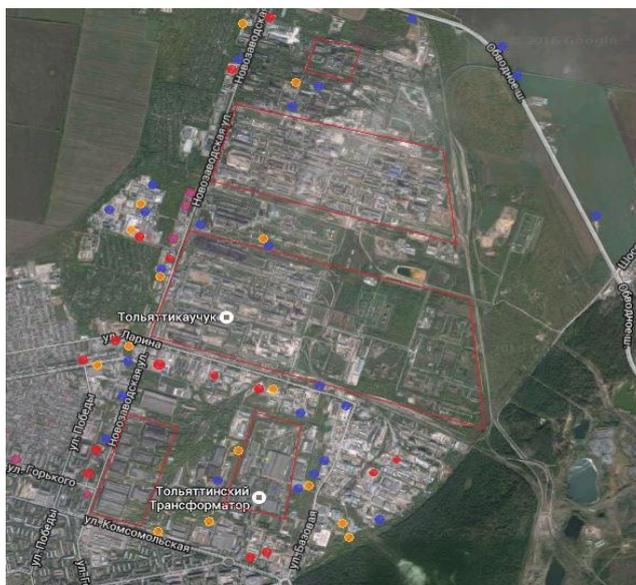


Рисунок 3 - Расположение предприятий Северного промышленного узла г.о. Тольятти

красным цветом обозначены крупные предприятия;
желтым – СТО, синим – АЗС, розовым – ТЭЦ.

На рисунке 4 представлено расположение промышленных (химических) предприятий Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

На рисунке 5 расположение Тольяттинской ТЭЦ. На рисунке 6 расположение АЗС и СТО.

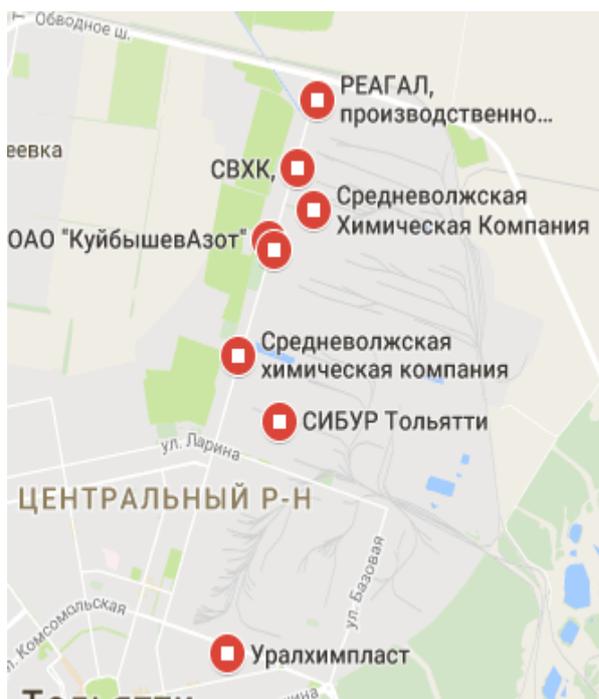


Рисунок 4- Расположение промышленных предприятий

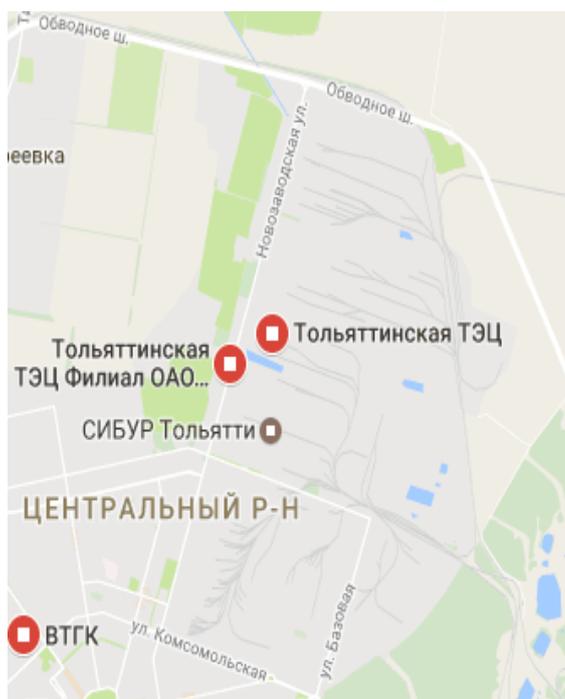


Рисунок 5- Расположение ТЭЦ

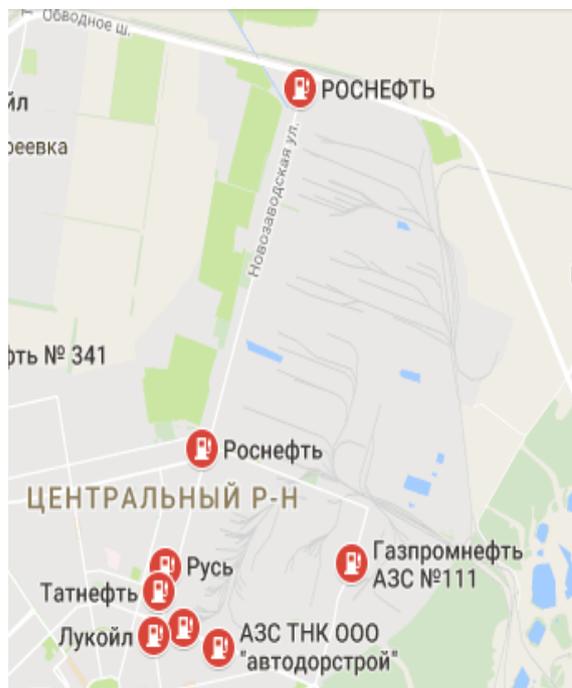
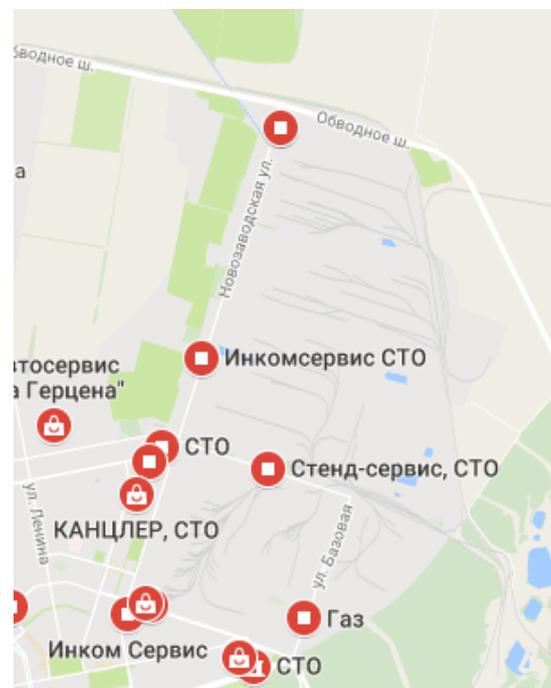


Рисунок 6 – АЗС и СТО расположенные в Северном промышленном узле г. о. Тольятти



1.2.1 Анализ ООО «СИБУР Тольятти», как источника загрязнения ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

ООО «СИБУР Тольятти» — дочернее общество СИБУРа и одно из крупнейших предприятий нефтехимического комплекса России, расположенное в г.о. Тольятти в Северном промышленном узле по адресу: ул. Новозаводская, д. 8. Расположение ООО «СИБУР Тольятти» с отмеченной единой санитарно-защитной зоной представлены на рисунке 7.

Основным видом деятельности ООО «СИБУР Тольятти» является производство нефтехимической продукции: синтетических каучуков различных марок, также предприятие производит углеводородные фракции, продукты органического и неорганического синтеза, мономеры, полимеры, присадки для автомобильных бензинов [101].

На предприятии действуют шесть производств: производства сополимерных каучуков; бутилкаучука; бутадиена; высокооктановой добавки к бензину; изопрена; изопреновых каучуков; изобутилен-изобутановой фракции; изобутилена[101].



Рисунок 7 – Расположение санитарно-защитной зоны ООО «СИБУР Тольятти»

В атмосферный воздух от всех источников загрязнения поступает 96 загрязняющих веществ, в том числе: 22 вещества - четвертого класса опасности, 24 вещества - третьего класса, 16 веществ - второго класса

опасности и 3 вещества - первого класса опасности. Процентное соотношение ЗВ по классам опасности представлено на рисунке 8.



Рисунок 8 – Доля загрязняющих веществ ООО «СИБУР Тольятти» по классам опасности

На основании перечня ЗВ поступающих атмосферный воздух в результате деятельности ООО «СИБУР Тольятти» составлен перечень веществ, которые подлежат нормированию в почвенном покрове на основании ГН 2.1.72041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» [10].

Таблица 2 - Перечень ЗВ поступающих в ПП от деятельности ООО «СИБУР Тольятти»

Код	Наименование вещества	Выбросы, т/г	Класс опасности	N CAS	Формула	Величина ПДК (мг/кг) с учетом фона (Кларка)	Лимитирующий показатель вредности
014 3	Марганец и его соединения	0,0724941	2	7439-96-5	Mn	1500	Общесанитарный
014 6	Медь оксид (в пересчете на медь)	0,0407400	2	7440-50-8	Cu	3,0	Общесанитарный
016 4	Никель оксид (в пересчете на никель)	0,0000061	2	7440-02-0	Ni	4,0	Общесанитарный
018 4	Свинец и его неорганические соединения (в пересчете на свинец)	0,0000042	1	7439-92-1	Pb	130 (валовая форма)	Общесанитарный
020 3	Хром	0,0026961	1	18540-29-9	Cr ⁽⁺⁶⁾	0,05	Общесанитарный

Продолжение таблицы 2

Код	Наименование вещества	Выбросы, т/г	Класс опасности	N CAS	Формула	Величина ПДК (мг/кг) с учетом фона (Кларка)	Лимитирующий показатель вредности
0304	Оксид азота	4,002614	3	10102-43-9	NO	130,0 (нитраты)	Водно-миграционный
0322	Серная кислота (по S)	0,0000861	2	7664-93-9	H ₂ SO ₄	160,0 (валовая форма)	Общесанитарный
0330	Сера диоксид	0,6452836	3	7704-34-9	S	160,0 (валовая форма)	Общесанитарный
0333	Сероводород	0,0261432	2	7783-06-4	H ₂ S	0,4	Воздушно-миграционный
0342	Фториды газообразные	0,0109473	2	16984-48-8	F	2,8	Транслокационный
0602	Бензол	0,4286726	2	71-43-2	C ₆ H ₆	0,3	Воздушно-миграционный
0616	Диметилбензол	0,2617827	3	1330-20-7	C ₈ H ₁₀	0,3	Транслокационный
0620	Этенилбензол	0,4234701	2		C ₈ H ₈	0,1	Воздушно-миграционный
0621	Метилбензол	18,739840	3	108-88-3	C ₇ H ₈	0,3	Воздушно-миграционный
0703	Бенз/а/пирен	0,0000074	1	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	0,02	Общесанитарный
1325	Формальдегид (метаналь)	0,6681470	2	50-00-0	CH ₂ O	7,0	Воздушно-миграционный
2704	Бензин	0,4415050	4	8032-32-4		0,1	Воздушно-миграционный

На основании перечня ЗВ, поступающих в ПП, представленных в таблице 2, можно сделать вывод, что от деятельности ООО «СИБУР Тольятти» поступает 17 ЗВ, их основная масса принадлежит ко второму классу опасности (9 веществ), одно вещество четвертого класса опасности, четыре вещества третьего класса опасности, и три вещества относятся к первому классу опасности. Необходимо отметить, что все вещества, которые поступают в атмосферный воздух, попадают в ПП как в пределах СЗЗ, так и за ней.

1.2.2 Анализ ПАО «Куйбышевазот», как источника загрязнения ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

ПАО «Куйбышевазот» располагается в Северном промышленном узле г.о. Тольятти, по адресу: Самарская область, г. Тольятти, ул. Новозаводская, д. 6, схема расположения предприятия представлена на рисунке 9. Основным видом деятельности предприятия является

производство капролактама и продуктов его переработки (полиамид-6, высокопрочные технические нити, кордная ткань, инженерные пластики), а так же аммиака и азотных удобрений. В состав ПАО «Куйбышевазот» входит производство технологического газа обеспечивающего потребности основных бизнес направлений, так же являющиеся самостоятельными товарными продуктами. Предприятие является крупнейшим в СНГ производителем капролактама, единственным в России производителем высоковязкого полиамида и высокопрочной технической нити. Аномально высокие концентрации соединений азота создаются и вокруг многих промышленных предприятий, особенно производящих азотные удобрения.

Согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 ПАО «Куйбышевазот» по санитарной классификации относится ко I классу и имеет размер санитарно-защитной зоной - 1000 м по всем направлениям.

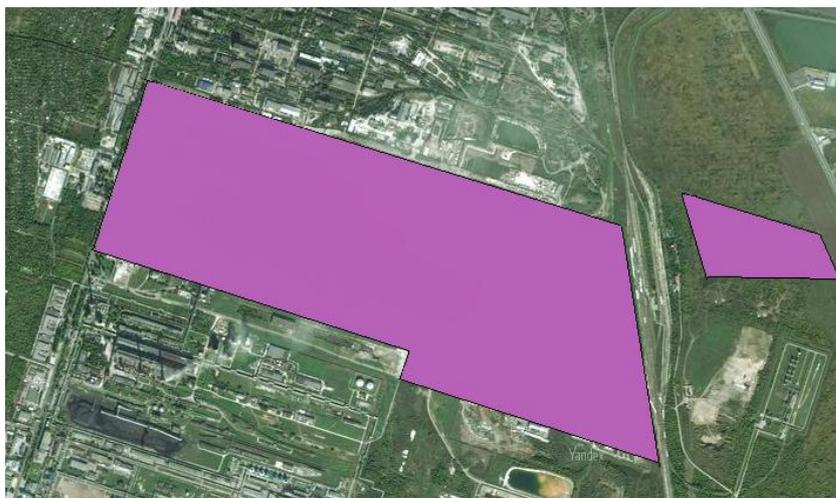


Рисунок 9 - Схема расположения ПАО «Куйбышевазот» на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

В атмосферный воздух от всех источников загрязнения поступает 90 загрязняющих веществ, в том числе: 1 вещества - первого класса опасности, 15 веществ - второго класса опасности, 23 вещества - третьего класса, 11 веществ - четвертого класса. На рисунке 10 представлены их соотношение по классам опасности.

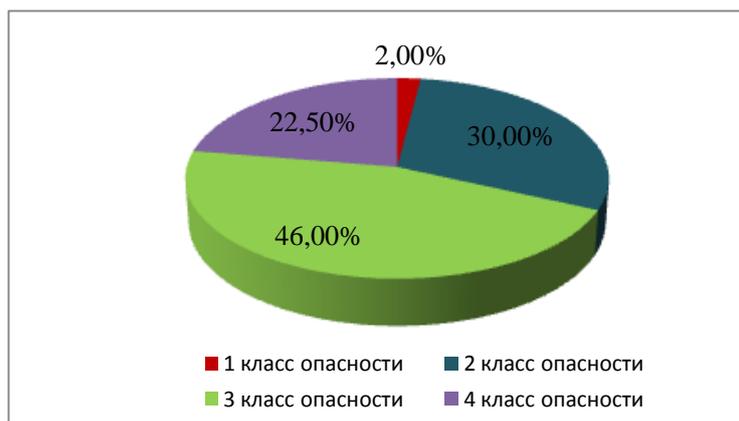


Рисунок 10 – Доля загрязняющих веществ ПАО «Куйбышевазот» по классам опасности

В таблице 3 приведен перечень ЗВ поступающих в атмосферный воздух в результате деятельности ПАО «КуйбышевАзот». Красным цветом выделены вещества, содержание которых нормируются в почвенном покрове согласно ГН 2.1.72041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» [10].

Таблица 3 - Перечень ЗВ от деятельности ПАО «КуйбышевАзот»

Код	Наименование вещества	Выбросы, т/г	Класс опасности	N CAS	Формула	Величина ПДК (мг/кг) с учетом фона (кларка)	Лимитирующий показатель вредности
014 3	Марганец и его соединения	0,064	2	7439-96-5	Mn	1500	Общесанитарный
016 4	Никель оксид (в пересчете на никель)	0,00047	2	7440-02-0	Ni	4,0	Общесанитарный
020 3	Хром шестивалентный	0,0044	1	18540-29-9	Cr ⁽⁺⁶⁾	0,05	Общесанитарный
030 4	Оксид азота	80,35684	3	10102-43-9	NO	130,0 (нитраты)	Водно-миграционный
032 2	Серная кислота (по S)	3,062	2	7664-93-9	H ₂ SO ₄	160,0	Общесанитарный
034 2	Фториды газообразные	0,061	2	16984-48-8	F	2,8	Транслокационный
060 2	Бензол	5,023	2	71-43-2	C ₆ H ₆	0,3	Воздушно-миграционный
061 6	Диметилбензол	7,028	3	1330-20-7	C ₈ H ₁₀	0,3	Транслокационный
062 1	Метилбензол	12,926	3	108-88-3	C ₇ H ₈	0,3	Воздушно-миграционный
107 1	Фенол	0,301	2		C ₆ H ₆ O	не определена	Воздушно-миграционный
132 5	Формальдегид (Метаналь)	0,072	2	50-00-0	CH ₂ O	7,0	Воздушно-миграционный
270 4	Бензин	0,50265	4	8032-32-4		0,1	Воздушно-миграционный

На основе анализа выбросов ЗВ в результате деятельности ПАО «КуйбышевАзот» 12 веществ поступающих в ПП подлежат нормированию. Из них одно вещество относится к первому классу опасности, семь принадлежит ко второму классу опасности, три вещества третьего класса опасности и одно вещество четвертого класса опасности.

1.2.3 Анализ ТЭЦ, как источника загрязнения ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

Тольяттинская ТЭЦ является основным источником загрязнения атмосферного воздуха, так как на нее приходится 26,9% от всех выбросов [88,89].

На примере исследования волгоградских ученых, Петрова Н.Ю. и Трофимовой Т.А, анализы проб показали, что максимальная концентрация в почве наблюдалась по гидрокарбонат - и хлорид-ионам и составляла 320,09–879,93 и 370,11–201,77 мг/кг соответственно. Концентрация NH_4 -ионов имела максимальное значение на расстоянии 1000 м и составляла 72,15 мг/кг. В таблице 4 приведено содержание ЗВ в пробах почв, отобранных на территории, прилегающей к ТЭЦ [57].

Таблица 4 - Содержание загрязняющих веществ в пробах почв, отобранных на территории, прилегающей к ТЭЦ

Загрязняющее вещество	Фон, мг/кг	Концентрация ЗВ в пробах (мг/кг) на различном расстоянии от СЗЗ		
		1000 м	1500 м	2000 м
Cl^-	19,9	370,11	360,17	352,74
SO_4^{2-}	45,0	225,0	212,50	175,12
HCO_3^-	510,0	879,93	586,13	444,15
NH_4^+	11,0	75,12	45,75	40,72

Данные анализа проб почвы показали, что максимальная концентрация в почве наблюдалась по гидрокарбонат - и хлорид-ионам и составляла 465,15–872,15 и 348,94–370,05 мг/кг соответственно. Содержание сульфат-ионов по мере удаления от санитарно-защитной зоны несколько уменьшалось, но продолжало оставаться высоким, на расстоянии 1500 м

концентрация составляла 290,15 мг/кг, что в 0,8 раз больше концентрации на расстоянии 1000 м [57].

1.2.4 Анализ АЗС и СТО, как источников загрязнения ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

Автозаправочные станции оказывают отрицательное влияние на окружающую среду, по сравнению с другими хранилищами нефтепродуктов, так как выбросы происходят из источников высотой 2-3 м от поверхности земли и большее количество АЗС размещается на селитебной территории с высокой плотностью застройки и значительной концентрацией автотранспорта [80].

Загрязнение ПП в непосредственной близости от АЗС обусловлено основными отрицательными экологическими аспектами: загрязнение воздуха, за счет испарения топлива; загрязнение воды, за счет пролива топлива, и его смыв атмосферными осадками, а также стоков, образующихся в результате мойки оборудования и территории АЗС.

Необходимо отметить, что нефтепродукты являются токсичными веществами третьего класса опасности и при поступлении в почву образуют пленку, ухудшающую воздухо- и водообмен, в результате чего погибают все растения и микроорганизмы.

На основе анализа деятельности СТО и АЗС составлен перечень основных загрязняющих веществ (табл. 5).

Таблица 5 - Основные загрязняющие вещества от деятельности СТО и АЗС на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

№ п/п	Наименование загрязняющего вещества	Максимальная разовая ПДК, мг/м ³	Среднесуточная ПДК, мг/м ³	Величина выброса, т/год
1.	Предельные углеводороды С1-С5	-	-	5,1371
2.	Предельные углеводороды С6-С10	-	-	1,4972
3.	Бензол	0,300	0,100	0,1507

Продолжение таблицы 5

№ п/п	Наименование загрязняющего вещества	Максимальная разовая ПДК, мг/м ³	Среднесуточная ПДК, мг/м ³	Величина выброса, т/год
4.	Толуол	0,600	-	0,1238
5.	Ксилол	0,200	-	0,0147
6.	Этилбензол	0,020	-	0,0038
7.	Предельные углеводороды C12-C19	1,000	-	0,4043
8.	Сероводород	0,008	-	0,0011
			Всего	7,5103

1.2.5 Автомобильный транспорт, как источник загрязнения ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

По результатам анализа данных УМВД РФ по г. Тольятти, количество зарегистрированного в г.о. Тольятти автотранспорта ежегодно растет на 2,8 - 6,8 % и по состоянию на 01.01.2016 г. составило 287042 единицы автотранспорта, имеющего двигатели внутреннего сгорания. По данным Результатом проведенной в 2015 году работы стало получение данных о том, что автотранспорт вносит наибольший вклад в загрязнение атмосферного воздуха городского округа Тольятти (65,19%), что требует принятия целевых мер, направленных на снижение негативного влияния выхлопных газов автотранспорта, снижение уровня загрязнения атмосферного воздуха от автотранспорта.

Транспортные средства как передвижные источники выбросов являются носителями порядка 300 загрязнителей, в том числе обладающих канцерогенным воздействием. Основные загрязняющие вещества, выбрасываемые автотранспортом включают: моно и диоксид углерода (CO, CO₂), моно и диоксидов азота (NO_x), углеводороды (CH), непредельные углеводороды, сажу, диоксид серы (SO₂), формальдегид, бенз(а)пирен, свинец.

Один автомобиль за год выбрасывает в атмосферу: 700 кг CO, 40 кг NO_x, 230 литров СН и 5 кг твердых частиц [80, 100].

На основе анализа автомобильного транспорта как источника загрязнения составлен перечень основных загрязняющих веществ (табл. 6).

Таблица 6 – Основные ЗВ от автомобильного транспорта [80]

№ п/п	Наименование вещества	Класс опасности	Фактический выброс т/год
1.	Бенз/а/пирен	1	0,000002
2.	Стирол	2	0,0442
3.	Азота диоксид	2	2,716
4.	Формальдегид	2	0,0025
5.	Фенол	2	0,0006
6.	Толуол	3	0,1670
7.	Ксилол	3	0,1140
8.	Серы диоксид	3	1,508
9.	Дивинил	4	0,0958
10.	Углерода оксид	4	1,691
11.	Пыль (суммарно)	4	3,367

Согласно методическим указаниям МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест» на территории автодорог и заправочных станций подвергаются обязательному контролю содержание тяжелых металлов в почве согласно таблице 7 [45].

Таблица 7 - Характеристика источников загрязнения окружающей среды ТМ

ТМ	Источник загрязнения <i>сеть автодорог и заправочных станций</i>
Цинк	+
Медь	+
Свинец	+
Кадмий	+

1.2.6 Влияние фонового загрязнения территорий вблизи выбранных промышленных площадок Северного промышленного узла г.о. Тольятти

Существующий уровень загрязнения атмосферного воздуха (фоновое загрязнение) характеризуется концентрациями основных вредных веществ, которые создаются на рассматриваемой территории при функционировании промышленных объектов города и движении транспорта.

Согласно данным филиала Тольяттинской СГМО ГУ «Самарский ЦГМСР» на 2016 г, фоновые концентрации в районе расположения предприятия представлены в таблице 8 [89].

Таблица 8 - Уровень фоновых концентраций ЗВ

№ п/п	Загрязняющие вещества	Фактический уровень загрязнения мг/м ³	ПДКсс, мг/м ³	ПДКмр, мг/м ³
1.	Углерод оксид	2,8	0,47	0,48
2.	Предельные и непредельные углеводороды C1-C10	2,9		0,054
3.	Железо	2,7	0,06	
4.	Медь	0,26	0,08	
5.	Марганец	0,05	0,05	
6.	Никель	0,001	0,01	
7.	Свинец	0,12	0,27	
8.	Бензол	0,04	0,3	
9.	Диоксид азота	0,34	1,25	0,75
10.	Диоксид серы	0,007	0,02	0,01
11.	Аммиак	0,42	1,25	1,1
12.	Формальдегид	0,031	1,67	0,63
13.	Толуол	0,08		0,1
14.	Взвешенные вещества	0,3	0,67	0,4
15.	Оксид азота	0,05	0,17	
16.	Гидрофторид	0,05	1,00	
17.	Бенза/а/пирен	1,6·10 ⁻³	1,6	

Анализ фонового атмосферного воздуха показал, что практически для всех поллютантов, кроме оксида углерода, предельных и непредельных углеводородов C1-C10, железа и меди, не превышают установленные гигиенические нормативы, содержание марганца соответствует ПДКсс.

Анализ среднегодового загрязнения атмосферного воздуха показал, что практически для всех поллютантов, кроме диоксида азота, аммиака, формальдегида, бенз/а/пирена, концентрации загрязняющих веществ не превышают установленные гигиенические нормативы [10].

1.2.7 Комплексная оценка уровня загрязнения Северного промышленного узла г.о. Тольятти

Состояние ПП напрямую зависит от состояния снежного покрова, атмосферного воздуха и выпадения осадков. 80-90 % всей массы загрязнителей атмосферного воздуха оседают в снежном покрове. Скорость осаждения колеблется в больших пределах, однако, по мнению Т. McKone и J.Daniels, средняя скорость осаждения газообразных веществ - 600 м/сут, для твёрдых частиц -500 м/сут [48, 69].

Для изучения влияния атмосферных осадков на динамику содержания химических веществ в почве отбор проб производят до и после дождя в одних и тех же точках.

В районах, подверженных интенсивному антропогенному воздействию, при образовании снега происходит вымывание загрязняющих веществ из воздуха, в результате чего концентрация химических веществ в снежном покрове в 2-3 раза превышает их содержание в атмосферном воздухе [8, 51, 78].

На основании результатов сопряженных исследований металлов в атмосферном воздухе и почве в ряде крупных промышленных городов выявлены количественные связи между концентрациями некоторых металлов в этих сопредельных средах.

«Установлены достоверные корреляции, на примере свинца, ртути и меди, выраженные следующими уравнениями регрессии:

— зависимость между содержанием свинца в атмосферном воздухе (x) и почве (y): $y = 1324x + 6,3$;

— зависимость между содержанием меди в атмосферном воздухе (x) и почве (y): $y = 526x + 457$;

— зависимость между содержанием ртути в атмосферном воздухе (x) и почве (y): $y = 1,3x + 0,01$.

Кроме того, выявлена зависимость между концентрацией свинца в атмосферном воздухе (x) и пылевых выпадениях из атмосферы, осажденных и уловленных снежным покровом (y): $y = 5317x + 130$ [43].

На основании взаимосвязи загрязнения ПП и снежного покрова рассмотрена пространственная структура загрязнения снежного и почвенного покрова г.о. Тольятти и Самарской области в целом по данным ФГБУ Приволжской УГМС (рис. 12-17).

Определено значительное загрязнение снежного покрова тяжёлой фракцией нефтепродуктов промышленной зоны 5,09-3,99 мг/л; сульфатами 40,6 мг/л; солями аммония 3,8-5,9 мг/л; нитратами 11,4-15,5 мг/л. Содержание бензина превышает ПДК, так же превышено содержание аммиачного азота [99].

Как показали исследования, в течение зимы происходит накопление токсических соединений в снежном покрове. Показатели загрязнения снегового покрова СЗЗ ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»: нефтепродукты - 710 мг/м², бензин 75 мг/м², фенол- 3 мг/м², ксилол - 18 мг/м², аммиак - 1800 мг/м², сульфаты - 12000 мг/м², нитраты - 16800 мг/м² [78].

Величины ПДК вредных веществ, определяемых в снежном покрове, представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Значения ПДК ЗВ в снежном покрове

№ п/п	Ингредиенты	Класс опасности	ПДК, мг/л
1.	Сульфаты	4	100
2.	Азот нитратный	4	9,0
3.	Азот аммонийный	4	0,4
4.	Хлориды	4	300
5.	Магний	4	40
6.	Кальций	4	180
7.	pH	4	6,5-8,5
8.	Na + K	-	170

Согласно данным ФГБУ «Приволжское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» основываясь на комплексной оценке состояния почвенного покрова необходимо контролировать следующие показатели загрязнения ПП и снежного покрова (рис. 11) [88].



Рисунок 11 - Контролируемые показатели загрязнения ОС

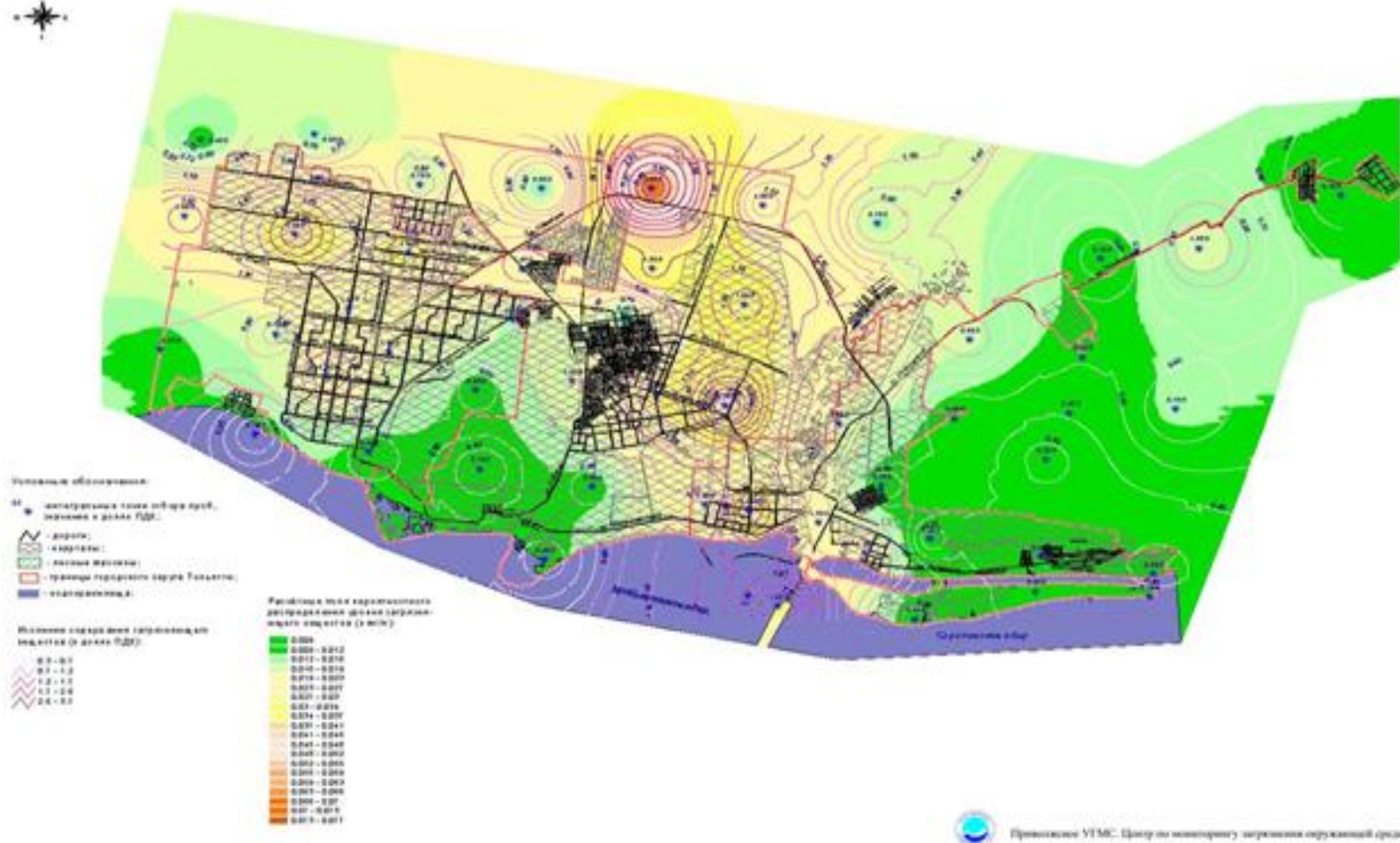


Рисунок 12– пространственная структура загрязнения снежного покрова азотом нитратным г.о. Тольятти

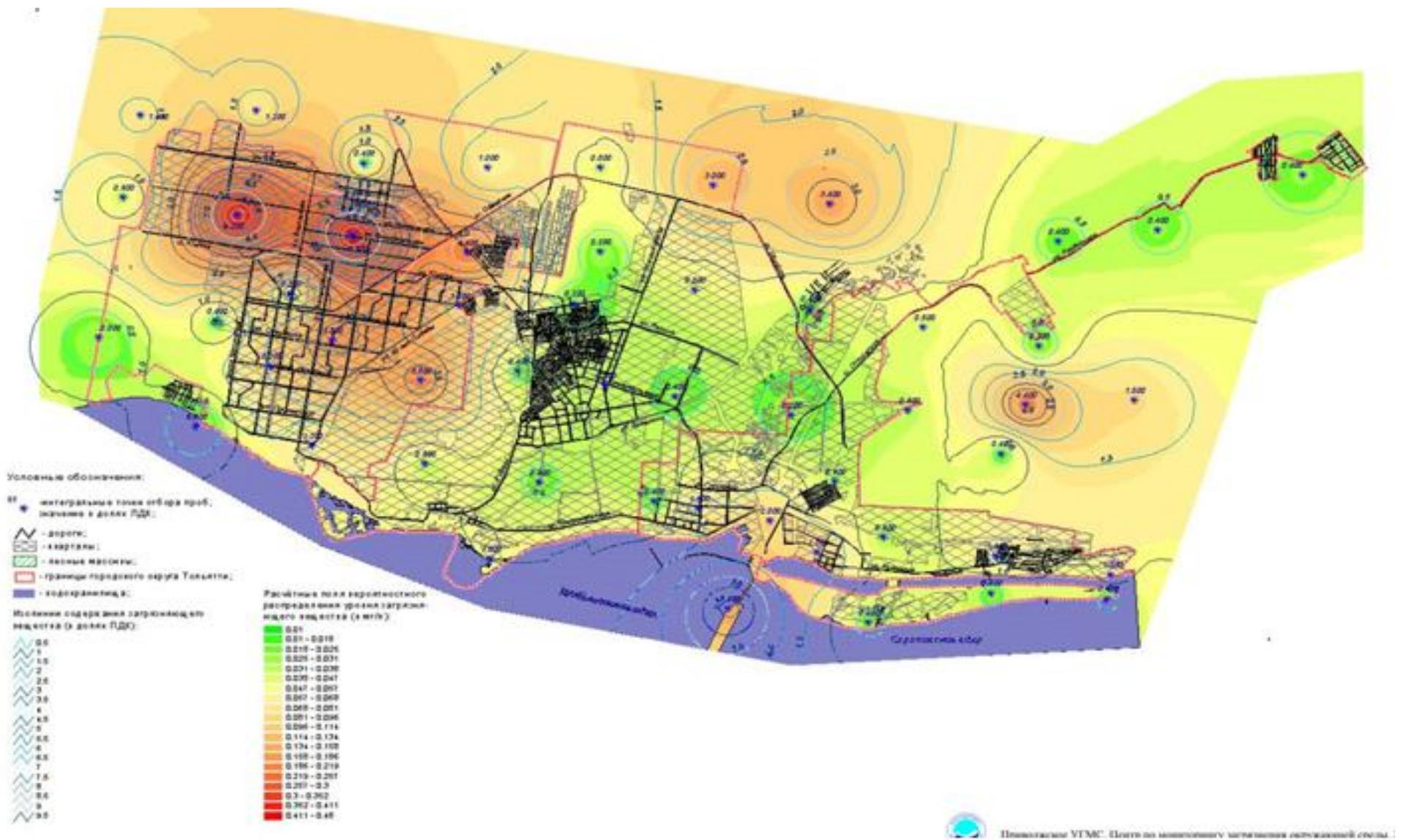


Рисунок 13– Пространственная структура загрязнения снежного покрова г.о. Тольятти нефтепродуктами

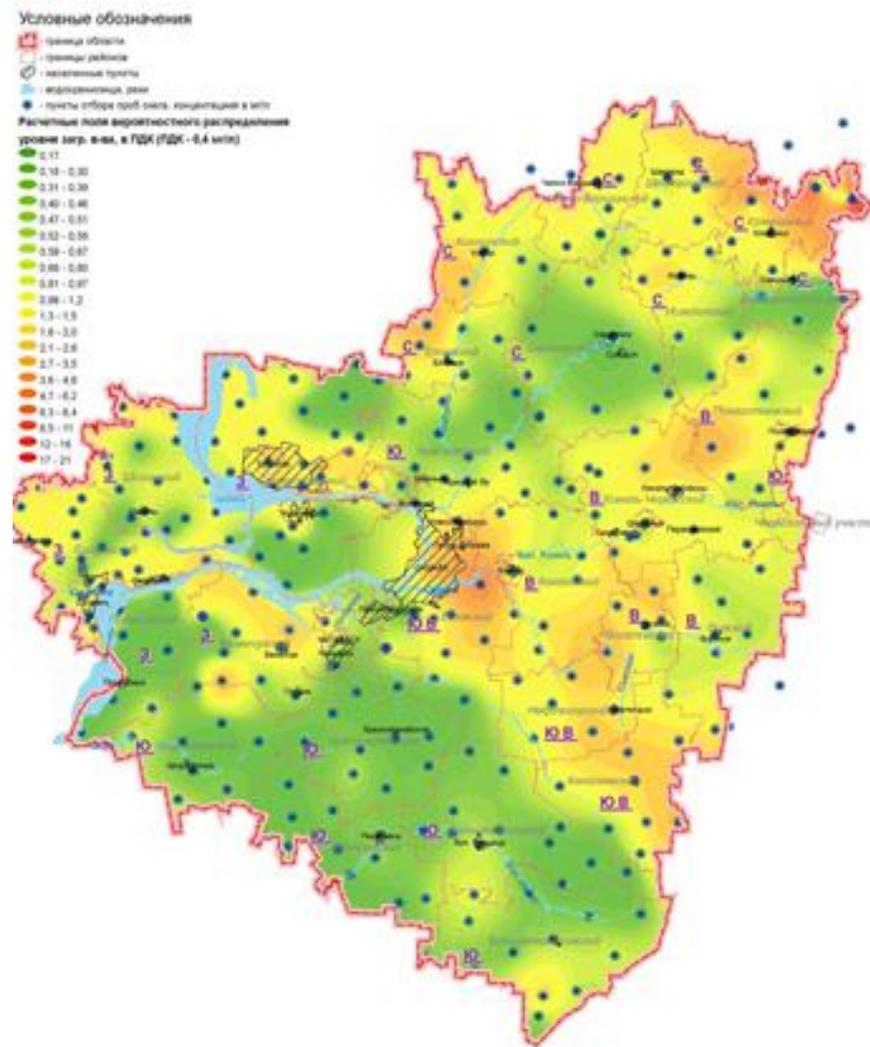


Рисунок 14 – Загрязнения снежного покрова Самарской области аммонийным азотом

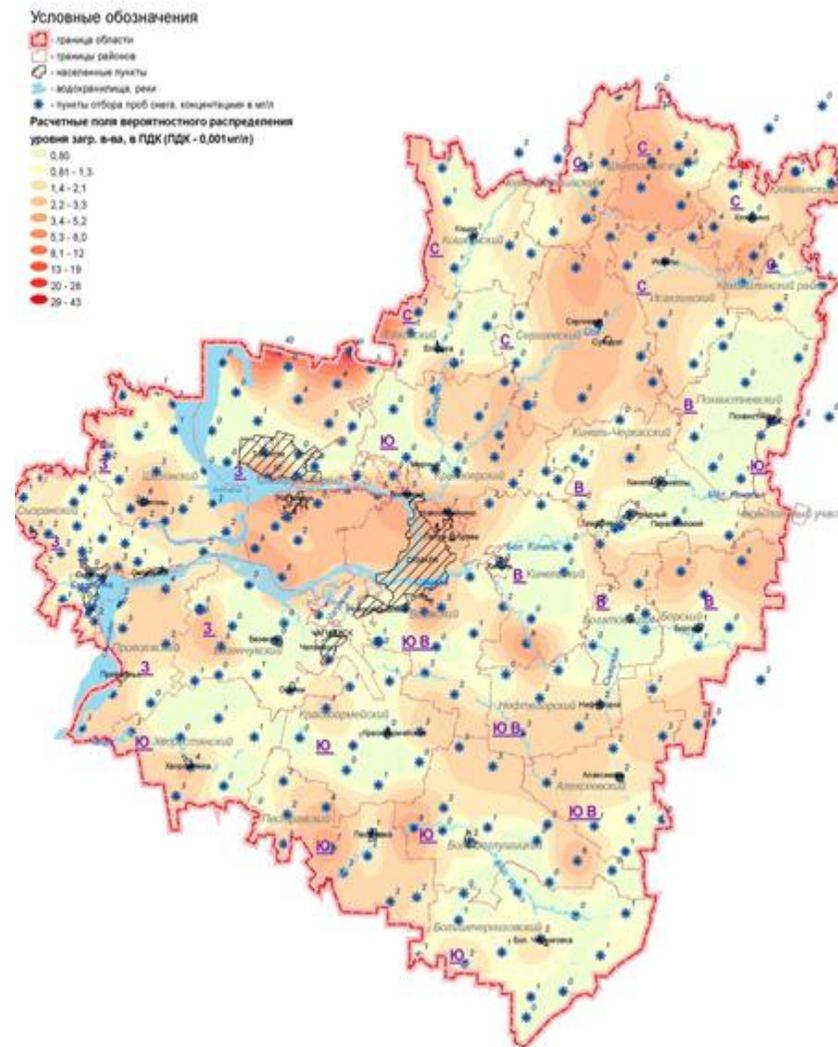


Рисунок 15 – Загрязнения снежного покрова Самарской области соединениями меди

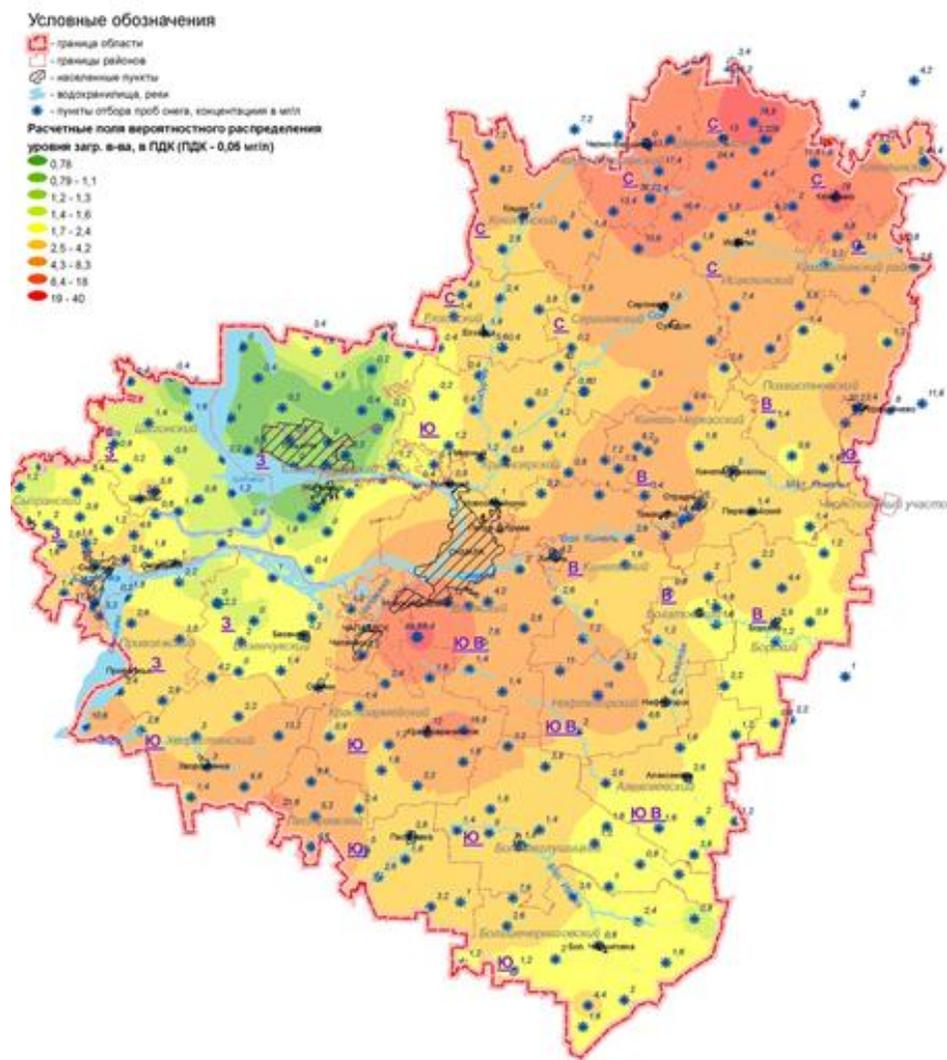


Рисунок 16 – Загрязнения снежного покрова Самарской области нефтепродуктами

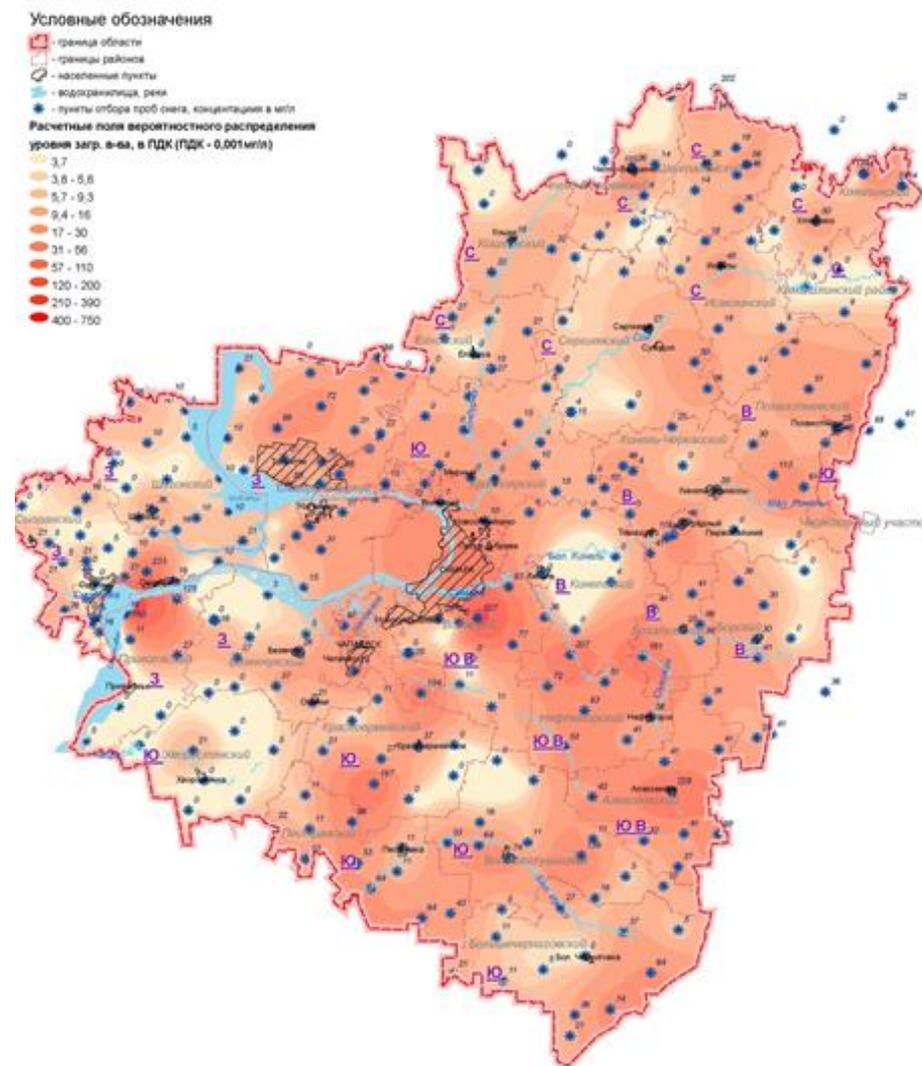


Рисунок 17 – Загрязнения снежного покрова Самарской области соединениями фенола

На основе данных ФГБУ Приволжской УГМС можно сделать вывод, что на территории г.о. Тольятти содержание фенола в снежном покрове варьируется от 36 до 88 мг/л (ПДК 0,001 мг/л); нефтепродуктов от 0,2 до 0,6 мг/л (ПДК 0,05 мг/л), аммонийного азота от 0,3 до 2,0 мг/л (ПДК 0,4 мг/л); меди от 1 до 10 мг/л (ПДК 0,001 мг/л), таким образом, по всем показателям выявлено превышение ПДК.

На территории Северного промышленного узла содержание азота нитритного составляет 1,7-2,8 мг/л рядом с Обводным шоссе 1,1 мг/л (ПДК 9,0 мг/л), нефтепродуктов 0,4-0,8 мг/л, рядом с Обводным шоссе 3,0 мг/л (ПДК 0,05 мг/л) [99].

1.3 Анализ приоритетных загрязняющих веществ ПП территории Северного промышленного узла г. о. Тольятти

1.3.1 Приоритетные загрязняющие вещества (свойства веществ и их взаимодействие с ПП)

В результате анализа источников загрязнения, расположенных в Северном промышленном узле г. о. Тольятти, а именно, ООО «СИБУР Тольятти», ПАО «Куйбышевазот», АЗС и СТО, а так же с учетом фоновых концентраций, определены приоритетные загрязняющие вещества, аккумулирующиеся в ПП (табл. 10). Вещества принадлежат к 1-4 классу опасности и оказывают токсическое воздействие на ПП.

Таблица 10 – Вещества, поступающие в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти

Код	Наименование вещества	Выбросы, т/г	Класс опасности	Формула	Величина ПДК (мг/кг) с учетом фона (кларка)	Лимитирующий показатель вредности
0143	Марганец и его соединения	0,1864941	2	Mn	1500	Общесанитарный
0203	Хром шестивалентный	0,0070961	1	Cr(+6)	0,05	Общесанитарный
0304	Оксид азота	84,409454	3	NO	-	-
0322	Серная кислота (по молекуле H ₂ SO ₄)	3,6200861	2	H ₂ SO ₄	160,0	Общесанитарный

Продолжение таблицы 10

Код	Наименование вещества	Выбросы, т/г	Класс опасности	Формула	Величина ПДК (мг/кг) с учетом фона (Кларка)	Лимитирующий показатель вредности
0602	Бензол	5,6423726	2	C ₆ H ₆	0,3	Воздушно-миграционный
0616	Диметилбензол	7,4184827	3	C ₈ H ₁₀	0,3	Транслокационный
0621	Метилбензол	32,03664	3	C ₇ H ₈	0,3	Воздушно-миграционный
1071	Фенол	0,3016	2	C ₆ H ₆ O	не определена	Воздушно-миграционный
0146	Медь оксид (в пересчете на медь)	0,30074	2	Cu	3,0	Общесанитарный
0164	Никель оксид (в пересчете на никель)	0,0014761	2	Ni	4,0	Общесанитарный
0184	Свинец и его неорганические соединения (в пересчете на свинец)	0,1200042	1	Pb	130 (валовая форма)	Общесанитарный
0333	Сероводород	0,0272432	2	H ₂ S	0,4	Воздушно-миграционный
0342	Фториды газообразные	0,0719473	2	F	2,8	Транслокационный
0620	Этилбензол	0,4676701	2	C ₈ H ₈	0,1	Воздушно-миграционный
	Формальдегид (метаналь)	0,773647	2	CH ₂ O	7,0	Воздушно-миграционный
0703	Бенз/а/пирен	0,0016094	1	C ₂₀ H ₁₂	0,02	Общесанитарный

Не все вещества, представленные в таблице 10, являются поллютантами, так, например, азот способствует образованию органического вещества, лишь его превышение и трансформация может оказывать губительное влияние на растения.

1.3.2 Влияние приоритетных загрязняющих веществ на ПП

Северного промышленного узла г.о. Тольятти

Класс опасности загрязняющих веществ, выявленные в результате анализа источников антропогенного воздействия на почвенный покров территорий Северного промышленного узла (жилая зона, транспортные магистрали, промышленная зона, почвы с/х), варьируется от 1 до 4. Вещества являются токсичными и канцерогенными, аккумулируясь в почве, вызывают серьезные изменения в качественном и количественном составе почвы, а так же вносят изменения в экосистему почвы, вызывая резкие перепады развития патогенных микроорганизмов и снижение активности важных для

существования и самовосстановления экосистемы микроорганизмов. Воздействие приоритетных ЗВ, выявленных в результате анализа, представлено в таблице 11.

Таблица 11 – Влияние загрязняющих веществ на ПП

№	Вещество	Воздействие на ПП
1.	Бензол	Способен к транслокации в растениях, оказывает влияние на самоочищение почвы, угнетает сапрофитную флору, стимулирует рост актиномицетов. Оказывает токсикологическое действие на микроорганизмы [83].
2.	Метилбензол (толуол)	Трансформация из почвы в растения. Снижение активности ферментов. Стимулирует рост и размножение гетеротрофных бактерий [30, 82]. На поверхности почв имеет короткий период полураспада [98].
3.	Фенол	Ингибирует рост патогенных грибов или уменьшает скорость размножения вирусов. Ухудшает санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов [54].
4.	Бенз/а/пирен	Бензапирен проникает в растения и служит кормом для скота или используются в питании человека. Концентрация бензапирена в растениях выше, чем его содержание в почве, а в продуктах питания (или кормах) выше, чем в исходном сырье для их изготовления. Этот эффект наращивания концентрации химических веществ, называется биоаккумуляция.
5.	Нефтепродукты	Нефтяные загрязнения вызывают нарушение биологического равновесия, тем самым отрицательно воздействуя на биоту. Снижает процесс самоочищения, вызывает деструкцию, а так же Изменения в химическом составе, свойствах и структуре почв. Что в свою очередь влияет на гумусовый горизонт: количество углерода резко увеличивается, но ухудшаются свойства почв, как питательного субстрата для растений. Гидрофобные частицы нефти затрудняют поступление влаги к корням растений, что приводит к их физиологическим изменениям. Продукты трансформации нефти резко изменяют состав гумуса.
6.	Формальдегид	Убивает как вегетативные формы, так и споры. Он способен подавлять жизнедеятельность микроорганизмов в зависимости от его концентрации и времени контакта. Под действием формальдегида содержание почвенных бактерий сокращается в 30 раз, что приводит к потере плодородных свойств почв. Способствует угнетению корневой системы, увеличению подвижности верхнего почвенного покрова, уменьшению механической прочности, вследствие чего активизируются экзогенные процессы: ветровая и водная эрозия почв, оврагообразование в пониженных частях рельефа.

Продолжение таблицы 11

№	Вещество	Воздействие на ПП
7.	Аммонийный азот	Полная остановка роста растений, задерживается созревание плодов у растений, они имеют большую вегетативную массу (листья и стебли), но не успевают сформировать хороший урожай. Преждевременное старение нижних листьев.
8.	Аммиак	Высокая токсичность и химическая агрессивность аммиака приводит к ухудшению плодородия почвы. Ухудшение почвенных показателей: структура, содержание гумуса, уровень pH, состояние микрофлоры [46, 54].
9.	Азот общий	Замедляет созревание урожая: у корне- и клубнеплодов происходит израстание в ботву, у злаков - полегание, в корнеплодах снижается содержание сахаров, в картофеле - крахмала, а в овощных и бахчевых культурах возможно накапливание нитратов выше предельно допустимых концентраций (ПДК). При избытке азота молодые плодовые деревья бурно растут, начало плодоношения отодвигается, затягивается рост побегов и растения встречают зиму с невызревшей древесиной.
10.	Серная кислота (по молекуле H_2SO_4)	Изменение кислотности почв, закисление верхних горизонтов, что отрицательно сказывается на жизненном состоянии и структуре биоценоза [93].
11.	Сернистые соединения (S)	Резко увеличивается число сероокисляющих микроорганизмов (<i>Thiobacillus novellus</i>) и грибов, что является индикатором загрязнения серой. При длительном воздействии даже низких концентраций SO_2 его содержание в тканях растений может возрасти в 2—2,5 раза по сравнению с фоном.
12.	Хлориды	Соль отрицательно влияет на растительность, вызывая пережжённые или коричневые листья. Нарушается дыхание и процесс фотосинтеза. При повышении уровня токсичности, зелёная масса будет просто уничтожена. Поступление небольшого количества соли в корневую систему растений может привести к преждевременному пожелтению листьев и раннему опадению, так же замедляется рост растений. Высокое содержание хлора в почве оказывает негативное влияние на поступление других важных анионов. При очень высоких концентрациях хлориды оказывают прямое токсическое воздействие на растения. Накопление хлора в поверхностных горизонтах при испарении влаги приводит к хлоридному засолению почв.
13.	Фториды	Попадая в почву, фтор ингибирует многие ферментативные процессы в системе почва–растение. Загрязнение фтором техногенного происхождения вызывает разрушение глинистых и других минералов, деструкцию гумусово-минеральных комплексов (выщелачивание органического вещества). Фтористые соединения оказывают негативное влияние на почвенные микроорганизмы. Фтор влияет на метаболизм растений и способен вызывать снижение темпов поглощения кислорода, расстройства респираторной деятельности, снижение ассимиляции питательных веществ, уменьшение содержания хлорофилла.

Продолжение таблицы 11

№	Вещество	Воздействие на ПП
14.	Свинец	Повышенное содержание свинца в растениях ингибирует дыхание и замедляет процесс фотосинтеза, в некоторых случаях приводит к повышению содержания кадмия и уменьшению поступления цинка, кальция, фосфора, серы, вследствие чего уменьшается урожайность. Внешними признаками избыточного содержания свинца являются возникновение темновато-зеленоватых листочков, скручивание листьев, слабая листва, концентрация больше 10 мг/кг высушенного вещества считается токсичной для многих культурных растений [49].
15.	Хром	Является крайне нестабильным и легко мобилизуется в кислых и щелочных почвах. Снижение его подвижности в почвах приводит к дефициту в растениях. Вызывает снижение темпов роста, увядание надземной части растения, дефекты корневой системы, хлороз листьев. Избыточное содержание металла в растениях приводит к внезапному уменьшению концентраций физиологически значимых элементов, таких как К, Р, Fe, Mn, Cu, В.
16.	Марганец	Оказывает значительное влияние на плодородие почвы [49]. Увеличение подвижности алюминия и марганца в почве способствует повышенной кислотности. Их повышенное содержание неблагоприятно для растений. В восстановлении окисленных форм марганца принимают участие разнообразные гетеротрофные микроорганизмы (<i>Bacillus circulans</i> и <i>Clostridium polyмуха</i>). При содержании в почве ионов алюминия, железа и марганца, ее токсичность для растений и почвенных микроорганизмов увеличивается.
17.	Медь	Медь в составе белков в зелёных клетках отвечает за связывание солнечной энергии. Медь активирует фермент, предотвращающий разрушение клеток растения [31].
18.	Мышьяк	Загрязнение почв мышьяком вызывает, гибель дождевых червей. Некоторые растения способны аккумулировать мышьяк в количествах превышающих его концентрацию в почве. Вызывает серьезные нарушения в обмене веществ в клетке, снижает биологическую активность почвы или гибель микроорганизмов [31, 49].
19.	Никель	По биохимическим свойствам схож с железом и кобальтом. Токсичность никеля для растений выражается в замедление фотосинтеза и транспирации, возникновении признаков хлороза листьев [87].

В результате анализа воздействия загрязняющих веществ, оказывающих негативное воздействие на почвенный покров, составлена схема влияния токсикантов на некоторые свойства почв и результату воздействий.

Так, например, сокращение количества гумуса, ухудшение плодородия; ухудшение воздухо- и водообмена; угнетение корневой системы растений;

передвижение токсикантов по пищевой цепи; токсическое воздействие на экосистему приводят к эколого-экономическому ущербу.

Активация экзогенных процессов: водной и ветровой эрозии; потеря плодородных свойств почв; снижение содержания микроорганизмов; нарушение биологического равновесия; изменение физико-химических свойств почвы приводят к затратам на восстановление экосистемы.

Сокращение почвенных бактерий в несколько десятков раз; уменьшение механической прочности; образование водонепроницаемой пленки; изменение рН почвы; подвижность верхнего почвенного покрова, приводят к ущербу от отчуждения (деградации) земель.



Рисунок 18 – Влияние загрязняющих веществ на ПП

На основе анализа приоритетных загрязняющих веществ и их влияния на почвенный покров составлена схема воздействия загрязняющих веществ на ПП. Так, например, подавление способности самоочищения почвенного покрова можно спрогнозировать по концентрации бензола, свинца, хрома,

меди, мышьяка, нефтепродуктов, фенола, бенз/а/пирена, формальдегида, фторидов, аммиака, соединений серы, марганца. Изменение физико-химических свойств почвы оценить содержанием: свинца; хрома, меди, мышьяка, фенола; бензола, бенз/а/пирена, аммиака. Сокращение количества гумуса, ухудшение плодородия почвенного покрова оценить содержанием: Нефтепродуктов, аммиака, формальдегида, хрома, фтора, марганца.

Посредством этой схемы можно определить методы и срок необходимый для снижения антропогенной нагрузки на почвенный покров.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОЧВЕННЫЙ ПОКРОВ

Передвижение по пищевой цепи	Подавление способности самоочистения	Токсическое воздействие на экосистему	Снижение содержания микроорганизмов
ПДК (ОДК) мг/кг: Бензол-0,3; Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Нитраты – 130; Тoluол-0,3, Бенз/а/пирен -0,02.	ПДК(ОДК) мг/кг: Бензол, 0,3; Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Нефтепродукты 0,5; Фенол (0,001), Бенз/а/пирен- 0,02, Формальдегид -7,0; Фтор -2,8; Аммиак, Сернистые соед. -160; Марганец – 1500.	ПДК (ОДК) мг/кг: Тoluол-0,3, Бензол-0,3, Хром 0,05; Медь 3,0; Нефтепродукты – 0,5; Свинец 6,0; Мышьяк 2,0; Нитраты – 130.	ПДК(ОДК) мг/кг: Бензол, 0,3; Свинец 6,0; Хром 0,05; Мышьяк 2,0; Нефтепродукты 0,5; Фенол (0,001), Бенз/а/пирен- 0,02, Медь 3,0; Формальдегид -7,0; Фтор -2,8; Аммиак, Сернистые соед. -160; Марганец – 1500.
Снижение активности ферментов	Нарушение биологического равновесия	Сокращение количества гумуса, ухудшение плодородия	Угнетение корневой системы растений
ПДК (ОДК) мг/кг: Бензол - 0,3; Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Фенолы - 0,02;. Фтор -2,8	ПДК (ОДК) мг/кг: Железо 0,06; Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Нитраты – 130; Цианиды - 5,0; Аммонийный азот - 2,0.	ПДК(ОДК) мг/кг: Нефтепродукты – 0,5 ; Аммиак, Формальдегид - 7,0; Хром 0,05; Фтор – 2,8; Марганец -1500	ПДК(ОДК) мг/кг: Формальдегид - 7,0; Нитраты – 130, Тoluол - 0,3; Бензол - 0,3. Фтор – 2,8; Аммиак, Аммонийный азот - 2,0, Хлориды
Уменьшение механической прочности	Изменение pH	Изменение физико-химических свойств почвы	Нарушение биологического равновесия
ПДК(ОДК) мг/кг: Формальдегид - 7,0; Хром 0,05.	ПДК(ОДК) мг/кг: Аммиак, Сернистые соед. -160, Хлориды	ПДК (ОДК) мг/кг: Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Фенолы - 0,02; Бензол - 0,3., Бенз/а/пирен- 0,02, Аммиак.	ПДК (ОДК) мг/кг: Нефтепродукты-0,5; Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Нитраты – 130; Аммонийный азот - 2,0.

Рисунок 19 – Схема воздействия загрязняющих веществ на ПШ

1.3.3 Анализ основных показателей ПП

Основные показатели, характеризующие качество почвенного покрова представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Основные показатели, характеризующие качество почвенного покрова

№	Основные показатели, характеризующие качество ПП	Характеристики
1.	Физико-химическая поглотительная способность	<p>— способность грунта к обмену катионов или анионов твердой фазы грунта с почвенным раствором;</p> <p>— материальным носителем обменной способности почв является почвенный поглощающий комплекс (ППК);</p> <p>— обменные катионы: Na^+, Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} и др.;</p> <p>— кислые почвы характеризуются преобладанием ионов Al^{3+} и H^+;</p> <p>— засоленные – ионы Na^+;</p> <p>— черноземы – ионы Ca^{2+};</p> <p>— в обменной форме в почвах находятся многие микроэлементы, такие как Zn^+, Cu^{2+}, Mn^{2+} и др.</p>
2	Кислотность почв	<p>— реакция среды (рН) находится в зависимости от нахождения ионов водорода (H^+) и является признаком кислотности либо щелочности почв;</p> <p>— варьируется от 3,5 – сильнокислая, 7 – нейтральная, 8,5 – сильнощелочная, с увеличением рН повышается вероятность образования нерастворимых гидроокисей и карбонатов;</p> <p>— уменьшение до минимального количества доступности токсичного металла растениям рН обязано поддерживаться приблизительно 6,5;</p> <p>— кислотность определяется диссоциацией многофункциональных групп гумуса, микробиологическим разложением органического элемента, другие источники – глинисто-силикатные минералы и гидроокиси Fe и Al.</p>

Продолжение таблицы 12

№	Основные показатели, характеризующие качество почвы	Характеристики
3	Фактор интенсивности	<p>— силу моментального воздействия кислот либо оснований на почву и растения находят в зависимости поступления минеральных элементов в растения в отрезок времени;</p> <p>— интенсивность подкисления почв определяется в зависимости от баланса между ионами H^+ и Al^{+3}, буферности почв, стабильности реакции во времени. Различают 2 формы кислотности грунта: актуальную и потенциальную.</p>
3.1	Актуальная кислотность	<p>— активная концентрация ионов водорода (рН) в почвенном растворе (водная вытяжка);</p> <p>— определяется потенциометрически;</p> <p>— кислотность, которая непосредственно воздействует на корневую систему и почвенные микроорганизмы.</p>
3.2	Потенциальная кислотность	<p>— количество ионов водорода, находящихся в ППК, при распространенных обстоятельствах могут быть перемещены в раствор, таким образом, наиболее подвижная доля ионов водорода перемещается в раствор при обработке грунта избытком нейтральных солей (например, KCl).</p>
3.2.1	Потенциальная кислотность	<p>— степень прочности связи «ионы водорода ППК» отражается в различной кислотности</p>
3.2.2	Обменная кислотность	<p>— представлена наиболее подвижной частью ионов водорода, содержащихся в ППК и извлекающихся раствором KCl;</p> <p>— наиболее вредная кислотность, представленная подвижными ионами H^+ и Al^{+3};</p> <p>— по показателям рН солевой вытяжки определяют степень кислотности почв.</p>

1.3.4 Анализ ЗВ на основании гигиенических нормативов и санитарно-эпидемиологических правил и нормативов

Для оценки гигиенической опасности загрязнения почв выбор химических веществ – показателей загрязнения проводится с учетом:

1. Специфики источников загрязнения, определяющих комплекс химических элементов, участвующих в загрязнении почв изучаемого региона;

2. Приоритетности загрязнителей в соответствии со списком ПДК химических веществ в почве и их классов опасности;

3. Характером землепользования.

В соответствии с гигиеническим нормативом ГН 2.1.72041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве», для общей оценки степени загрязнения почвы следует провести исследование почвы на следующие виды элементов: бенз/а/пирен, бензин, бензол, ванадий, ванадий+марганец, диметилбензолы (1,2-; 1,3-; 1,4-диметилбензол), комплексные гранулированные удобрения, комплексные жидкие удобрения, марганец, метилбензол, мышьяк, формальдегид [10].

Согласно санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам СанПиН 2.1.7.1287-03 «Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы» для оценки санитарного состояния почв территорий населенных мест необходимо контролировать основные показатели. В соответствии с деятельностью предприятий и объектами, расположенными в непосредственной близости к Северной промышленной зоне выделены основные функциональные зоны и показатели, представленные в таблице 13.

Знак '+' означает обязательность определения показателя при санитарного состояния почв, знак '-' показатель необязательный, знак '+/-' показатель обязательный при наличии источника загрязнения [73].

Таблица 13 - Основные показатели оценки санитарного состояния

ПОЧВ

№ п/п	Наименование Показателя	Объекты наблюдения. Функциональные зоны, Территории			
		Жилая зона	Транспортные магистрали	Промышленная зона	Почвы с/х (огороды)
1.	Санитарное число (отношение белкового азота к общему орг. числу)	+ -	-	-	+ -
2.	Аммонийный азот, мг/кг	+	+	+ -	+ -
3.	Нитратный азот, мг/кг	+	+	+ -	+
4.	Хлориды, мг/кг	+ -	+ -	+ -	+ -
5.	рН	+ -	+ -	+ -	+ -
6.	Пестициды (ост. кол-во), мг/кг	+	-	+ -	+
7.	Тяжелые металлы, мг/кг	+	+	+	+
8.	Нефть и нефтепродукты, мг/кг	+	+	+	+
9.	Фенолы летучие, мг/кг	+	+ -	+	+ -
10.	Сернистые соединения, мг/кг	+	+	+	+ -
11.	Канцерогенные вещества, мг/кг	+	+	+	+
12.	Мышьяк, мг/кг	+	+	+	+
13.	Радиоактивные вещества, Кл/г	+	+	+	+
14.	Цианиды, мг/кг	+	+	+	+

В результате анализа источников загрязнения почвенного покрова Северного промышленного узла г. о. Тольятти, с учетом особенностей территорий, функциональных зон и требований к общей оценке степени загрязнения почвы (ГН 2.1.72041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве», «СанПиН 2.1.7.1287-03 Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы») полный список загрязняющих веществ, при рассмотрении уровня загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла, представлен в таблице 14 [10, 73].

Таблица 14 - Перечень загрязняющих веществ, в соответствии с требованиями ГН 2.1.72041-06 и СанПиН 2.1.7.1287-03

№ п/п	Вещество	Класс опасности	ПДК (ОДК) мг/кг
1.	Бензол	1	0,3
2.	Метилбензол	3	0,5
3.	Формальдегид	2	7,0
4.	Фенолы	2	(не определена) 0,001 для снежного покрова
5.	Нитраты	1	130
6.	Хлориды	4	350
7.	Цианиды	2	5,0
8.	Сернистые соединения		160
9.	Нефтепродукты	2	0,5
10.	Общий азот		0,38-0,48 % для чернозема типичного
11.	Тяжелые металлы: (массовая доля)		
	— Свинец	1	6,0
	— Хром	1	0,05
	— Медь	2	3,0
	— Марганец		

1.3.5 Характеристика ПП Самарской области и г.о. Тольятти

На основании Государственного доклада «О состоянии окружающей природной среды и рациональном использовании природных ресурсов в Самарской области» на территории области наблюдается устойчивая тенденция деградации почвенного покрова, которая сказывается на продуктивности земель и вызывает расширение ареалов проблемных и кризисных экологических ситуаций [22]. Антропогенные воздействия на почвенный покров интенсивно возрастают, их негативные последствия характеризуются усилением процессов эрозии, подтопления, загрязнения и захламления земель, разрушения почвенного и растительного покрова. Снятие и использование плодородного слоя почвы отражено в таблице 15.

Таблица 15 - Снятие и использование плодородного слоя почвы на территории Самарской области по состоянию на 01.01.2016 г.

Наименование показателя	Количество
Наличие заскладированного плодородного слоя почвы на 01.01.2015 – всего	9629,67 тыс. м ³
За отчетный период 2015 г. снято плодородного слоя почвы:	
- площадь	1969,99 га
- объем	6636,32 тыс. м ³
Использовано плодородного слоя почвы, в том числе на:	7097,99 тыс. м ³
- рекультивацию земель	7057,67 тыс. м ³
- улучшение малопродуктивных угодий	0,00 тыс. м ³
- другие цели	40,32 тыс. м ³
Улучшение малопродуктивных угодий снятым плодородным слоем почвы	0,00
Наличие заскладированного плодородного слоя почвы на 01.01.2017	9171,31 тыс. м ³

Вследствие влияния совокупности эрозийных процессов с другими факторами в почвах наблюдается уменьшение гумусового слоя, снижение содержания гумуса (дегумификация), потеря важнейших элементов питания. В Самарской области обеспеченность пахотных почв гумусом по состоянию на 01.01.2016 составляет 4,22%, в Ставропольском районе 4,03% [22].

На территории г.о. Тольятти встречаются три типа почвы (рис. 20).

1. *Дерново-подзолистые почвы* имеют профиль: O—AO—A1—A2—A2/Vt—Vt—VtC—C.

Выделяется горизонт O — лесная подстилка (3–5 см), состоит из органического вещества разной степени разложения. В нижней части этого горизонта маломощный (2–3 см) органо-минеральный горизонт AO, содержащий значительное количество (от 30% и более) минеральных частиц механически связаны с массой органических остатков. Гумусовый горизонт A1 (5–12 см), содержит хорошо гумифицированное органическое вещество, образованное на месте и тесно связанное с минеральной частью почвы. Подзолистый горизонт A2, плитчато-листоватый, через горизонт A2/Vt сменяется иллювиальным горизонтом Vt, наиболее плотным и ярко окрашенным, с ярко выраженными признаками силикатного материала. Горизонт Vt постепенно переходит в материнскую породу

C - слабоизмененную процессами почвообразования, залегающую на глубине 2,5–3 м.

Дерново-подзолистые почвы приурочены к бедным по минералогическому составу почвообразующим породам, профиль состоит из серогумусового горизонта, элювиальной и иллювиальной толщи. Содержат 3-7 % гумуса(целина) и 1,2-2,5% (пашня) [96], являются наиболее плодородными среди подзолистых почв. Характеризуются малой мощностью дернового горизонта, кислой и сильнокислой реакцией (рН 3,3-5,5). В составе поглощённых катионов имеются Ca, Mg, H и Al, причём на долю H и Al приходится значительная часть, поэтому насыщенность основаниями верхних горизонтов редко превышает 50 %. Эти почвы бедны фосфором и азотом.

2. *Черноземы выщелоченные и оподзоленные*: имеют профиль: A1—A1B—Bt—Vca—Vcса—Cca.

Содержание гумуса в горизонте A1 колеблется в широких пределах (5–12%). Гумус гуматно-кальциевый, качественный состав отличается многокомпонентностью и дифференцирован в пределах горизонтов A1 и A1B и всего профиля в целом. Реакция слабокислая (рН 5,5–6,5), в нижней части профиля обычно нейтральная или слабощелочная. Наименьшее значение рН в подгумусовом горизонте. Поглощающий комплекс практически насыщен основаниями, хотя возможно появление некоторого количества обменного водорода в горизонте B. Сумма обменных оснований — 20–40 мг-экв. Гидролитическая кислотность не превышает, как правило, 5–7 мг-экв. По гранулометрическому и валовому составам обнаруживается постоянная, хотя и слабая, элювиально-иллювиальная дифференциация по профилю.

По содержанию гумуса, его запасам и качественному составу достоверных различий между выщелоченными и оподзоленными черноземами не наблюдается. Поглощающий комплекс практически полностью насыщен основаниями; рН выщелоченных черноземов выше (5,8–6,8), чем в оподзоленных и несколько уменьшается в подгумусовом горизонте. Минеральная масса не стабильна, отмечены признаки перемещения по

профилю R_2O_3 , более выражена миграция илистой фракции. В ряде случаев это улавливается не столько аналитическими методами, сколько микроморфологическими. Чернозёмы обладают хорошими водно-воздушными свойствами, отличаются комковатой или зернистой структурой, содержанием в почвенном поглощающем комплексе от 70 до 90 % кальция, нейтральной или почти нейтральной реакцией, повышенным естественным плодородием, интенсивной гумификацией и высоким, порядка 15 %, содержанием в верхних слоях гумуса. Вместе с гумусом в почве в виде сложных органо-минеральных соединений закрепляются такие элементы питания растений, как N, P, S, Fe и т.д [96].

Но химическому составу различные подтипы черноземов значительно отличаются друг от друга. Содержание в черноземах K_2O , Na_2O , MgO и P_2O_5 изменяется по горизонтам незначительно. В гумусе черноземов содержится около 5% азота.

Поглощающий комплекс черноземных почв насыщен Ca и Mg. Насыщенность их достигает 90—95%. Лишь оподзоленные и выщелоченные черноземы содержат заметное количество иона водорода, чем они отличаются от всех других черноземных почв. Большое содержание гумуса повышает емкость поглощения, которая у разных подтипов черноземов варьирует от 30 до 60 мг-экв. на 100 г почвы.

В черноземах на той или иной глубине накапливается углекислый кальций (иногда до 5 — 10% от общего веса почвы). Валовое содержание окиси кальция и магния увеличивается книзу и, дойдя до определенной глубины (около 1,5 м), постепенно уменьшается.

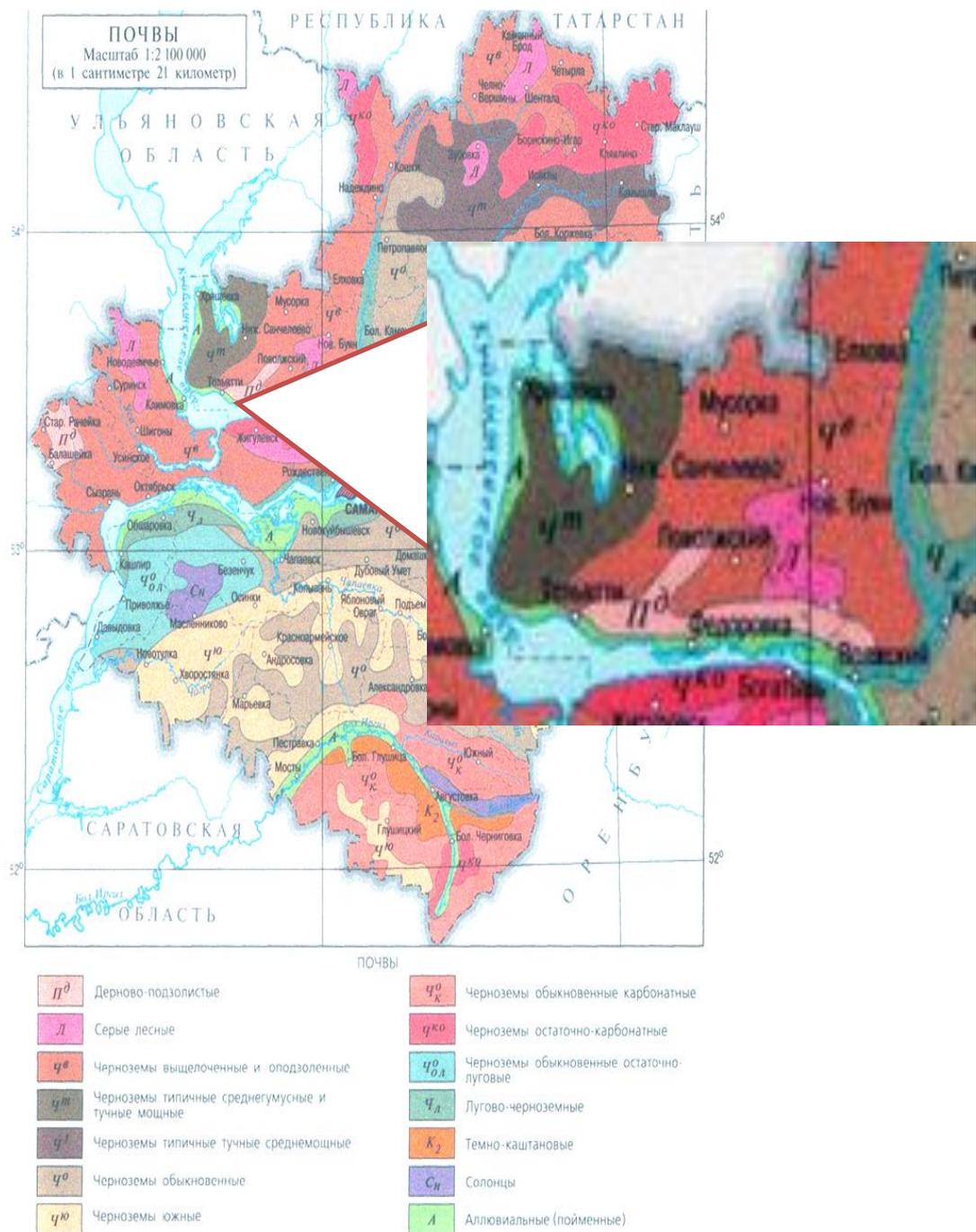


Рисунок 20 – Почвенный покров Самарской области

3. Черноземы типичные имеют профиль: А1—А1Вса—Вса—ВСа—Сса—Сса.

Прогумусированный слой подразделяется на два горизонта: А1 — темно-серый или черный, зернистый или комковато-зернистый и А1Вса, отличающийся побурением окраски и укрупнением структуры. Белесая присыпка, как правило, отсутствует. Для горизонта Вса характерна

неоднородная палево-серая окраска с серыми пятнами и языками. Структура обычно выражена неясно. Часто в этом горизонте наблюдается максимальное скопление карбонатов. Вскипание от HCl отмечено в нижней части горизонта A1 или горизонта A1B. Выделения карбонатов имеют форму прожилок и плесени, а с глубины около 200 см — журавчиков. Обычно много кротовин, иногда наблюдается перерытость профиля.

Содержание гумуса в горизонте A1 составляет 8–12%. Качественный состав его гуматно-кальциевый, не дифференцирован в пределах гумусового горизонта; pH 6,5–7,0 с глубиной обычно возрастает. Емкость поглощения — 35–60 мг-экв. Поглощающий комплекс полностью насыщен основаниями. Минеральная масса стабильна, перераспределения по профилю ила и R_2O_3 не обнаружено. Самую большую емкость имеют типичные черноземы. В состав поглощающего комплекса черноземов входит преимущественно кальций и магний [97].

Аналитическая характеристика, катионообменные свойства, кислотность почв, и валовый химический состав минеральной части почвы представлены в таблицах 16-17.

Таблица 16 - Аналитическая характеристика, катионообменные свойства и кислотность почв

Горизонт	Глубина	Глубина отбора образцов	Гумус	Общий азот	C/N	рН		ЕКО	Обменные основания		Насыщенность	Гидролитическая кислотность
						водный	солевой		Ca ²⁺	Mg ²⁺		
	См	%		ммоль(экв)/100 г почвы		%	ммоль(экв)/100 г почвы					
Черноземы типичные												
A1a	0-24	0-10	9.6	0.48	11.9	6.8	-	59.3	49.5	5.4	92	4.5
A1	24-50	40-50	7.5	0.38	11.6	7.0	-	55.5	49.0	5.1	98	1.5
B1ca	50-96	80-90	4.2	0.21	11.6	8.3	-	-	35.2	6.1	-	-
B2ca	96-135	100-110	2.3	0.12	11.6	8.5	-	-	16.2	13.1	-	-
Черноземы выщелоченные												
A1a	0-25	0-10	7.0	0.39	11.5	6.3	-	53.1	37.9	7.9	86	7.3
B1	45-77	40-50	3.8	0.27	8.1	6.5	-	43.1	33.6	5.3	90	4.2
A1	25-45	20-30	4.5	-	-	6.3	-	47.2	36.1	6.6	91	4.5
B2	77-110	80-90	1.9	0.15	7.4	6.6	-	36.7	28.6	5.4	93	2.7
C	110-130	120-130	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 16

Черноземы оподзоленные												
A1a	0-20	0-10	4.7	0.23	11	4.7	-	-	27.3	4.4	89	4.3
A1	20-50	30-40	2.9	0.17	10	4.7	-	-	24.1	4.0	89	3.7
AB	50-70	55-65	2.0	0.13	9	4.8	-	-	23.2	3.5	91	2.7
B1	70-94	75-85	0.5	-	-	5.0	-	-	23.2	3.5	94	2.0
Дерново-подзолистые												
A1a	0-23	0-10	1.9	-	-	5.6	4.3	-	9.7	3.7	-	4.7
A2	23-35	29-35	0.4	-	-	5.6	4.3	-	7.3	4.9	-	4.8
A2B	35-50	35-45	0.5	-	-	5.1	3.8	-	-	-	-	8.0
B1t	50-86	70-80	0.5	-	-	5.0	3.6	-	13.4	4.8	-	10.7
B2t	86-140	120-140	0.4	-	-	5.7	3.6	-	15.8	6.1	-	-
C	86-140	120-140	0.5	-	-	5.9	3.6	-	14.6	7.3	-	-

Таблица 17 - Валовой химический состав минеральной части почвы, % от прокаленной навески

Горизонт	Глубина	Глубина отбора образцов	Потеря при прокаливании, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
	См												
Черноземы типичные													
A1a	0-24	0-10	16.8	69.42	16.18	4.53	2.61	2.09	0.14	0.32	0.36	2.62	1.08
A1	24-50	40-50	15.7	68.84	15.84	4.44	2.74	2.14	0.19	0.28	0.31	2.61	0.96
B1ca	50-96	80-90	15.3	68.12	15.26	4.29	8.49	2.47	0.28	0.24	0.37	2.60	1.12
B2ca	96-135	100-110	14.8	68.10	14.69	4.17	10.83	2.33	0.23	0.23	0.36	2.47	1.14
Cca	135-	140-150	14.6	68.32	14.42	4.12	10.90	2.39	0.21	0.17	0.39	2.42	1.22
Черноземы выщелоченные													
A1a	0-25	0-10	10.3	76.1	15.15	3.87	2.17	1.32	-	0.13	0.33	-	-
B1	45-77	40-50	6.8	74.3	15.10	3.77	2.07	1.27	-	0.12	0.28	-	-
B2	77-110	80-90	4.7	74.7	16.62	2.44	1.82	1.35	-	0.09	0.16	-	-

Продолжение таблицы 17

Дерново-подзолистые													
A1a	0-23	0-10	3.3	80.32	10.53	2.77	1.16	0.84	0.23	0.08	2.36	1.07	80.32
A2	23-35	29-35	1.6	80.10	11.13	2.91	1.14	0.82	0.09	0.07		2.32	1.05
B1t	50-86	70-80	3.1	74.16	14.49	4.88	1.17	1.06	0.07	0.07		2.70	1.08
B2t	86-140	120-140	3.0	73.19	15.62	4.70	1.18	1.38	0.07	0.04		2.72	1.15
C	86-140	120-140	3.5	75.32	14.05	4.70	1.18	1.05	0.11	0.06		2.37	1.03

Вывод по первой главе

Проведен анализ уровня загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти. Рассмотрены основные источники загрязнения почвенного покрова Северного промышленного узла г. о. Тольятти, такие как ООО «СИБУР Тольятти», ПАО «Куйбышевазот», Тольяттинская ТЭЦ, АЗС, СТО, автомобильный транспорт.

Проведено комплексное исследование влияния источников загрязнения Северного промышленного узла г.о. Тольятти на химический состав почв и установлены основные геохимические показатели загрязнения почв, такие как гумус, плотность, кислотность, обменные основания.

В результате анализа источников загрязнения почвенного покрова Северного промышленного узла г.о. Тольятти составлен перечень приоритетных загрязняющих веществ.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПИ ТЕРРИТОРИИ СЕВЕРНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА Г.О. ТОЛЬЯТТИ

2.1 Отбор проб почвы для определения загрязняющих химических веществ

В рамках исследования рассматривается промышленная зона Центрального района г.о. Тольятти. Отбор проб почвы осуществлялся на основании ГОСТ 17.4.4.02-84 «Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». На исследуемой территории было определено 5 контрольных точек (рис. 21). Для определения содержания химических веществ в почве согласно ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб» была составлена одна объединенная проба для каждой контрольной точки, которая включала 5 точечных проб. Точечные пробы отбирались из одного горизонта методом конверта. Для химического анализа объединенная проба составлялась из пяти точечных проб, массой не менее 1 кг. Для контроля загрязнения нефтепродуктами, тяжелыми металлами и др. – точечные пробы отбирались послойно с глубины 0-5 и 5-20 см, каждая массой не более 200 г. Точечные пробы почвы, предназначенные для определения летучих химических веществ, были помещены во флаконы с притертыми пробками. Пробы почвы для химического анализа были высушены до воздушно-сухого состояния согласно требованиям ГОСТ 5180-84 «Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик». Воздушно-сухие пробы хранились в картонных коробках. При отборе точечных проб была исключена возможность вторичного загрязнения. Отобранные пробы нумеровались с указанием порядкового номера, места отбора, целевого назначения территории, вида загрязнения и даты отбора [13, 14, 21].

Экспериментальные исследования проб почвы проводились в Тольяттинском государственном университете в лабораториях Института химии и инженерной экологии.

Отбор проб почвы и контроль качества почвы производится в соответствии с СанПиН 2.1.7.1287-03 «Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почв».

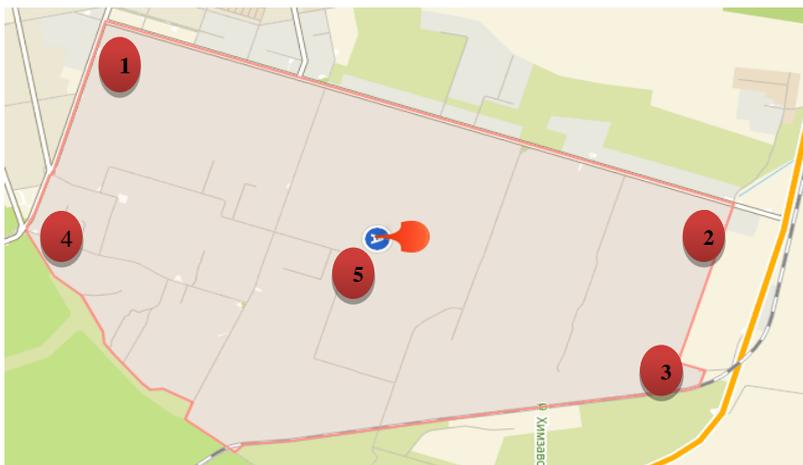


Рисунок 21 – Схема забора проб почвы на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

В ходе детальных исследований выполнено определение основных параметров почвы:

- влажность (5,4%);
- гидролитическая кислотность по Каппену (1,84 мгЭкв/100г);
- актуальная кислотность потенциометрическим методом (рН=7,8);
- электрическая проводимость (10,8 мкСм/см);
- удельная электрическая проводимость (1,067 мСм/см);
- плотный остаток вытяжки(0,418%)

В таблице 18 представлен перечень методик, на основании которых проводились исследования проб ПП территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

Таблица 18 – Перечень методик для определения содержания приоритетных ЗВ в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти

№ п/п	Наименование вещества	Методы определения
1.	Марганец	ГОСТ Р 50685-94, ГОСТ Р 50682-94
2.	Хром шестивалентный	РД 52.18.286-91
3.	Общий азот	ГОСТ 26107-84
4.	Бензол	ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.59-09
5.	Метилбензол	ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.59-09
6.	Фенол	ПНД Ф 16.1:2.3:3.44-05
7.	Медь	ГОСТ Р 50683-94, ГОСТ Р 50684-94
8.	Свинец	РД 52.18.286-91
9.	Формальдегид	ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05

Так же на основании анализа поступления ЗВ и СанПиН 2.1.7.1287-03 основными показателя оценки санитарного состояния ПП промышленной зоны являются (табл. 19):

Таблица 19 – Перечень методик для определения содержания ЗВ в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти на основании СанПиН 2.1.7.1287-03

№	Наименование вещества	Методы определения
1.	Нефтепродукты	ГОСТ Р 54039-2010
2.	Тяжелые металлы	РД 52.18.286-91, РД 52.18.685-2006
3.	Фенолы	ПНД Ф 16.1:2.3:3.44-05
4.	Сернистые соединения	ГОСТ 26490-85
5.	Хлориды	ГОСТ 26425-85

2.2. Определение кислотности почвы

2.2.1 Актуальная и потенциальная кислотность

Кислотность почвенного раствора, которая оценивается по величине рН – отрицательного логарифма активности иона Н⁺ в почвенном растворе (рис. 22).

Определение актуальной кислотности проводилось в соответствии с ГОСТ 26423-85 «Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН, и плотного остатка водной вытяжки» [18]. К 30 г почвы прилили 150 см³ дистиллированной воды. Затем почвенную суспензию

объемом 20 см³ слили в химический стакан и измерили рН. Актуальная кислотность равна 7,8. Для определения потенциальной кислотности к 30 г почвы прилили 150 см³ КСl. Затем почвенную суспензию объемом 20 см³ слили в химический стакан и измерили рН. Потенциальная кислотность равна 5,6.

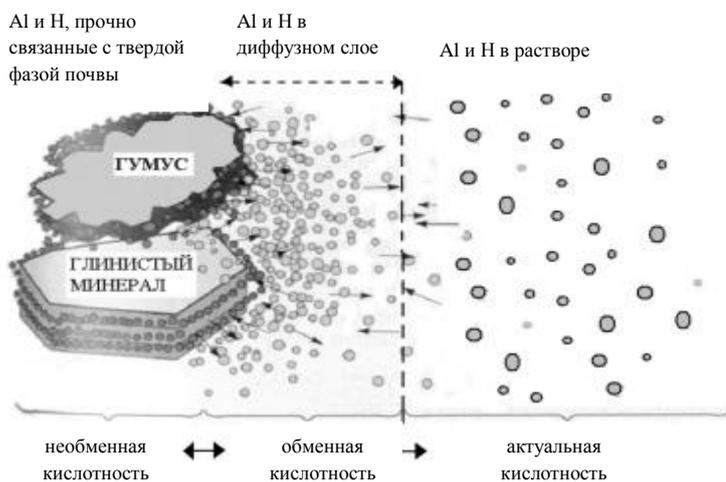


Рисунок 22 – Показатели кислотности почв

2.2.2 Определение гидролитической кислотности почвы

Выполнялось по ГОСТ 26212-91 «Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО» [16].

Навеску воздушно-сухой почвы 20 г поместили в колбу вместимостью 250 мл. Прилили к почве 50 мл 1,0 н раствора CH₃COONa, взбалтывали содержимое колбы в течение 1 часа. 25 мл отфильтрованной суспензии поместили в коническую колбу на 100 мл. Прилили 1-2 капли фенолфталеина и оттитровали фильтрат 0,1н раствором NaOH до светло-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты.

Гидролитическую кислотность вычисляется по формуле:

$$H = \frac{(a \cdot k_{Na \cdot OH}) \cdot 100 \cdot 0,1 \cdot 1,75}{c}, \quad (1)$$

$$H = \frac{(0,7 \cdot 1,5 \cdot 100 \cdot 0,1 \cdot 1,75)}{10} = 1,84 \text{ мгЭкв/100г}$$

2.2.3 Определение обменной кислотности и подвижного алюминия по методу А.В. Соколова

Взвесили на технических весах 40г воздушно-сухой почвы, прилили 100 мл 1н раствора КСl взбалтывали в течение 1 часа и отфильтровали солевую вытечку. Взяли пипеткой две пробы прозрачного фильтрата по 25мл каждая и поместили в конические колбочки емкостью 250мл. Вскипятили содержимое обеих колб для удаления CO_2 в течение 2 минут.

В первую колбу добавили 2 капли фенолфталеина, провели титрование.

$$X_{\text{общ}} = \frac{a_1 \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot B \cdot P \cdot 100}{H}, \quad (2)$$

где P - разведение;

B – коэффициент влажности почвы;

H- навеска почвы, г;

a_1 - объём раствора NaOH израсходованный на титрование

K_{NaOH} - коэффициент поправки на титрование NaOH.

$$X_{\text{общ}} = \frac{0,5 \cdot 1,5 \cdot 0,54 \cdot 4 \cdot 100}{40} = 4,05 \frac{\text{мг}}{\text{экв}} \text{ на } 100 \text{ г почвы}$$

В другую колбу после кипячения прилили 1мл 3% раствора NaF, оттитровали 0,002н NaOH в присутствии 2-3 капли фенолфталеина до светлорозовой окраски. Во втором титровании ионы алюминия связываются фторидом натрия в комплексную соль.

$X_{\text{н}}$ - рассчитывается по этой же формуле, с заменой a_1 на a_2 - объём NaOH израсходованный на титрование в добавлении NaF.

$$X_{\text{н}} = \frac{0,4 \cdot 1,5 \cdot 0,54 \cdot 4 \cdot 100}{40} = 3,24 \frac{\text{мг}}{\text{экв}} \text{ на } 100 \text{ г почвы},$$

$$X_{\text{Al}} = X_{\text{общ}} - X_{\text{н}}, \quad (3)$$

$$X_{\text{Al}} = 4,05 - 3,24 = 0,81 \frac{\text{мг}}{\text{экв}} \text{ на } 100 \text{ г почвы}$$

Таблица 20 - Определение обменной кислотности и подвижного Al

Навеска почвы	Кол-во 1НКСl, мл	Кол-во мл вытяжки для титрования	Объем раствора NaOH, израсходованного на титрование		Коэффициент поправки на титрование NaOH	B, мг/экв на 100 г почвы		
			A ₁ , без добавления NaF	A ₂ , с добавлением NaF		X _{об.} (об. обм. кисло)	X ^н (H)	X _{Al} (Al)
40	100	50	0,5	0,4	1,5	4,05	3,24	0,81

2.2.4 Определение активной кислотности

К 10 мл водной вытяжки прибавили 1 каплю фенолфталеина и титровали 0,02М NaOH до появления розовой окраски. Активная кислотность выражается в ммоль Н⁺ на 100г воздушно-сухой почвы.

$$X = \frac{a \cdot M \cdot V \cdot 100}{\delta \cdot C}, \quad (4)$$

$$X = \frac{0,7 \cdot 0,02 \cdot 50 \cdot 100}{10 \cdot 20} = 0,35 \text{ ммоль Н}^+ \text{ на 100 г почвы}$$

$$A=0,7$$

Вывод:

- актуальная кислотность (7,8);
- потенциальная кислотность (5,6);
- гидролитическая кислотность (H=1,84 мгэкв/100г почвы);
- активная кислотность (x=0,35миллимоль Н⁺ на 100г почвы);
- обменная кислотность(4,05 мгэкв/100г почвы);
- подвижный алюминий (0,81 мгэкв/100г почвы).

2.2.5 Качественное определение содержание ионов SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca²⁺

На технических весах взвесили 20г воздушно-сухой почвы, поместили в 250 мл колбу и прилили 100 мл дистиллированной воды, лишенной CO₂. Закрыли колбу пробкой, взбалтывали содержимое 3 минуты, затем профильтровали вытяжку через складчатый беззольный плотный фильтр в чистую колбу. На окончании фильтрования колбу закрыли пробкой, чтобы исключить возможность загрязнения и испарения фильтрата.

Проба на SO_4^{2-} . В пробирку перенесли 10 мл водной вытяжки, прилили 1мл 10% раствора $BaCl_2$ и кипятили жидкость в течение 1 минуты. Наблюдалось появление слабого помутнения. Вывод: содержание SO_4^{2-} 0,5-1 мг/100 см³, тысячные доли г/100 г почвы.

Проба на Ca^{2+} . К 5 мл водной вытяжки в пробирку прилили 5 мл 4% щавелевокислого аммония. Довели содержимое пробирки до кипения. На отсутствии осадка/мути. Вывод: Ca^{2+} : < 0,1мг на 100 см³ вытяжки.

Проба на нитраты NO_3^- . В пробирку прилили 2 см³ фильтрата водной вытяжки и по каплям добавляли 1% раствор дифениламина в серной кислоте. Раствор не окрасился в синий цвет. Вывод: нитраты в пробе почвы отсутствуют.

2.2.6 Определение плотности почвы

В почвах с маленьким содержанием гумуса плотность твердой фазы составляет 2,6-2,8 г/см³. С увеличением содержания гумуса плотность твердой фазы уменьшается. От плотности почвы зависят поглощение влаги, воздухообмен в почве, жизнедеятельность микроорганизмов и развитие корневых систем растений. В таблице 21 приведена оценка плотности пахотного слоя почвы по Н.А. Качинскому.

Таблица 21 – Оценка степени плотности грунта

Плотность почвы, г/см ³	Оценка
< 1,0	Почва вспушена или богата органическим веществом
1,0-1,1	Свежевспаханная почва
1,2-1,3	Пашня уплотнена
1,3-1,4	Пашня сильно уплотнена
1,4-1,6	Типичное значение для подпахотных горизонтов различных почв
1,6-1,8	Сильно уплотненные иллювиальные горизонты

Плотность почвы, г/см³, вычисляют по формуле

$$\rho_{п} = \frac{m}{V}, \quad (5)$$

где m — масса абсолютно сухой почвы, г;

V— объем, занимаемый образцом почвы, см³.

$$\rho_{\text{п}} = \frac{50}{30} = 1,6 \text{ г/см}^3$$

Следовательно, можно сделать вывод, что почвенный покров Северного промышленного узла г.о. Тольятти имеет плотность $1,6 \text{ г/см}^3$ и относится к сильно уплотненным иллювиальным горизонтам.

2.3 Определение содержания общего азота

Определение содержания общего азота в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти проводилось согласно ГОСТ 26107-84 «Почвы. Методы определения общего азота»[15].

Содержание азота в почвах колеблется пределах от 0,05 до 0,5%.

При титриметрическом методе азот рассчитывают по количеству серной кислоты, затраченной на титрование бората аммония. Общий азот в почве (N_{T}) в процентах вычисляют по формуле.

$$N_{\text{T}} = \frac{V \cdot c \cdot 0,014 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot c \cdot 1,4}{m}, \quad (6)$$

где V - объем серной кислоты, затраченной на титрование, мл;

c - молярная концентрация серной кислоты, $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/л;

0,014 - молярная масса азота, г/моль;

m - масса сухой почвы, г;

100 - коэффициент пересчета на 100 г почвы.

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot W_{\text{T}}}, \quad (7)$$

где m_1 - масса воздушно сухой почвы, г;

W_{T} - гигроскопическая влажность, %.

$$m = \frac{2}{1 + 0,01 \cdot 5,4} = 1,89$$

Из полученного результата вычитают количество азота, найденное в контрольном анализе.

$$N_{\text{T1}} = \frac{15 \cdot 0,02 \cdot 1,4}{1,89} = 0,22\%$$

$$N_{T2} = \frac{16,5 \cdot 0,02 \cdot 1,4}{1,89} = 0,24\%$$

$$N_{T3} = \frac{8,5 \cdot 0,02 \cdot 1,4}{1,89} = 0,12\%$$

$$N_{T4} = \frac{10 \cdot 0,02 \cdot 1,4}{1,89} = 0,17\%$$

$$N_{T5} = \frac{13 \cdot 0,02 \cdot 1,4}{1,89} = 0,19\%$$

В газообразном состоянии аммиак может теряться в значительных количествах лишь в щелочных почвах. В кислой среде HNO_2 , реагируя с аминокислотами или аммонием, образует молекулярный азот.

Возможно восстановление нитритов в почве при взаимодействии с органическими веществами, содержащими фенольные группы (в присутствии Fe^+ или Mn^{2+}), с образованием NO и N_2O .

Таким образом, при восстановительных процессах, а также при некоторых химических реакциях из нитратов и нитритов могут образоваться N_2 , N_2O , NO и NO_2 . В почвенном воздухе всегда присутствует N_2O .

2.4 Определение содержания подвижной серы

Определение содержания подвижной серы в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти проведено согласно ГОСТ 26490-85 «Почвы. Определение подвижной серы по методу ЦИНАО основанного на фотометрическом методе анализа» [20].

По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации серы в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве, а по оси ординат - соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

Таблица 22 - Результаты измерений фотометрического определения подвижной серы в почве

	Раствор сравнения					Анализируемые пробы				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Масса органического вещества	0	2,07	5,17	10,3	15,5	13,1	9,78	5,75	7,1	7,9
Величина оптической плотности	0	0,093	0,158	0,265	0,362	0,321	0,245	0,154	0,186	0,204

«Массовую долю серы определяют по градуировочному графику (рис.23) и вычитают из него результат холостого опыта.

Допускаемые относительные отклонения результатов от среднего арифметического при доверительной вероятности $P=0,95$ составляют 35% при массовой доле серы в почве до $2,5 \text{ млн}^{-1}$, 15% - свыше $2,5$ до 5 млн^{-1} , 10% - свыше 5 млн^{-1} » [20].

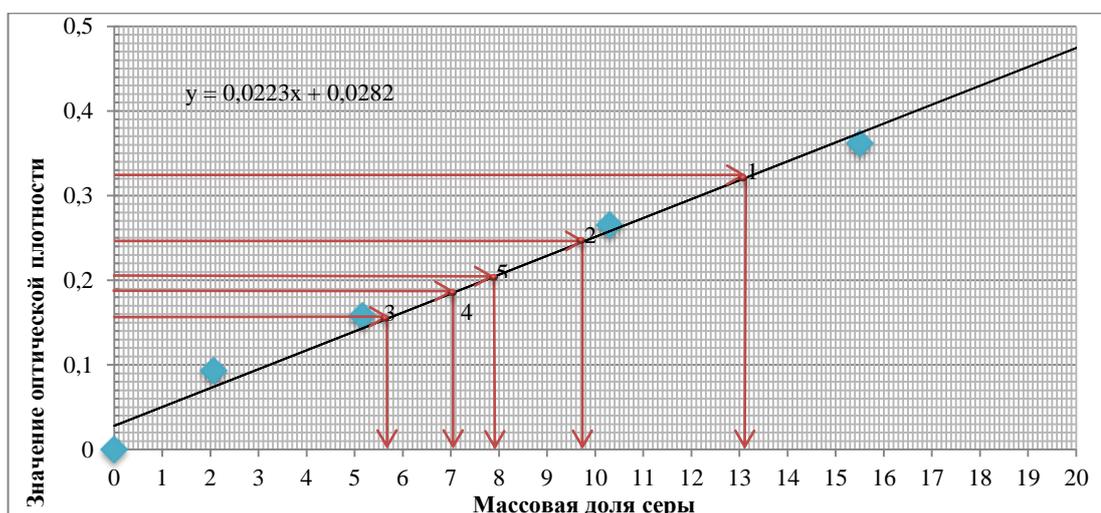


Рисунок 23 - Градуировочный график для определения концентрации серы в исследуемых образцах ПП

2.5 Определение содержания хлоридов

Определение хлорида в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти производилось согласно «ГОСТ 26425-85. «Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке. Определение иона хлорида аргентометрическим методом по Морю» [19].

Объем пробы вытяжки зависит от удельной электрической проводимости или плотного остатка: для установленной удельной

электрической проводимости исследуемого почвенного покрова (1,067 мСм/см) объем пробы составляет 20 см.

Соответственно пробу водной вытяжки объемом 20 см отобрали пипеткой в коническую колбу, долили дистиллированную воду до объема 20-30 см и 1 см раствора хромовокислого калия с массовой долей 10% оттитровали раствором азотно-кислого серебра до перехода желтой окраски к красно-бурой.

Количество эквивалентов иона хлорида (ммоль/100г почвы), вычисляют по формуле:

$$Cl = \frac{V \cdot c \cdot 500}{V_1}, \quad (8)$$

где V – объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, см³;

c – концентрация раствора азотнокислого серебра, ммоль/см³;

500 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;

V_1 – объем пробы водной вытяжки, см³.

Массовую долю иона хлорида в почве (X_1) в процентах вычисляют по формуле:

$$Cl\% = X \cdot MCl^-, \quad (9)$$

где MCl^- – молярная масса эквивалента хлора 0,0355 г/моль,

где X – количество эквивалентов иона хлорида в почве, ммоль в 100 г.

Количество эквивалентов иона хлорида:»[20]

$$Cl_1 = \frac{1,5 \cdot 0,11 \cdot 500}{20} = 4,1$$

$$Cl_2 = \frac{2,65 \cdot 0,11 \cdot 500}{20} = 7,2$$

$$Cl_3 = \frac{3,35 \cdot 0,11 \cdot 500}{20} = 9,2$$

$$Cl_4 = \frac{2,5 \cdot 0,11 \cdot 500}{20} = 6,9$$

$$Cl_5 = \frac{1,8 \cdot 0,11 \cdot 500}{20} = 4,9$$

Массовую долю иона хлорида в почве:

$$Cl_1 = 4,1 \cdot 0,0355 = 0,14\%$$

$$Cl_2 = 7,2 \cdot 0,0355 = 0,25\%$$

$$Cl_3 = 9,2 \cdot 0,0355 = 0,32\%$$

$$Cl_4 = 6,9 \cdot 0,0355 = 0,24\%$$

$$Cl_5 = 4,9 \cdot 0,0355 = 0,17\%$$

2.6 Определение содержания массовых долей бензола и толуола (метилбензола)

Анализ почвенного покрова на содержание массовых долей бензола и толуола проводился в соответствии с ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.59-09 «Методика выполнения измерений массовых долей бензола и толуола в почве, грунтах, донных отложениях, отходов производства и потребления газохроматографическим методом» [61].

Для определения содержания бензола (толуола) в пробе строится градуировочный график зависимости концентрации бензола (толуола) от площади пика (рис. 26-30) определяемого показателя. Для каждого вещества строится свой градуировочный график (рис. 24, 25) [25].

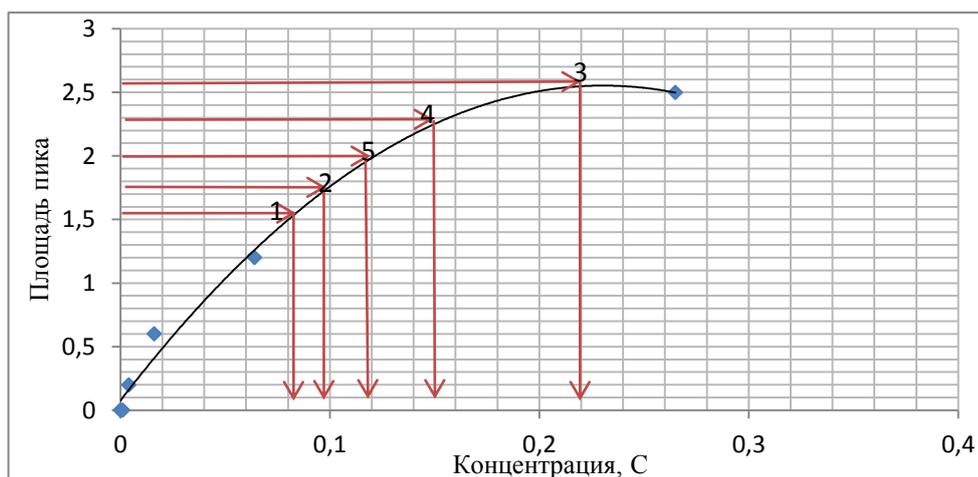


Рисунок 24 - Градуировочный график для определения концентрации бензола в исследуемых образцах ПП

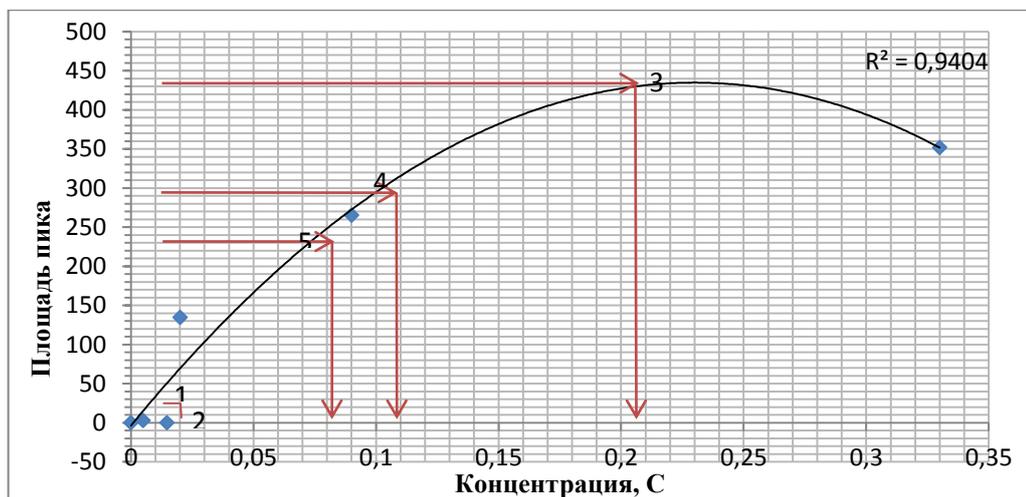


Рисунок 25 - Градуировочный график для определения концентрации толуола в исследуемых образцах ПП

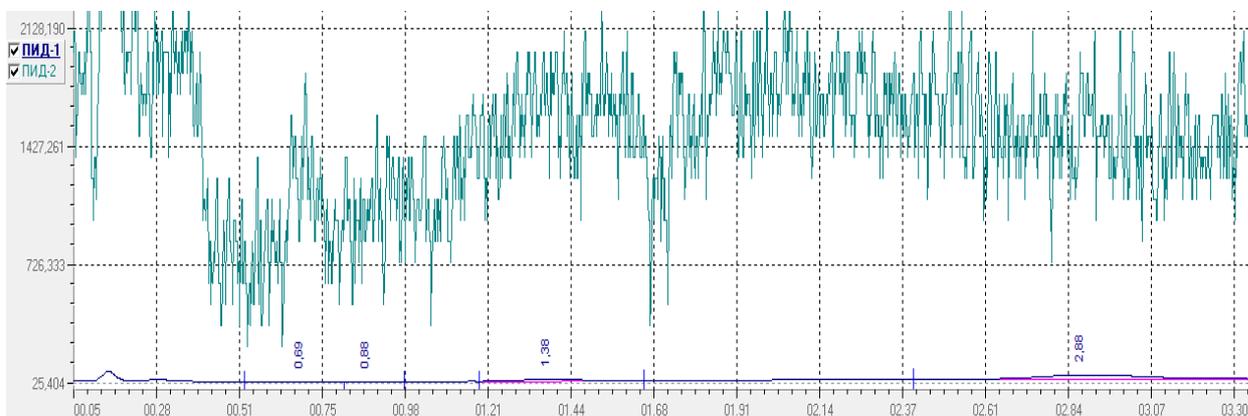


Рисунок 26 – Хроматограмма анализа пробы № 1 на содержание бензола и толуола



Рисунок 27 – Хроматограмма анализа пробы № 2 на содержание бензола и толуола



Рисунок 28 – Хроматограмма анализа пробы № 3 на содержание бензола и толуола

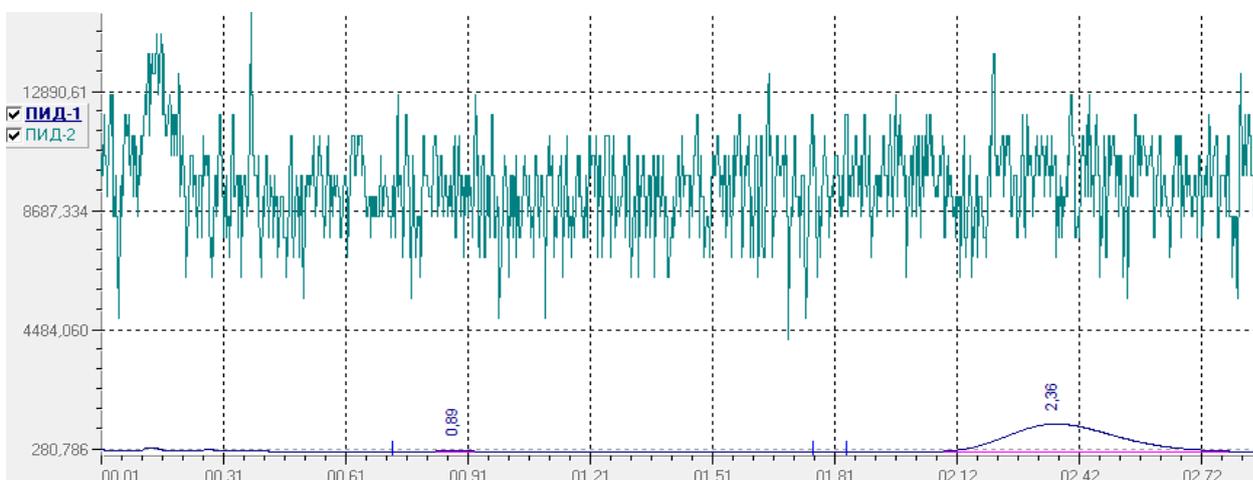


Рисунок 29 – Хроматограмма анализа пробы № 4 на содержание бензола и толуола

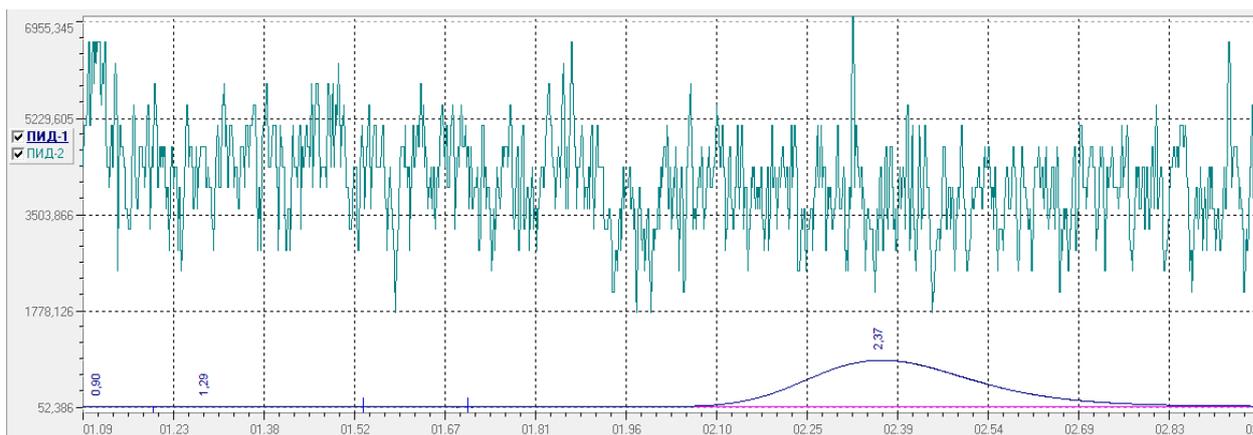


Рисунок 30 – Хроматограмма анализа пробы № 5 на содержание бензола и толуола

Концентрацию бензола (толуола) определяют по формуле:

$$T = C \cdot K, \quad (10)$$

где C – массовая концентрация бензола (толуола), найденная по градуировочному графику;

K – коэффициент, учитывающий содержание влаги в пробе, вычисляют по формуле:

$$K = \frac{100}{100 - 5,4} = 0,95$$

Содержание бензола в пробах почвы:

$$B_1 = 0,084 \cdot 0,95 = 0,08$$

$$B_2 = 0,096 \cdot 0,95 = 0,09$$

$$B_3 = 0,119 \cdot 0,95 = 0,11$$

$$B_4 = 0,156 \cdot 0,95 = 0,15$$

$$B_5 = 0,0221 \cdot 0,95 = 0,2$$

Содержание толуола в пробах почвы:

$$T_1 = 0,005 \cdot 0,95 = 0,0047$$

$$T_2 = 0,01 \cdot 0,95 = 0,0095$$

$$T_3 = 0,072 \cdot 0,95 = 0,068$$

$$T_4 = 0,1 \cdot 0,95 = 0,095$$

$$T_5 = 0,2 \cdot 0,95 = 0,19$$

2.7 Определение содержания массовой доли летучих фенолов

Анализ почвенного покрова на содержания массовой доли летучих фенолов выполнялось в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.3:3.44-05 «Методика выполнения измерений массовой доли летучих фенолов в пробах почв, осадках сточных вод и отходов фотометрическим методом после отгонки с водяным паром».

Первоначально строится градуировочный график зависимости массовой концентрации фенола (мг/дм^3) и оптической плотности растворов. Затем 50 г сырой почвы (пробы), без предварительного высушивания, помещают в перегонную колбу на 500 см^3 , добавляют 300 см^3 дистиллированной воды, по 5 см^3 10 % раствора сульфата меди и серной кислоты. Затем отгоняем около

200 см³. 50 см³ отгона помещаем в мерную колбу на 100 см³, добавляем 5 см³ буерного раствора, 3 см³ 2% раствора 4-аминоантипирина и 1 см³ 20% персульфата аммония, до метки доводим дистиллированной водой. Через 10 минут после добавления всех реактивов изменяют оптическую плотность по отношению холостой пробой (с дистиллированной водой) в кювете с толщиной оптического слоя 50 мм при длине волны 510 нм.

Таблица 23 - Значения массовой концентрации и оптической плотности для построения градуировочного графика

	Раствор сравнения						Анализируемые пробы				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
Массовая концентрация фенола	0	0,02	0,1	0,25	0,5	0,8	0,053	0,24	3,8	0,318	0,131
Величина оптической плотности	0	0,16	0,201	0,211	0,227	0,301	0,136	0,188	0,218	0,209	0,158

Концентрацию фенола (мг/дм³) находят по градуировочному графику (рис. 31).

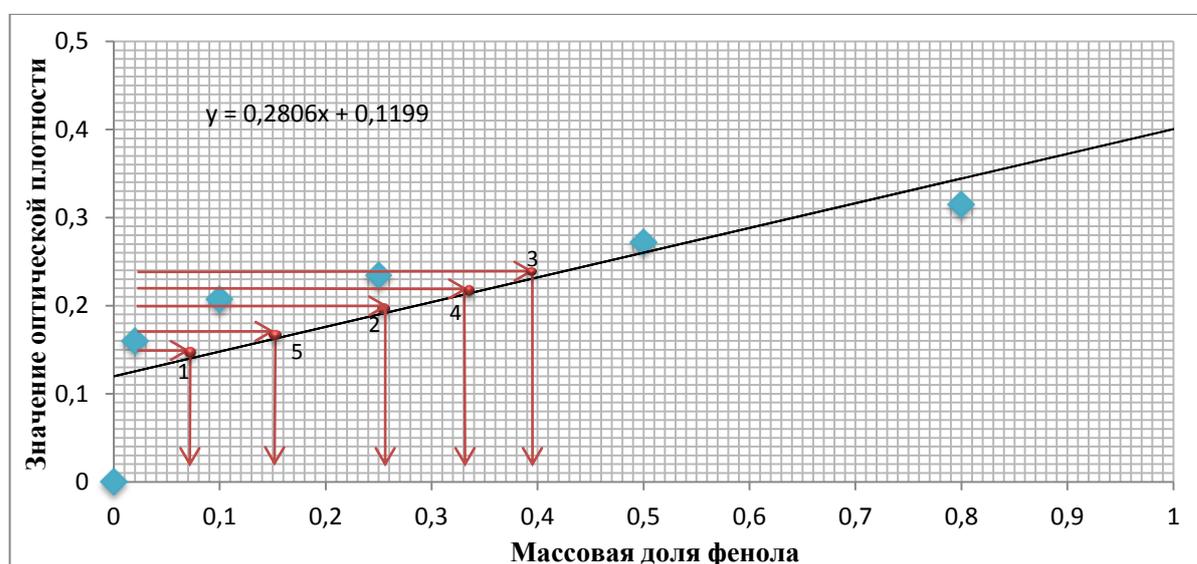


Рисунок 31 - Градуировочный график для определения концентрации фенола в исследуемых образцах III

Содержание фенола в почве X (мг/кг) определяем по формуле:

$$X = \frac{X_k \cdot 100 \cdot 250}{V_{пр} \cdot m}, \quad (11)$$

где X_k – содержание фенола, найденное по градуировочному графику, мг/дм³;

100 – объем колбы, см³;

250 – объем дистиллята, см³;

$V_{пр}$ – объем пробы взятой для анализа, см³;

m – навеска пробы, взятая для анализа, в перерасчете на абсолютно сухую почву, г.

$$X_1 = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 250}{100 \cdot 47,5} = 0,26$$

$$X_2 = \frac{0,24 \cdot 100 \cdot 250}{100 \cdot 47,5} = 1,2$$

$$X_3 = \frac{0,38 \cdot 100 \cdot 250}{100 \cdot 47,5} = 2,0$$

$$X_4 = \frac{0,316 \cdot 100 \cdot 250}{100 \cdot 47,5} = 1,6$$

$$X_5 = \frac{0,133 \cdot 100 \cdot 250}{100 \cdot 47,5} = 0,7$$

2.8 Определение содержания тяжелых металлов

Фотометрическое определение свинца в почве [37, 59]. Стандартный раствор свинца с содержанием элемента 100 мкг/см³ (раствор А): 0,1598 г нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ помещают в мерную колбу объемом 1 дм³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Стандартный раствор свинца с содержанием элемента 1 мкг/см³: в мерную колбу объемом 100 см³ помещают 1 см³ стандартного раствора свинца и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Для приготовления раствора сравнения в 6 колб отмеряем 0; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл стандартного раствора, содержащего 10мкг/мл. Содержание Pb в них 0; 3; 5; 10; 15; 20, 25 мкг.

В колбы доливаем 10 мл дистиллированной воды, 1мл 5% раствора лимоннокислого аммония, нейтрализуем аммиаком по фенолфталеину. Добавляем 15 мл диэтилдитикарбоната свинца в CCl_4 , затем встряхиваем 10 мин. Отбираем желтую фазу с диэтилкарбонатом меди пипеткой и определяем оптическую плотность. Полученные данные: (2см; 473 нм)

Таблица 24 - Значения массовой концентрации свинца и оптической плотности раствора для построения градуировочного графика

	Раствор сравнения						Анализируемые пробы				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
Массовая концентрация свинца	0	3	10	15	20	25	7,1	10,75	15,7	14,3	6,15
Величина оптической плотности	0	0,214	0,225	0,365	0,47	0,765	0,21	0,301	0,432	0,391	0,19

Для приготовления вытяжки к 10 г почвы приливаем 100 мл 1н р-ра HCl и встряхиваем 1 час. Фильтруем через бумажный фильтр. Из приготовленной вытяжки берем 10 мл раствора и помещаем в колбу. Добавляем 5 мл 5%-ного раствора лимоннокислого аммония, 1 каплю фенолфталеина и по каплям прибавляем 10%ный раствор аммиака до появления розовой окраски. Приливаем из бюретки 15 мл 0,05%-го раствора диэтилкарбоната свинца в CCl_4 встряхиваем 10 минут. После расслоения фаз сливаем желтую фазу, и определяем оптическую плотность.

По градуировочному графику определяем содержание Pb в образцах (рис. 32).

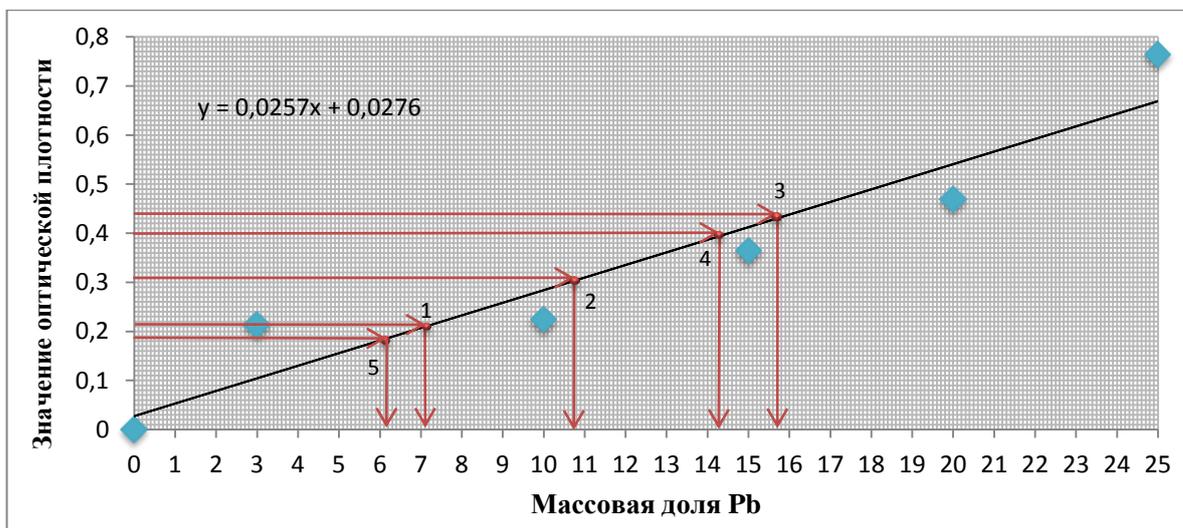


Рисунок 32 - Градуировочный график для определения концентрации свинца в исследуемых образцах ПШ

Рассчитывают содержание свинца в почве мг/кг по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V_0}{V_1 \cdot m}, \quad (12)$$

где C – содержание свинца, найденное по графику, мкг V_0 – объем исходной вытяжки, см³; V_1 – объем вытяжки, взятой для анализа, см³; m – навеска почвы, г.

$$C_1 = 100 \cdot 7,1 / 25 = 28,4$$

$$C_2 = 100 \cdot 10,75 / 25 = 43$$

$$C_3 = 100 \cdot 15,75 / 25 = 63$$

$$C_4 = 100 \cdot 14,3 / 25 = 57,2$$

$$C_5 = 100 \cdot 6,15 / 25 = 24,6$$

Содержание свинца в 5 контрольных точках не превышает ПДК валового содержания 130,0 мг/кг.

2.9 Определение токсичности водной вытяжки из почвы методом биотестирования

Совместное присутствие ЗВ в почвенном покрове заставляет учитывать эффект комбинации, из-за схожего токсического действия [79, 87]. Важную роль играет вторичное загрязнение, которое возникает вследствие отмирания

животных и растений. Такой способностью обладают тяжелые металлы, хлорорганические пестициды, радиоактивные изотопы и др [42, 87].

Возрастание показателя комбинированного действия свидетельствуют о распространении лёгких углеводородов от источника выбросов сначала вверх, а потом идёт оседание, т.е. происходит переброс лёгких углеводородов на жилую зону, превышая их диффузное распространение.

Синергизм проявляется в комбинациях тяжелых металлов (меди и цинка, никеля и цинка, меди и кадмия, кадмия и ртути, никеля и хрома), аммиака и меди, фенола и меди. Следовательно, смеси концентраций этих ЗВ, имея разные классы опасности от I до IV, могут оказаться смертельными для живых организмов (исчезновение разных особей и видов живых организмов, эрозии, снижение плодородия, отчуждение земель).

Эффективным методом оценки потенциальной опасности химического, физического или биологического воздействий на почву, считается биотестирование. Биотесты проводятся для определения общей токсичности, мутагенности и канцерогенности. Они позволяют фиксировать негативные изменения при относительно слабых антропогенных нагрузках, так как в тест-реакции суммируется действие всех биологически вредных факторов, включая физические и химические. Токсичность – количественная мера. Ориентируясь на величину медианной летальной концентрации (LC_{50}), принятую как основной показатель токсичности химических веществ в общей токсикологии, токсичность определяют как величину обратной медианной летальной концентрации, устанавливаемой за 48 ч: $T = 1/L * C_{50}^{48}$ [79].

Экспериментальные исследования водных вытяжек из почв проводились в лаборатории Тольяттинского государственного университета, А-224 «Биоиндикация и биотестирование» с использованием двух гидробионтов на основании методик:

1. ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06 (ПНД Ф Т 16.1:2.3:3.9-06) «Методика определения острой токсичности питьевых, пресных природных и сточных

вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по смертности дафний (*Daphnia magna* Straus) [63].

Согласно методике образцы почвы забирались в 5-ти контрольных точках (метод конверта) и составляли объединенную пробу, состоящую из 5 единичных проб, равномерно размещенных на пробной площадке. Схема забора проб представлена на рисунке 21.

Принцип методики заключается в определении смертности дафний (*Daphnia magna* Straus) при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой пробе, по сравнению с контрольной культурой в среде, не содержащей токсических веществ. Количество живых и мертвых дафний определяется методом прямого счета.

Острое токсическое действие исследуемой водной вытяжки из почв на дафний устанавливается по их смертности за определенный период экспозиции.

В экспериментах по определению острого токсического действия устанавливают:

- ЛКР₅₀₋₄₈₀ - средняя летальную концентрацию отдельных веществ (кратность разбавления водной вытяжки из почв, грунтов), вызывающую гибель 50 % и более тест-организмов за 48-часовую экспозицию.

- БКР₁₀₋₄₈ - безвредная кратность разбавления водной вытяжки, вызывающую гибель не более 10 % тест-объектов за 48-часовую экспозицию.

Исследование проводилось с использованием устройства для экспонирования рачков УЭР-03 (ТУ 3615-006-26218570-2007). В каждую пробирку помещалось по 30 рачков-дафний. Результаты исследования фиксировались с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3 [63].

Для определения острой токсичности исследуемых водных вытяжек рассчитывается процент погибших в тестируемой воде дафний (А, %- смертность дафний в опыте) по сравнению с контролем:

$$A = \frac{X_K - X_T}{X_K} \cdot 100\%, \quad (13)$$

где X_K - количество выживших дафний в контроле; X_T - количество выживших дафний в тестируемой воде.

Полученные результаты заносим в таблицу 25.

Таблица 25 – Результаты биотестирования по тест-объекту *Daphnia magna* Straus

№ пробы	Исследуемая концентрация водной вытяжки из ПП, %	Время от начала биотестирования	Количество выживших дафний		Смертность дафний в опыте, в % к контролю	Оценка качества водной вытяжки из ПП	
			в контроле	в опыте		ЛКР ₅₀₋₄₈	БКР ₁₀₋₄₈
1.	6,25	через 48 ч	30	29	3	20,5% ная концентрация или разбавление в 5 раз	8,82% ная концентрация или разбавление в 11 раз
	12,5			22	27		
	25			13	57		
	50			2	93		
	100			0	100		
2.	6,25	через 48 ч	30	27	10	16 % ная концентрация или разбавление в 6 раз	6 % ная концентрация или разбавление в 16
	12,5			20	33		
	25			8	73		
	50			1	96		
	100			0	100		
3.	6,25	через 48 ч	30	12	60	4,5% ная концентрация или разбавление в 22 раз	0,98% ная концентрация или разбавление в 101 раз
	12,5			8	73		
	25			2	93		
	50			2	100		
	100			0	100		
4.	6,25	через 48 ч	30	19	37	8,3% ная концентрация или разбавление в 12 раз	2,4% ная концентрация или разбавление в 41
	12,5			10	67		
	25			5	83		
	50			0	100		
	100			0	100		
5.	6,25	через 48 ч	30	18	40	8,4% ная концентрация или разбавление в 12 раз	2,6% ная концентрация или разбавление в 39 раз
	12,5			15	50		
	25			2	93		
	50			0	100		
	100			0	100		

Чтобы получить на графике линейную зависимость, используется пробит-анализ. Значения пробитов устанавливаются в соответствии с таблицей 3 в ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06 [63]. Количество погибших дафний и соответствующие им пробитные значения вносим в таблицу 26.

Из уравнения линии тренда $y=kx+b$ получаем значения величин соответствующие величинам y :

$$x = (y-b)/k = \lg C, \quad (14)$$

Логарифм концентрации исследуемой водной вытяжки из ПП, вызывающей 50 % -ное ингибирование тест-параметра за 48 часов экспозиции ($y=5,0$). Отсюда:

$$C_{50-48} = 10^x, \quad (15)$$

Так же рассчитывается безвредная кратность ($y=3,72$). $C_{10-48} = 10^x$.

По значениям пробитов и логарифмам концентрация строится график (рис. 33-37). Расчетные значения заносятся в таблицу 25.

Таблица 26 - Значения десятичных логарифмов для исследованных концентраций водных вытяжек из почв и пробитное значение от экспериментально установленного процента гибели дафний

№ пробы	Концентрация водной вытяжки из ПП, %	Десятичный логарифм концентрации (lgC)	Количество погибших дафний, %	Пробитное значение для % гибели дафний
1	6,25	0,7959	3	3,12
	12,5	1,0969	27	4,39
	25	1,3080	57	5,18
	50	1,6990	93	6,48
	100	2,000	100	7,33
2	6,25	0,7959	10	3,72
	12,5	1,0969	33	4,56
	25	1,3980	73	5,61
	50	1,6990	96	6,75
	100	2,0000	100	7,33
3	6,25	0,7959	60	5,25
	12,5	1,0969	73	5,611
	25	1,3080	93	6,48
	50	1,6990	100	7,33
	100	2,000	100	7,33
4	6,25	0,7959	37	4,67
	12,5	1,0969	67	5,44
	25	1,3980	83	5,95
	50	1,6990	100	7,33
	100	2,0000	100	7,33
5	6,25	0,7959	40	4,75
	12,5	1,0969	50	5,0
	25	1,3980	93	6,48
	50	1,6990	100	7,33
	100	2,0000	100	7,33

Проба № 1.

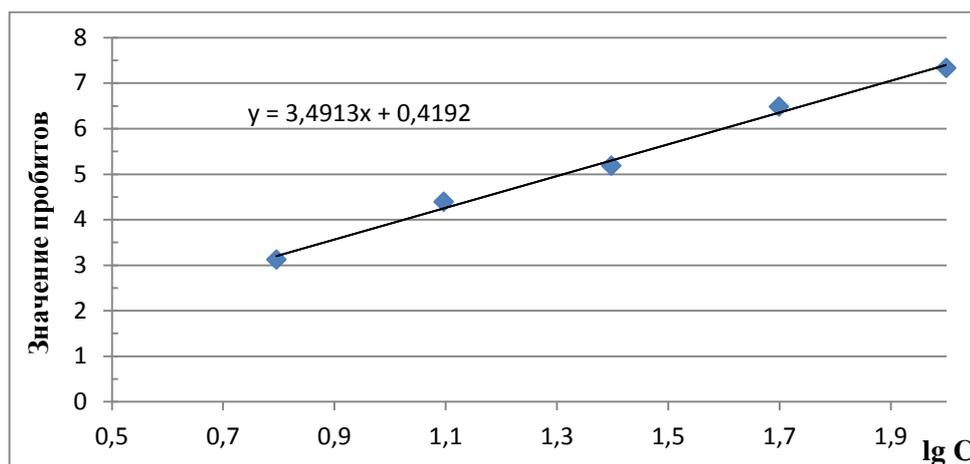


Рисунок 33 – График зависимости пробитного значения гибели дафний от логарифма концентраций исследуемой водной вытяжки пробы №1

$$x = \frac{5,0 - 0,4192}{3,4913} = 1,3;$$

$$C_{50-48} = 10^{1,3} = 20,5\% \text{ (ЛКР}_{50-48} = 5).$$

$$x = \frac{3,72 - 0,4192}{3,4913} = 0,94;$$

$$C_{10-48} = 10^{0,94} = 8,82\% \text{ (БКР}_{10-48} = 11).$$

Проба 2.

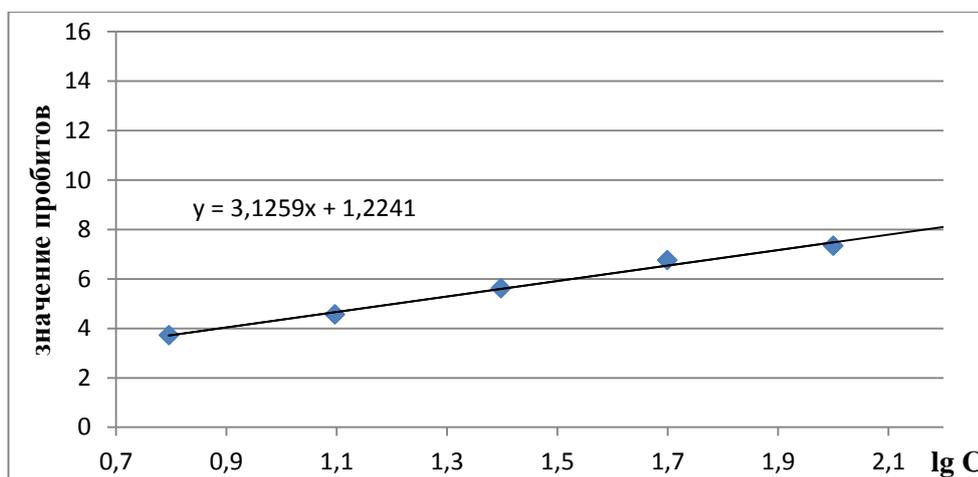


Рисунок 34 - График зависимости пробитного значения гибели дафний от логарифма концентраций исследуемой водной вытяжки пробы №2

$$x = \frac{5,0 - 1,2241}{3,1259} = 1,2;$$

$$C_{50-48} = 10^{1,2} = 16\% \text{ (ЛКР}_{50-48} = 6).$$

$$x = \frac{3,72 - 1,2241}{3,1259} = 0,79;$$

$$C_{10-48} = 10^{0,79} = 6 \% (\text{БКР}_{10-48} = 16).$$

Проба 3.

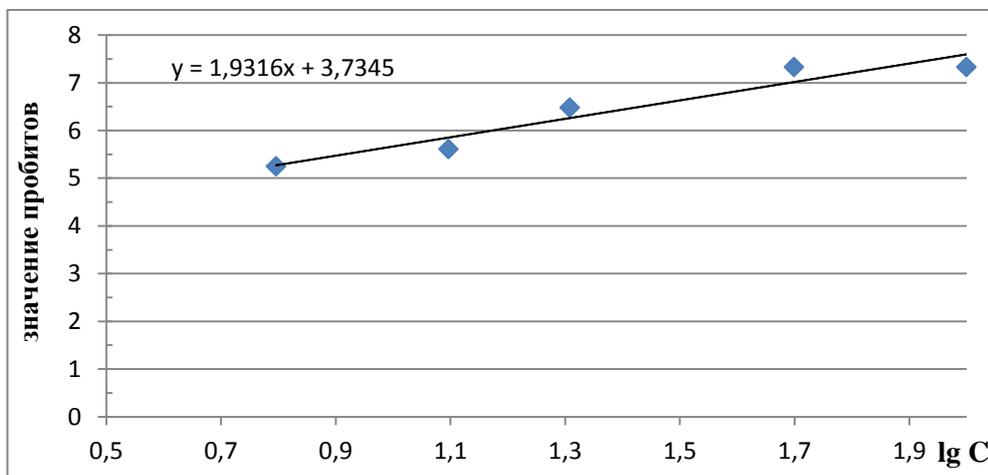


Рисунок 35 - График зависимости пробитного значения гибели дафний от логарифма концентраций исследуемой водной вытяжки пробы №3

$$x = \frac{5,0 - 3,7345}{1,9316} = 0,66;$$

$$C_{50-48} = 10^{0,66} = 4,5\% (\text{ЛКР}_{50-48} = 22).$$

$$x = \frac{3,72 - 3,7345}{1,9316} = -0,0075;$$

$$C_{10-48} = 10^{-0,0075} = 0,98\% (\text{БКР}_{10-48} = 101).$$

Проба № 4.

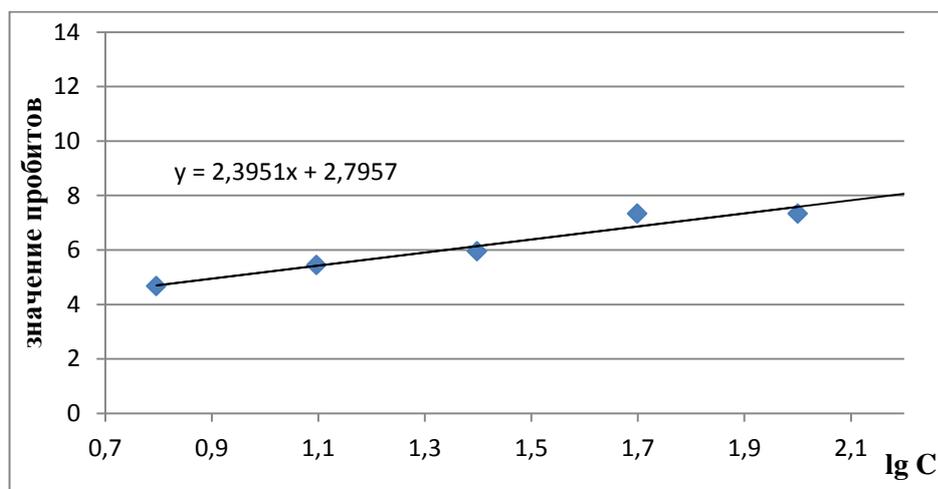


Рисунок 36 - График зависимости пробитного значения гибели дафний от логарифма концентраций исследуемой водной вытяжки пробы №4

$$x = \frac{5,0 - 2,7957}{2,3951} = 0,92;$$

$$C_{50-48} = 10^{0,92} = 8,3\% \text{ (ЛКР}_{50-48} = 12).$$

$$x = \frac{3,72 - 2,7957}{2,3951} = 0,39;$$

$$C_{10-48} = 10^{0,39} = 2,4\% \text{ (БКР}_{10-48} = 41).$$

Проба 5.

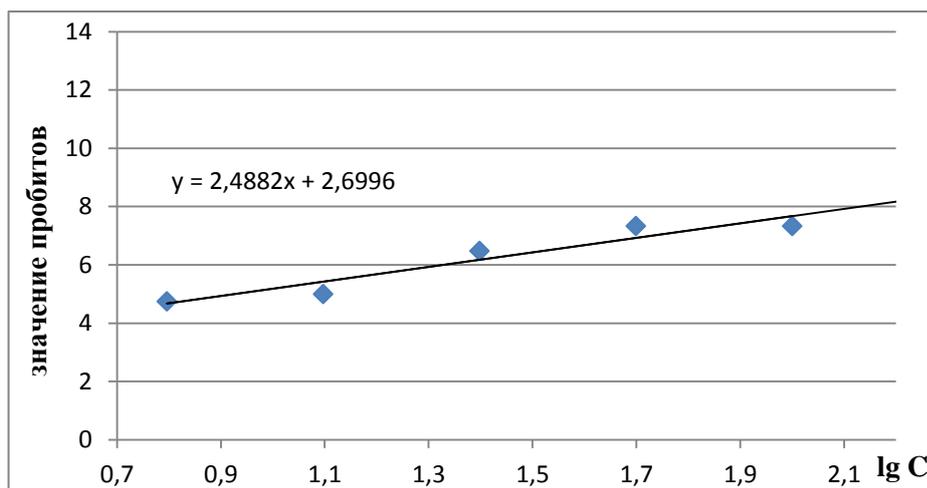


Рисунок 37 - График зависимости пробитного значения гибели дафний от логарифма концентраций исследуемой водной вытяжки пробы №5

$$x = \frac{5,0 - 2,6996}{2,4882} = 0,92;$$

$$C_{50-48} = 10^{0,92} = 8,4\% \text{ (ЛКР}_{50-48} = 12).$$

$$x = \frac{3,72 - 2,6996}{2,4882} = 0,41;$$

$$C_{10-48} = 10^{0,41} = 2,6\% \text{ (БКР}_{10-48} = 39).$$

2. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 (ПНД Ф Т 16.1:2.3:3.7-04) «Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления».

Для этого исследования проводились в многокюветном культиваторе водорослей КВМ-05 (ТУ 3615-006-26218570-2007). В ходе работы устанавливалась токсичная кратность разбавления водной вытяжки из почвы,

вызывающие снижение на 20% и более или увеличение на 30% и более величины оптической плотности тест-культуры водоросли по сравнению с контролем по истечению 22 часовой выдержки и измеряли оптическую плотность роста тест-культуры водоросли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3.

Относительную (в %) разницу средней величины оптической плотности для каждого разведения по сравнению с контролем рассчитывают по формуле:

$$P = \frac{X_K - X_O}{X_K} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где X_K - среднее значение оптической плотности в контроле; X_O - среднее значение оптической плотности в контроле в тестируемой водной вытяжке из почвы.

Критерием токсичности пробы является снижение средней величины оптической плотности по сравнению с контрольным вариантом на 20 % и более в случае подавления роста тест-культуры (формула 17) или ее повышение на 30 % и более - при стимуляции ростовых процессов (формула 18).

$$\text{ТРК} = 10^{\frac{(\lg P_b - \lg P_m) \cdot (I_m - 0,2)}{I_m - I_b}}, \quad (17)$$

$$\text{ТРК} = 10^{\frac{(\lg P_b - \lg P_m) \cdot (I_m - 0,3)}{I_m - I_b}}, \quad (18)$$

**Таблица 25 – Результаты биотестирования по тест-объекту
Chlorella vulgaris Beijer**

№ пробы	Время биотестирования, час	Степень разбавления	Среднее значение оптической плотности	Процентное отклонение от контроля	Наличие токсического действия пробы: оказывает, не оказывает
Контроль	22	0	150	0	не оказывает
1	22	1	0,096	36	оказывает
		3	0,105	30	оказывает
		9	0,112	25	оказывает
		27	0,124	17	не оказывает
		81	0,137	8	не оказывает
2	22	1	0,089	40	оказывает
		3	0,097	35	оказывает
		9	0,112	25	оказывает
		27	0,129	14	не оказывает
		81	0,146	2	не оказывает
3	22	1	0,062	58	оказывает
		3	0,089	40	оказывает
		9	0,107	28	оказывает
		27	0,116	22	оказывает
		81	0,131	12	не оказывает
4	22	1	0,071	52	оказывает
		3	0,085	43	оказывает
		9	0,096	36	оказывает
		27	0,117	22	не оказывает
		81	0,134	10	не оказывает
5	22	1	0,092	38	оказывает
		3	0,103	31	оказывает
		9	0,114	24	оказывает
		27	0,128	14	не оказывает
		81	0,142	5	не оказывает

Анализ полученных результатов биотестирования по двум гидробионтам: *Daphnia magna* Straus и *Chlorella vulgaris* Beijer - показывает, что водная вытяжка из ПП Северного промышленного узла г. о. Тольятти обладают острой токсичностью и оказывает сильное негативное воздействие на экосистему. Так же можно сделать вывод, что наиболее токсичными являются пробы под номером 3-5.

2.10 Определение органического углерода (гумуса)

2.10.1 Титриметрическое определение

Проведено исследование ПП на содержание общего органического углерода (гумуса) почв по методу Тюрина в модификации ЦИНАО основанным на окислении гумуса почв избытком $K_2Cr_2O_7$ (ГОСТ 26213-91) Окисление происходит в сильноокислой среде и сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный. $3CO + 4Cr^{+6} \rightarrow 3C^{+4} + 4Cr^{+3}$ Избыток бихромата в растворе после окисления гумуса титруют раствором соли Мора, восстанавливая избыток шестивалентного хрома до трехвалентного, с использованием фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора. $2Cr^{+6} + 6Fe^{+2} \rightarrow 2Cr^{+3} + 6Fe^{+3}$. По разности бихромата до и после окисления находят содержание органического углерода в почве [23].

Процентное содержание углерода вычисляют по формуле:

$$C \% = \frac{(a \cdot N_{K_2Cr_2O_7} - b \cdot N_{\text{соли Мора}}) \cdot K \cdot 0,000517 \cdot 100}{m_n}, \quad (19)$$

где a – количество раствора $K_2Cr_2O_7$ (мл), взятое для окисления органических веществ;

b – количество соли Мора (мл), затраченное на титрование избытка хромовой кислоты;

m_n – навеска воздушно-сухой почвы (г);

0,000517 — количество гумуса, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора соли Мора (1 г углерода соответствует 1,724 г гумуса).

Содержание органического углерода в почве обычно принято пересчитывать на содержание гумуса, то есть на общее содержание органических веществ в почве.

Приготовление хромовой смеси: 3 г двуххромовокислого калия растворили в 75 мл H₂O дистиллированной и порционно приливали 75 мл H₂SO₄ концентрированного.

Приготовление раствора соли Мора: 40г соли Мора или 27,8 г 7-водного серно-кислого железа (II) растворяют в 700 мл раствора H₂SO₄ фильтруют через двойной фильтр и доводят до 1000 мл H₂O дистиллированной.

Взвешиваем 0,25 г каждой пробы почвы и помещаем в 15 колб (по 3 каждой). К пробам приливаем по 10 мл хромовой смеси, помещаем небольшое количество сернокислого Ag. Колбы кипятим 5 мин добавляем H₃PO₄ 2,5 мл и индикатор дефиниламин и начинают титровать (после кипячения желто-оранжевый и желто-зеленый до бутылочного).

Таблица 28 - Результаты титрования

Результат титрования, мл	1	2	3	Ср
№ пробы				
1	19,4	17,5	16	17,63
2	34,2	34	34	34,06
3	20,5	19,3	18,9	19,6
4	29,4	28,1	28,0	28,5
5	26,1	24,7	23,4	24,7

Процентное содержание углерода в пробах почвенного покрова Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

Объем израсходованный на титрование:

$$V_{об} = \frac{10,6 \cdot 2 + 10,5}{3} = 10,57$$

Коэффициент поправки:

$$K = \frac{10,57}{10} = 1,057 \approx 1,06$$

$$\%C_1 = \frac{44,1 - 17,63 \cdot 1,06 \cdot 0,000517 \cdot 100 \cdot}{0,25} = 5,8\%$$

$$\%C_2 = \frac{44,1 - 19,6 \cdot 1,06 \cdot 0,000517 \cdot 100 \cdot}{0,25} = 5,9\%$$

$$\%C_3 = \frac{44,1 - 34,06 \cdot 1,06 \cdot 0,000517 \cdot 100 \cdot}{0,25} = 2,2\%$$

$$\%C_4 = \frac{44,1 - 28,5 \cdot 1,06 \cdot 0,000517 \cdot 100 \cdot}{0,25} = 3,4\%$$

$$\%C_5 = \frac{44,1 - 24,7 \cdot 1,06 \cdot 0,000517 \cdot 100 \cdot}{0,25} = 4,3\%$$

Для пересчета на содержание гумуса процентное содержание углерода умножают на коэффициент, равный 1,724.

$$\Gamma_1 = 5,8\% \cdot 1,724 = 9,9\%$$

$$\Gamma_2 = 5,9\% \cdot 1,724 = 10,2\%$$

$$\Gamma_3 = 2,2\% \cdot 1,724 = 3,8\%$$

$$\Gamma_4 = 3,4\% \cdot 1,724 = 5,8\%$$

$$\Gamma_5 = 4,3\% \cdot 1,724 = 7,4\%$$

Отношение углерода к азоту служит косвенным показателем степени гумификации органического вещества. Основываясь на значении органического вещества в пробе почвы так же можно вычислить процентное содержание азота в почве:

$$\%N_1 = 5,8\% \text{ гумуса} \cdot 0,05 = 0,29\%$$

$$\%N_2 = 5,9\% \text{ гумуса} \cdot 0,05 = 0,30\%$$

$$\%N_3 = 2,2\% \text{ гумуса} \cdot 0,05 = 0,11\%$$

$$\%N_4 = 3,4\% \text{ гумуса} \cdot 0,05 = 0,17\%$$

$$\%N_5 = 4,3\% \text{ гумуса} \cdot 0,05 = 0,22\%$$

2.10.2 Фотометрическое определение

Определение органического вещества производилось в соответствии с ГОСТ 26213-91 «Почвы. Определение органического вещества фотометрическим методом» [17].

Приготовление раствора сравнения. В 5 пробирок наливаем по 10 см³ хромовой смеси и ставим их вместе с анализируемыми пробами в духовой шкаф на 20 мин при 150 гр. Цельсия. После охлаждения в пробирки приливаем указанный объем органического вещества (1-0; 2-4; 3-10; 4-20; 5-30 см³) и доводим объем до 50 см³.

Растворы приобрели темную окраску. Проводим фотометрирование. По полученным значениям строим график сравнения

Приготовление анализируемого раствора. Навеску почвы 0,25 г переносим в колбу и приливаем 10 мл 0.4 н раствора K₂Cr₂O₇. Далее колба нагревается в шкафу 20 мин при t=150гр. При окислении гумуса цвет раствора темнеет. После охлаждения пробы определяем оптическую плотность при 590 нм.

Таблица 29 - Результаты измерений фотометрического определения органического вещества в почве

	Раствор сравнения					Анализируемые пробы				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Масса органического вещества	0	2,07	5,17	10,3	15,5	17,1	13,5	7,8	9,1	12,7
Величина оптической плотности	0	0,005	0,093	0,205	0,335	0,365	0,289	0,156	0,185	0,265

Масса органического вещества определяется по градуировочному графику (рис.38).

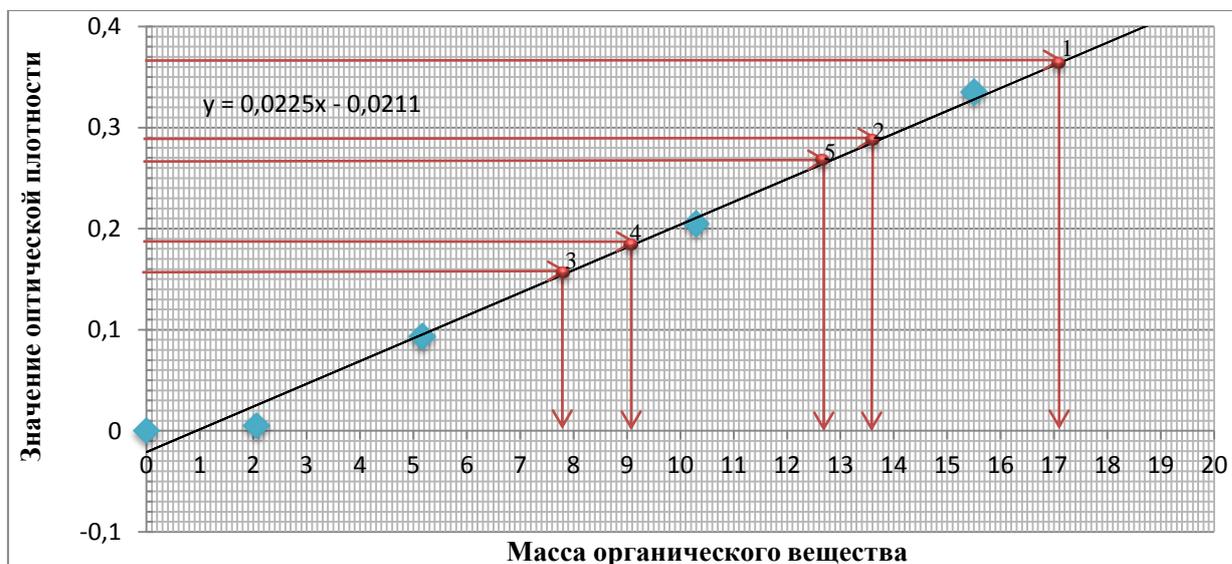


Рисунок 38 – Масса органического вещества в пробах 1-5

Определение массовой доли орг. вещества в процентах:

$$X = \frac{m \cdot K}{m_1} \cdot 100\%, \quad (20)$$

$$\%C_1 = \frac{17,1 \cdot 1,06}{0,25} \cdot 100 = 7,2\%$$

$$\%C_2 = \frac{13,5 \cdot 1,06 \cdot}{0,25} = 5,7\%$$

$$\%C_3 = \frac{7,8 \cdot 1,06 \cdot}{0,25} = 3,3\%$$

$$\%C_4 = \frac{9,1 \cdot 1,06 \cdot}{0,25} = 3,9\%$$

$$\%C_5 = \frac{12,7 \cdot 1,06 \cdot}{0,25} = 5,4\%$$

2.2 Оценка уровня химического загрязнения ПП территории

Северного промышленного узла г.о. Тольятти

В результате проведенной серии экспериментов составлена итоговая таблица оценки уровня загрязнения ПП территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

Таблица 30 – Содержание приоритетных ЗВ в ПП территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

№ п/п	Наименование вещества	ПДК	Номер пробы				
			Проба №1	Проба №2	Проба №3	Проба №4	Проба №5
1.	Бензол	0,3	0,08	0,09	0,2	0,15	0,11
2.	Толуол	0,3	0,0047	0,0095	0,19	0,095	0,068
3.	Фенол	-	0,26	1,2	2,0	1,6	0,7
4.	Общий азот	0,38- 0,48	0,22	0,24	0,12	0,17	0,19
			0,29	0,30	0,11	0,17	0,22
5.	Сернистые соединения	160	13,1	9,78	5,71	7,05	7,9
6.	Хлориды	0,1	0,14	0,25	0,32	0,24	0,17
7.	Тяжелые металлы						
	Свинец	130	28,4	43	63	57,2	24,6
8.	Органический углерод (гумус)	7,5- 9,6	9,9	10,2	3,8	5,8	7,4
			7,2	5,7	3,3	3,9	5,4
9.	Токсичность		Острая токсичность				

Содержание азота учитывается при оценки уровня загрязнения ПП только в случае избыточного содержания.

Экспериментальные данные соответствующие каждой из точек забора проб почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти нанесены на карту (рис.39). Превышение ПДК по приоритетным загрязняющим веществам не обнаружено, содержание бензола и толуола в контрольной точке № 3 близко к границе ПДК. Для фенола ПДК в почвенном покрове не установлено не смотря на нормирование согласно ГН 2.1.72041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» и СанПиН 2.1.7.1287-03 «Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы». Основываясь на комплексной оценке состояния почвенного покрова от состояния снежного покрова и атмосферного воздуха ПДК фенола в снежном покрове составляет 0,01 мг/кг, содержание в почвенном покрове территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти превышает данный ПДК в десятки раз и в контрольной точке № 3 составляет 2мг/кг. Однако это может служить лишь субъективной оценкой.

Анализ ПП методом биотестирования по двум гидробионтам показал, что он водная вытяжка из почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти оказывает острое токсического действие на живые организмы, и экосистему в целом.

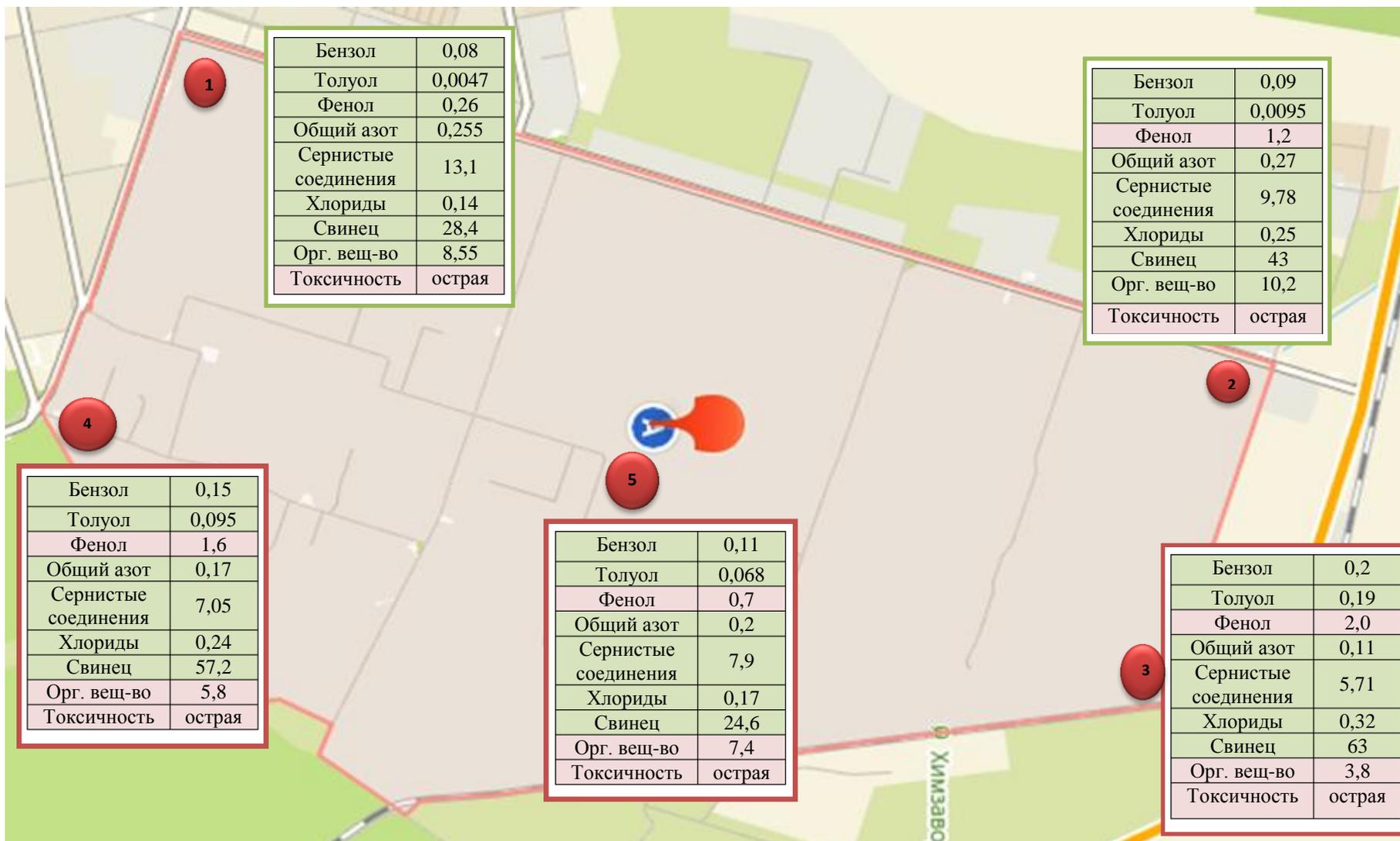


Рисунок 39 - Карта оценки состояния ПП на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

Основной компонент, отражающий состояние ПП - это гумус, т.е. содержание органического углерода, указывающее на плодородие почвы.

На основании проведенных опытов, учитывая приоритетные ЗВ на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти, определено их влияние на содержание гумуса (органического углерода) (рис.40-46).

Для определения зависимости полученных экспериментальным путем концентраций ЗВ на содержание гумуса использовались методы математического моделирования, в данном случае подбиралось уравнение регрессии с учетом полученных коэффициентов корреляции.

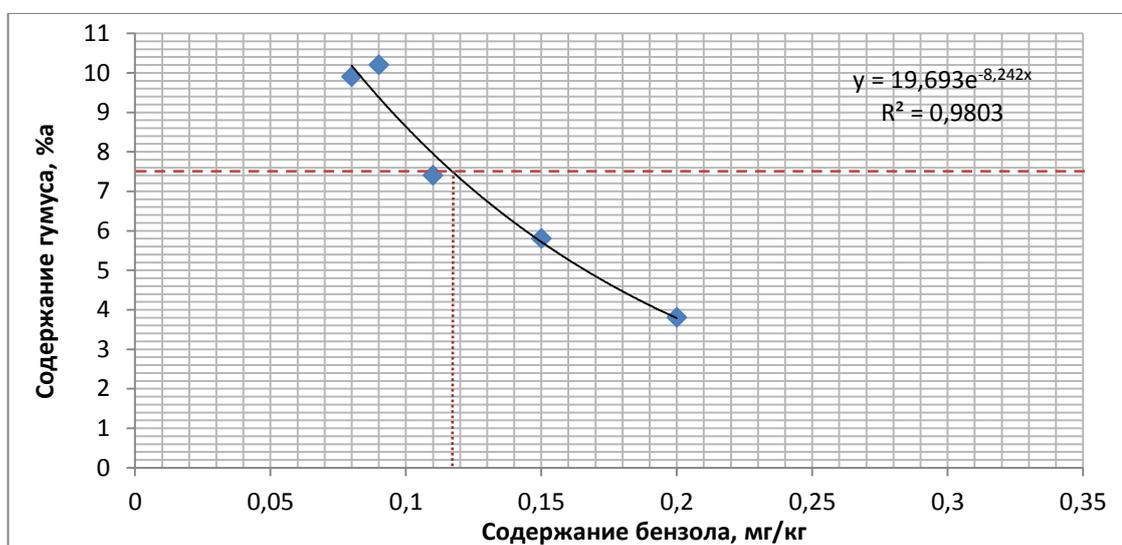


Рисунок 40 – График зависимости содержания гумуса от содержания бензола

В результате, согласно полученной зависимости содержания бензола и органического вещества на основании уравнения регрессии с учетом корреляции, определяется экспоненциальная зависимость (коэффициент корреляции для нее составляет 0,9803), которая показывает динамику снижения содержания гумуса в ПП от концентрации бензола именно для территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти. Соответственно при существующем ПДК бензола в ПП 0,3 мг/кг концентрация гумуса будет критично низкая, в настоящее время содержание гумуса по экспериментальным данным варьируется от 3,8-10,2 в ПП. С учетом требований к содержанию гумуса для почв типа «черноземы типичные»

содержание гумуса в которых 7,5-9,6%, то в контрольной точке № 3 территории Северного промышленного узла в 2 раза снижено содержание гумуса и даже при содержании бензола в рамках ПДК концентрация гумуса будет не соответствовать требуемой (табл. 16). И в дальнейшем необходимо задуматься о системе нормирования бензола в ПП. Минимальная граница концентрации бензола должна составлять не более 0,12 мг/кг.

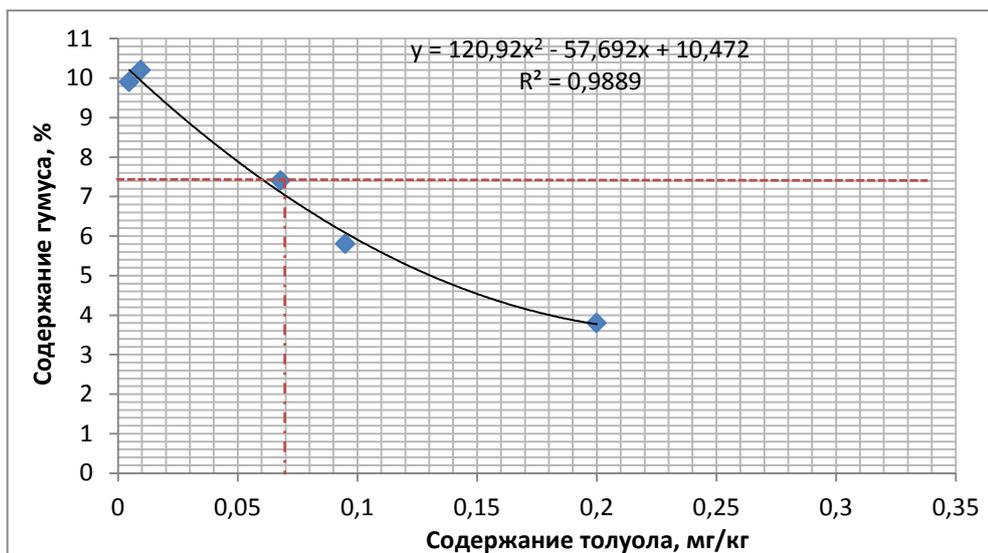


Рисунок 41 – График зависимости содержания гумуса от содержания толуола

В результате, согласно полученной по экспериментальным данным зависимости содержания толуола и органического вещества на основании уравнения регрессии с учетом корреляции, определяется зависимость полином второй степени (полиномиальная) (коэффициент корреляции для нее составляет 0,9889), которая показывает динамику снижения содержания гумуса в ПП от концентрации толуола именно для территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти. Соответственно при существующем ПДК толуола в ПП 0,3 мг/кг концентрация гумуса будет критично низкая, в настоящее время содержание гумуса по экспериментальным данным варьируется от 3,8-10,2 в ПП. С учетом требований к содержанию гумуса для почв типа «черноземы типичные», содержание гумуса в которых 7,5-9,6%, то в контрольной точке № 3 территории Северного промышленного узла в 2 раза снижено содержание гумуса и даже при содержании толуола

в рамках ПДК концентрация гумуса не будет соответствовать требуемой (табл. 16). И в дальнейшем необходимо задуматься о системе нормирования толуола в ПП. Минимальная граница концентрации толуола должна составлять не более 0,06 мг/кг.

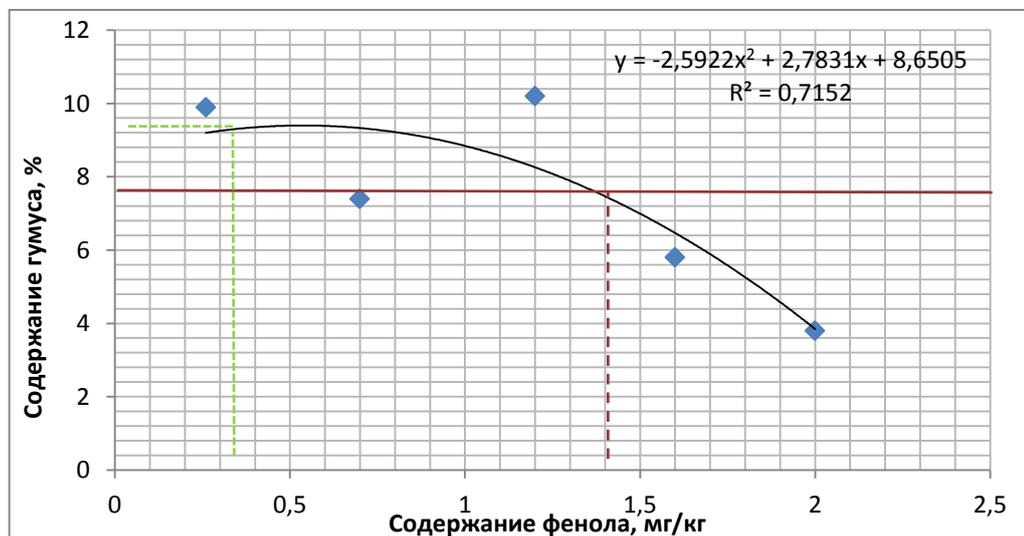


Рисунок 42 – График зависимости содержания гумуса от содержания фенола

По результатам экспериментальных данных построена зависимость содержания фенола и гумуса на основании уравнения регрессии с учетом корреляции, определяется зависимость полином второй степени (полиномиальная) (коэффициент корреляции для нее составляет 0,7152, т.к. при корреляции $\pm 0,7$ до ± 1 сила корреляционной связи является сильной), которая показывает динамику снижения содержания гумуса в ПП от концентрации фенола именно для территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти. По коэффициенту корреляции можно сделать вывод, что содержание фенола влияет на изменение гумуса.

ПДК фенола в ПП не определена (в снежном покрове составляет: ПДК м.р. - 0,01; ПДК ср.с. - 0,006 мг/кг). При увеличении концентрации фенола прослеживается снижение содержания гумуса. В настоящее время содержание гумуса по экспериментальным данным варьируется от 3,8-10,2 в ПП, а содержание фенола контрольной точке № 3 составляет 4 ПДК. С учетом требований к содержанию гумуса для почв типа «черноземы

типичные», содержание гумуса в которых составляет 7,5-9,6%, то в контрольной точке № 3 территории Северного промышленного узла в 2 раза снижено содержание гумуса. На основе регрессионного анализа можно сделать вывод, что содержание фенола в превышающих ПДК концентрациях не оказывает значительного влияния на содержание органического вещества (гумуса). При минимальном требуемом содержании гумуса 7,5 % содержание фенола составляет 1,38 мг/кг, при содержании фенола в пределах ПДК 0,3 мг/кг содержание гумуса составляет 9,3%, из зависимости видно, что при увеличении содержания фенола содержание гумуса снижается по полиномиальной зависимости. Однако необходимо задуматься о системе нормирования фенола в ПП, а так же методах снижения его концентрации в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

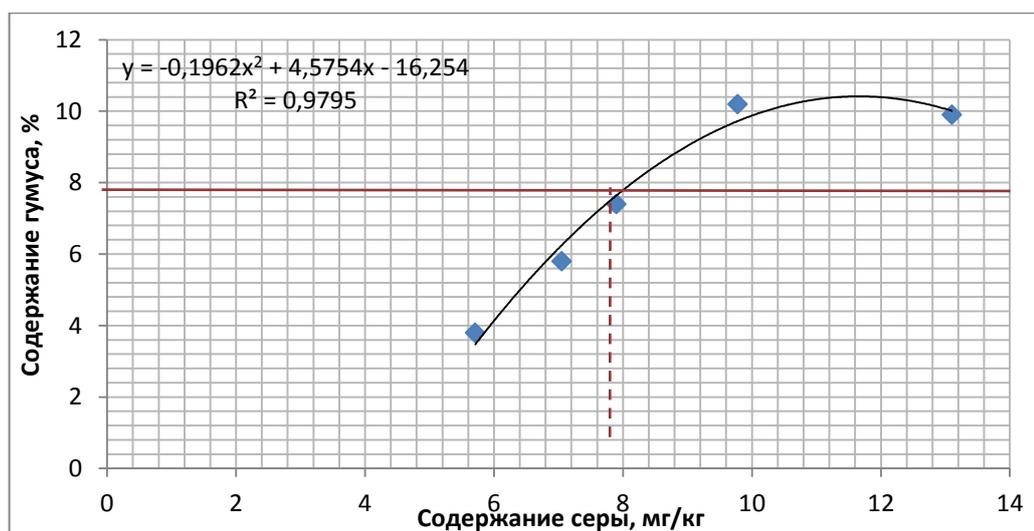


Рисунок 43 – График зависимости содержания гумуса от содержания серы

В результате, согласно полученной зависимости содержания серы и гумуса на основании уравнения регрессии с учетом корреляции, определяется экспоненциальная зависимость (коэффициент корреляции для нее составляет 0,9795), которая показывает динамику изменения содержания гумуса в ПП от концентрации серы именно для территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти. По результатам экспериментальных данных содержание серы в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти

варьируется 5,7-13,1 мг/кг когда как содержание гумуса варьируется от 3,8-10,2%. По графику прослеживается зависимость увеличения содержания гумуса при увеличении содержания серы, что может свидетельствовать о содержании серосодержащей органики в виде аминокислоты – серина. Однако при содержании серы > 7,9 (контрольные точки № 3-5) содержание гумуса не удовлетворяет требованиям к содержанию гумуса для почв типа «черноземы типичные», содержание гумуса в которых 7,5-9,6%. Следовательно содержание серы в пределах ПДК 160 мг/кг (Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Методические указания. МУ 2.1.7.730-99 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) неорганических химических веществ в почве и допустимые уровни их содержания по показателям вредности») не оказывает подавляющее действие на содержание гумуса в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти.

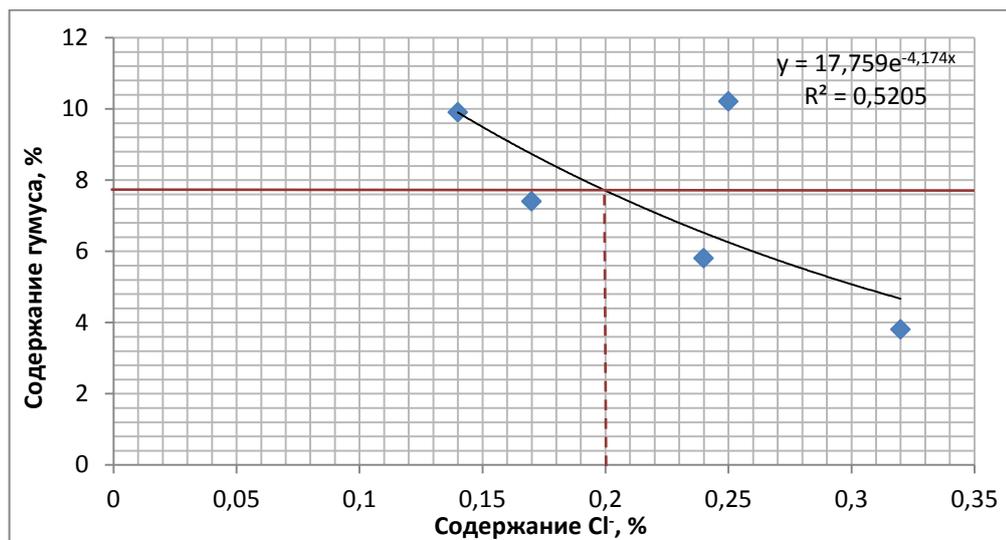


Рисунок 44 – График зависимости содержания гумуса от содержания хлора

В результате, согласно полученной по экспериментальным данным зависимости содержания хлорида иона и процентного содержания гумуса в ПП на основании уравнения регрессии с учетом корреляции, определяется экспоненциальная зависимость (коэффициент корреляции для нее составляет 0,5205, варьируется в пределах ±0,3 до ±0,699 и указывает на среднюю силу корреляционной связи), которая показывает динамику снижения содержания

гумуса в ПП от содержания хлорида иона (Cl⁻) именно для территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти. Основываясь на коэффициент корреляции можно сказать, что хлорсодержащая органика в почве не присутствует. Содержание иона хлора в ПП не нормируется по ПДК, однако его содержание в почве по литературным данным (по данным ученых, исследователей, научных статей) должно составлять 0,01%, однако часть хлора от 1 до 1000 кг/га в год привносится в почвы с осадками, удобрениями, поливными водами.

При увеличении концентрации хлорида иона содержание гумуса будет критично низкое, в настоящее время содержание гумуса по экспериментальным данным варьируется от 3,8-10,2% в ПП. С учетом требований к содержанию гумуса для почв типа «черноземы типичные», содержание гумуса в которых 7,5-9,6%, то в контрольной точке № 3 территории Северного промышленного узла в 2 раза снижено содержание гумуса. И в дальнейшем необходимо задуматься о системе нормирования хлора в ПП. Минимальная граница содержания иона хлорида должна составлять не более 0,2 %.

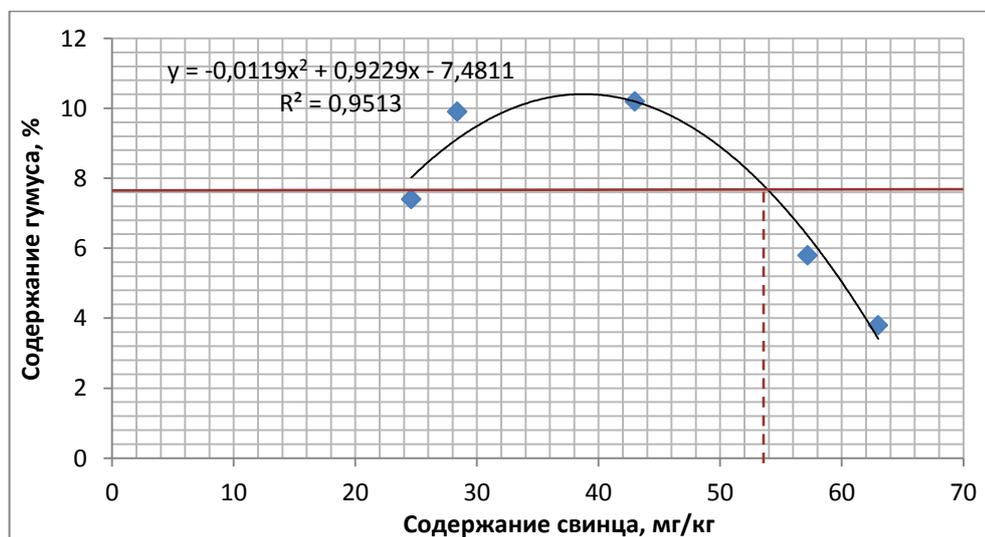


Рисунок 45 – График зависимости содержания гумуса от содержания свинца (ГМ)

Согласно полученной зависимости содержания свинца и гумуса на основании уравнения регрессии с учетом корреляции, определяется

полиномиальная зависимость (коэффициент корреляции для нее составляет 0,9513), которая показывает динамику снижения содержания гумуса в ПП от концентрации валового содержания свинца именно для территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти, с увеличением содержания свинца содержание гумуса значительно снижается. Соответственно при существующем ПДК валовой формы свинца в ПП 130,0 мг/кг концентрация гумуса будет критично низкая, в настоящее время содержание гумуса по экспериментальным данным варьируется от 3,8-10,2 в ПП. С учетом требований к содержанию гумуса для почв типа «черноземы типичные», содержание гумуса в которых 7,5-9,6%, то в контрольной точке № 3 территории Северного промышленного узла в 2 раза снижено содержание гумуса и даже при содержании свинца в рамках ПДК концентрация гумуса будет не соответствовать требуемой (табл. 16). Минимальная граница концентрации свинца должна составлять не более 54 мг/кг.

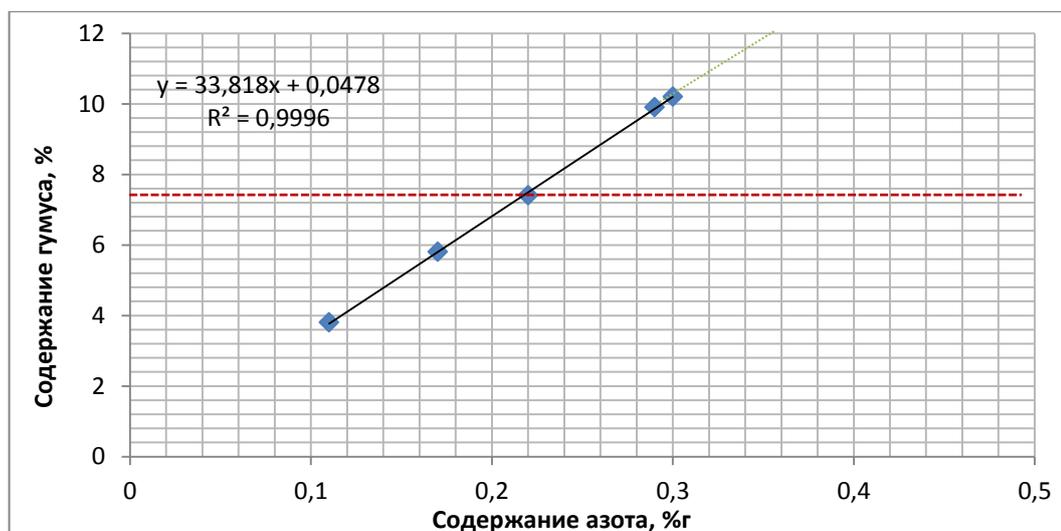


Рисунок 46 – График зависимости содержания органического вещества от содержания азота

Согласно полученной зависимости содержания азота и гумуса на основании уравнения регрессии с учетом корреляции, определяется экспоненциальная зависимость (коэффициент корреляции для нее составляет 0,9996), которая показывает динамику изменения содержания гумуса в ПП от концентрации азота именно для территории Северного промышленного узла

г.о. Тольятти. По результатам экспериментальных данных содержание азота в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти варьируется 0,11-0,30 мг/кг. По графику прослеживается зависимость увеличения содержания гумуса при увеличении содержания азот, что может свидетельствовать о содержании азотсодержащей органики в виде – аланина. С учетом требований к содержанию гумуса для почв типа «черноземы типичные», содержание гумуса в которых 7,5-9,6%, содержание азота в них должно составлять 0,38-0,48 % (табл. 16).

В трех контрольных точках № 3-5 территории Северного промышленного узла пропорционально снижено содержание гумуса и азота: при содержании азота 0,11-0,22% > содержание гумуса не удовлетворяет требованиям почв типа «черноземы типичные», содержание гумуса в которых 7,5-9,6%. Минимальная граница концентрации азота должна составлять не менее 0,223 мг/кг.

Основываясь на методические указания МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест» при загрязнении почвы одним веществом либо неорганического, либо органического происхождения оценка степени загрязнения проводится в соответствии с таблицей 31. Для неорганических веществ с учетом класса опасности компонентов загрязнения, его ПДК и максимального значения допустимого уровня содержания элемента (K_{max}). Опасность органических веществ учитывают исходя из его ПДК и класса опасности.

Рассмотрим загрязнение почвенного покрова по каждому загрязнителю в отдельности. Для содержания фенола в ПП ПДК не определена, поэтому при расчетах и оценке степени загрязнения ПП использовалась ПДК в снежном покрове (0,01). Таким образом, концентрация фенол превышает ПДК в 120 раз и относится ко второму классу опасности, в соответствии с таблицей 31 степень загрязнения ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти по фенолу является очень сильной. Однако этот расчет

не достаточно достоверен в виду того, что ПДК (ОДК) содержания фенола в почвенном покрове не определена.

Таблица 31 - Критерии оценки степени загрязнения почв неорганическими и органическими веществами [45]

Содержание в почве (мг/кг)	Категория загрязнения почвы		
Класс опасности вещества	1 класс	2 класс	3 класс
неорганические вещества			
> K _{max}	Очень сильная	Очень сильная	Сильная
От ПДК до K _{max}	Очень сильная	Сильная	Средняя
От 2 фоновых значений до ПДК	Слабая	Слабая	Слабая
органические вещества			
> 5 ПДК	Очень сильная	Очень сильная	Сильная
От 2 до 5 ПДК	Очень сильная	Сильная	Средняя
От 1 до 2 ПДК	Слабая	Слабая	Слабая

По остальным загрязняющим веществам превышение не обнаружено, соответственно степень загрязнения почвенного покрова является слабой.

Коэффициент концентрации химического вещества (K_c), разработанный при сопряженных геохимических и геогигиенических исследованиях ОС городов с действующими источниками загрязнения, является показателем оценки уровня химического загрязнения почв, как индикатора неблагоприятного воздействия на здоровье населения. K_c определяется отношением фактического содержания определяемого вещества в почве (C_i) в мг/кг почвы к региональному фоновому (C_{fi}):

$$K_c = \frac{C_i}{C_{fi}}, \quad (21)$$

Суммарный показатель загрязнения (Z_c) равен сумме коэффициентов концентрации химических элементов-загрязнителей и выражается формулой [45]:

$$Z_c = (K_{ci} + \dots + K_{cn}) - (n - 1), \quad (22)$$

где n – число определяемых суммируемых вещества;

K_{ci} – коэффициент концентрации i-го компонента загрязнения.

Фоновые концентрации по Самарской области приоритетных загрязняющих веществ Северного промышленного узла г.о. Тольятти не определены, в справочниках приведены фоновые концентрации содержания пестицидов, поэтому при расчете использовались значения ПДК.

При определении опасности загрязнения почв по суммарному показателю загрязнения учитывались содержание бензола, толуола, фенола, серы, свинца. Для содержания фенола в ПП ПДК не определена, поэтому при расчетах и оценке степени загрязнения ПП использовалась ПДК в снежном покрове (0,01).

$$Z_c = (K_{ci} + \dots + K_{cn}) - (n - 1), \quad (23)$$

$$Z_c = \frac{0,13}{0,3} + \frac{0,07}{0,3} + \frac{1,2}{0,01} + \frac{43,2}{130} + \frac{8,7}{160} - 5 - 1 ;$$

$$Z_c = 0,43 + 0,23 + 120 + 0,33 + 0,05 - (5 - 1) = 117,04$$

Примем верным расчет суммарного показателя загрязнения содержание с учетом концентрации фенола. Таким образом, концентрация фенола превышает ПДК в 120 раз. В соответствии с таблицей 32 опасность загрязнения ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти по суммарному показателю загрязнения (Z_c) является опасной. Однако этот расчет не достаточно достоверен в виду того, что ПДК (ОДК) содержания фенола в почвенном покрове не определена.

Таблица 32 - Ориентировочная оценочная шкала опасности загрязнения почв по суммарному показателю загрязнения (Z_c) [45]

Категории загрязнения почв	Величина Z_c	Изменения показателей здоровья населения в очагах загрязнения
Допустимая	Менее 16	Наиболее низкий уровень заболеваемости детей и минимальная частота встречаемости функциональных отклонений
Умеренно опасная	16 – 32	Увеличение общей заболеваемости
Опасная	32 – 128	Увеличение общей заболеваемости, числа часто болеющих детей, детей с хроническими заболеваниями, нарушениями функционального сердечно-сосудистой системы
Чрезвычайно опасная	Более 128	Увеличение заболеваемости детского населения, нарушение репродуктивной функции женщин (увеличение токсикозов беременности, числа преждевременных родов, мертворождаемости, гипотрофии новорожденных)

Анализ распределения геохимических показателей, полученных в результате апробирования почв по регулярной сети, дает пространственную структуру загрязнения селитебных территорий и воздушного бассейна, и позволяет выделить зоны риска для здоровья населения. На рисунке 47 представлены критерии экологической оценки состояния окружающей

природной среды. В соответствии с определением суммарного показателя загрязнения химическими загрязнителями ($Z_c = 117,04$) можно отнести к высокой степени опасности, что указывает на следующие изменения состояния ОС: невозможность длительного существования искусственных насаждений; необратимые нарушения отдельных природных сред, исключение самовосстановления окружающей природной среды



Рисунок 47 - Критерии экологической оценки состояния окружающей природной среды

2.3 Разработкам математической модели уровня загрязнения ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти

На основании определения содержания приоритетных ЗВ необходимо разработать математическую модель, позволяющую оценить уровень

загрязнения ПП, основываясь на снижение содержания органического вещества (гумусу), а так же возможность его регулирования.

Таблица 33 – Исходные значения для моделирования степени состояния ПП

№	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	Y _г
1	0,08	0,0047	0,29	13,1	0,14	28,4	0,26	9,9
2	0,09	0,0095	0,3	9,78	0,25	43	1,2	10,2
3	0,2	0,2	0,11	5,71	0,32	63	2	3,8
4	0,15	0,095	0,17	7,05	0,24	57,2	1,6	5,8
5	0,11	0,068	0,22	7,9	0,17	24,6	0,7	7,4

Составим эмпирическое уравнение, описывающее регрессионную модель:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_7x_7, \quad (24)$$

где Y –уровень содержания гумуса; x_{1..7} – количественное содержание ЗВ в ПП, b_{0..7} –коэффициенты.

Для решения данного уравнения воспользуемся методом наименьших квадратов.

$$Cr = \sum_{i=1}^n Y_i^{\text{расч}} - Y_i^{\text{экс}} \quad (25)$$

Критерий метода наименьших квадратов в данном случае записывается в виде:

$$Cr = \sum_{i=1}^n b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_7x_7 - Y \quad (26)$$

Для определения коэффициентов эмпирической модели можно записать:

$$\frac{dCr}{db_0} = 2 \sum_{i=1}^n b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_7x_7 - Y \cdot 1 = 0$$

$$\frac{dCr}{db_1} = 2 \sum_{i=1}^n b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_7x_7 - Y \cdot x_1 = 0$$

$$\frac{dCr}{db_2} = 2 \sum_{i=1}^n b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_7x_7 - Y \cdot x_2 = 0$$

$$\frac{dCr}{db_3} = 2 \sum_{i=1}^n b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_7x_7 - Y \cdot x_3 = 0$$

$$\frac{dCr}{db_4} = 2 \sum_{i=1}^n b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_6 x_6 + b_7 x_7 - Y \cdot x_4 = 0$$

$$\frac{dCr}{db_5} = 2 \sum_{i=1}^n b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_6 x_6 + b_7 x_7 - Y \cdot x_5 = 0$$

$$\frac{dCr}{db_6} = 2 \sum_{i=1}^n b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_6 x_6 + b_7 x_7 - Y \cdot x_6 = 0$$

$$\frac{dCr}{db_7} = 2 \sum_{i=1}^n b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_6 x_6 + b_7 x_7 - Y \cdot x_7 = 0$$

Перегруппируем члены уравнений:

1. $\sum_{i=1}^n b_0 + \sum_{i=1}^n x_1 \cdot b_1 + \sum_{i=1}^n x_2 \cdot b_2 + \sum_{i=1}^n x_3 \cdot b_3 + \sum_{i=1}^n x_4 \cdot b_4 + \sum_{i=1}^n x_5 \cdot b_5 + \sum_{i=1}^n x_6 \cdot b_6 + \sum_{i=1}^n x_7 \cdot b_7 = \sum_{i=1}^n Y$
2. $\sum_{i=1}^n x_1 b_0 + \sum_{i=1}^n x_1^2 \cdot b_1 + \sum_{i=1}^n x_1 x_2 \cdot b_2 + \sum_{i=1}^n x_1 x_3 \cdot b_3 + \sum_{i=1}^n x_1 x_4 \cdot b_4 + \sum_{i=1}^n x_1 x_5 \cdot b_5 + \sum_{i=1}^n x_1 x_6 \cdot b_6 + \sum_{i=1}^n x_1 x_7 \cdot b_7 = \sum_{i=1}^n Y \cdot x_1$
3. $\sum_{i=1}^n x_2 b_0 + \sum_{i=1}^n x_2 x_1 \cdot b_1 + \sum_{i=1}^n x_2^2 \cdot b_2 + \sum_{i=1}^n x_2 x_3 \cdot b_3 + \sum_{i=1}^n x_2 x_4 \cdot b_4 + \sum_{i=1}^n x_2 x_5 \cdot b_5 + \sum_{i=1}^n x_2 x_6 \cdot b_6 + \sum_{i=1}^n x_2 x_7 \cdot b_7 = \sum_{i=1}^n Y \cdot x_2$
4. $\sum_{i=1}^n x_3 b_0 + \sum_{i=1}^n x_3 x_1 \cdot b_1 + \sum_{i=1}^n x_3 x_2 \cdot b_2 + \sum_{i=1}^n x_3^2 \cdot b_3 + \sum_{i=1}^n x_3 x_4 \cdot b_4 + \sum_{i=1}^n x_3 x_5 \cdot b_5 + \sum_{i=1}^n x_3 x_6 \cdot b_6 + \sum_{i=1}^n x_3 x_7 \cdot b_7 = \sum_{i=1}^n Y \cdot x_3$
5. $\sum_{i=1}^n x_4 b_0 + \sum_{i=1}^n x_4 x_1 \cdot b_1 + \sum_{i=1}^n x_4 x_2 \cdot b_2 + \sum_{i=1}^n x_4 x_3 \cdot b_3 + \sum_{i=1}^n x_4^2 \cdot b_4 + \sum_{i=1}^n x_4 x_5 \cdot b_5 + \sum_{i=1}^n x_4 x_6 \cdot b_6 + \sum_{i=1}^n x_4 x_7 \cdot b_7 = \sum_{i=1}^n Y \cdot x_4$
6. $\sum_{i=1}^n x_5 b_0 + \sum_{i=1}^n x_5 x_1 \cdot b_1 + \sum_{i=1}^n x_5 x_2 \cdot b_2 + \sum_{i=1}^n x_5 x_3 \cdot b_3 + \sum_{i=1}^n x_5 x_4 \cdot b_4 + \sum_{i=1}^n x_5^2 \cdot b_5 + \sum_{i=1}^n x_5 x_6 \cdot b_6 + \sum_{i=1}^n x_5 x_7 \cdot b_7 = \sum_{i=1}^n Y \cdot x_5$
7. $\sum_{i=1}^n x_6 b_0 + \sum_{i=1}^n x_6 x_1 \cdot b_1 + \sum_{i=1}^n x_6 x_2 \cdot b_2 + \sum_{i=1}^n x_6 x_3 \cdot b_3 + \sum_{i=1}^n x_6 x_4 \cdot b_4 + \sum_{i=1}^n x_6 x_5 \cdot b_5 + \sum_{i=1}^n x_6^2 \cdot b_6 + \sum_{i=1}^n x_6 x_7 \cdot b_7 = \sum_{i=1}^n Y \cdot x_6$
8. $\sum_{i=1}^n x_7 b_0 + \sum_{i=1}^n x_7 x_1 \cdot b_1 + \sum_{i=1}^n x_7 x_2 \cdot b_2 + \sum_{i=1}^n x_7 x_3 \cdot b_3 + \sum_{i=1}^n x_7 x_4 \cdot b_4 + \sum_{i=1}^n x_7 x_5 \cdot b_5 + \sum_{i=1}^n x_7 x_6 \cdot b_6 + \sum_{i=1}^n x_7^2 \cdot b_7 = \sum_{i=1}^n Y \cdot x_7$

Полученная система линейных уравнения может быть записана в матричном виде: $A = B \cdot C$

$$\begin{pmatrix}
 n & \sum_{i=1}^n X_1 & \sum_{i=1}^n X_2 & \sum_{i=1}^n X_3 & \sum_{i=1}^n X_4 & \sum_{i=1}^n X_5 & \sum_{i=1}^n X_6 & \sum_{i=1}^n X_7 \\
 \sum_{i=1}^n X_1 & \sum_{i=1}^n X_1^2 & \sum_{i=1}^n X_1 \cdot X_2 & \sum_{i=1}^n X_1 \cdot X_3 & \sum_{i=1}^n X_1 \cdot X_4 & \sum_{i=1}^n X_1 \cdot X_5 & \sum_{i=1}^n X_1 \cdot X_6 & \sum_{i=1}^n X_1 \cdot X_7 \\
 \sum_{i=1}^n X_2 & \sum_{i=1}^n X_2 \cdot X_1 & \sum_{i=1}^n X_2^2 & \sum_{i=1}^n X_2 \cdot X_3 & \sum_{i=1}^n X_2 \cdot X_4 & \sum_{i=1}^n X_2 \cdot X_5 & \sum_{i=1}^n X_2 \cdot X_6 & \sum_{i=1}^n X_2 \cdot X_7 \\
 \sum_{i=1}^n X_3 & \sum_{i=1}^n X_3 \cdot X_1 & \sum_{i=1}^n X_3 \cdot X_2 & \sum_{i=1}^n X_3^2 & \sum_{i=1}^n X_3 \cdot X_4 & \sum_{i=1}^n X_3 \cdot X_5 & \sum_{i=1}^n X_3 \cdot X_6 & \sum_{i=1}^n X_3 \cdot X_7 \\
 \sum_{i=1}^n X_4 & \sum_{i=1}^n X_4 \cdot X_1 & \sum_{i=1}^n X_4 \cdot X_2 & \sum_{i=1}^n X_4 \cdot X_3 & \sum_{i=1}^n X_4^2 & \sum_{i=1}^n X_4 \cdot X_5 & \sum_{i=1}^n X_4 \cdot X_6 & \sum_{i=1}^n X_4 \cdot X_7 \\
 \sum_{i=1}^n X_5 & \sum_{i=1}^n X_5 \cdot X_1 & \sum_{i=1}^n X_5 \cdot X_2 & \sum_{i=1}^n X_5 \cdot X_3 & \sum_{i=1}^n X_5 \cdot X_4 & \sum_{i=1}^n X_5^2 & \sum_{i=1}^n X_5 \cdot X_6 & \sum_{i=1}^n X_5 \cdot X_7 \\
 \sum_{i=1}^n X_6 & \sum_{i=1}^n X_6 \cdot X_1 & \sum_{i=1}^n X_6 \cdot X_2 & \sum_{i=1}^n X_6 \cdot X_3 & \sum_{i=1}^n X_6 \cdot X_4 & \sum_{i=1}^n X_6 \cdot X_5 & \sum_{i=1}^n X_6^2 & \sum_{i=1}^n X_6 \cdot X_7 \\
 \sum_{i=1}^n X_7 & \sum_{i=1}^n X_7 \cdot X_1 & \sum_{i=1}^n X_7 \cdot X_2 & \sum_{i=1}^n X_7 \cdot X_3 & \sum_{i=1}^n X_7 \cdot X_4 & \sum_{i=1}^n X_7 \cdot X_5 & \sum_{i=1}^n X_7 \cdot X_6 & \sum_{i=1}^n X_7^2
 \end{pmatrix}
 \cdot
 \begin{pmatrix}
 b_0 \\
 b_1 \\
 b_2 \\
 b_3 \\
 b_4 \\
 b_5 \\
 b_6 \\
 b_7
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 \sum_{i=1}^n Y \\
 \sum_{i=1}^n (Y \cdot X_1) \\
 \sum_{i=1}^n (Y \cdot X_2) \\
 \sum_{i=1}^n (Y \cdot X_3) \\
 \sum_{i=1}^n (Y \cdot X_4) \\
 \sum_{i=1}^n (Y \cdot X_5) \\
 \sum_{i=1}^n (Y \cdot X_6) \\
 \sum_{i=1}^n (Y \cdot X_7)
 \end{pmatrix}$$

В числовом выражении записывается так:

$$\begin{pmatrix}
 5 & 0.063 & 0.37 & 1.09 & 43.5 & 1.12 & 54 & 5.76 \\
 0.063 & 0.089 & 0.06 & 0.12 & 4.9 & 0.15 & 7.4 & 8.5 \\
 0.37 & 0.06 & 0.05 & 0.05 & 2.5 & 0.19 & 5.05 & 0.85 \\
 1.09 & 0.12 & 0.05 & 0.26 & 1.02 & 0.23 & 10.8 & 0.061 \\
 43.5 & 4.9 & 2.5 & 1.02 & 411.9 & 9.1 & 437.1 & 1.08 \\
 1.12 & 0.15 & 0.19 & 0.23 & 9.1 & 0.27 & 13.2 & 43.4 \\
 54 & 7.4 & 5.05 & 10.8 & 437.1 & 13.2 & 654.7 & 1.5 \\
 5.76 & 8.5 & 0.85 & 0.061 & 1.08 & 43.4 & 1.5 & 73.3
 \end{pmatrix}
 \cdot
 \begin{pmatrix}
 b_0 \\
 b_1 \\
 b_2 \\
 b_3 \\
 b_4 \\
 b_5 \\
 b_6 \\
 b_7
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 37.1 \\
 4.1 \\
 1.9 \\
 8.9 \\
 350 \\
 7.8 \\
 368 \\
 36.9
 \end{pmatrix}$$

При использовании метода обратной матрицы вектор B определяется с помощью матричной формулы: $B = A^{-1} \cdot C$

$$\begin{pmatrix}
 b_0 \\
 b_1 \\
 b_2 \\
 b_3 \\
 b_4 \\
 b_5 \\
 b_6 \\
 b_7
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 22.7 & -0.33 & -4.35 & -37 & -0.5 & -3.64 & -0.8 & -0.06 \\
 -0.33 & 5.53 & -3.3 & -36 & 0.9 & -9.7 & 0.17 & 0.114 \\
 -4.35 & -3.3 & 0.8 & 14.1 & -0.11 & 12.7 & -0.03 & 0.14 \\
 -37 & -36 & 14.1 & 205 & -2.8 & 23.5 & 1.36 & 0.14 \\
 -0.5 & 0.9 & -0.11 & -2.8 & 0.1 & -0.3 & 0.01 & 0.0005 \\
 -3.64 & -9.7 & 12.7 & 23.5 & -0.3 & 2.3 & 0.06 & 0.015 \\
 -0.8 & 0.17 & -0.03 & 1.36 & 0.01 & 0.06 & 0.36 & 0.0008 \\
 -0.06 & 0.114 & 0.14 & 0.14 & 0.0005 & 0.015 & 0.0008 & 0.0001
 \end{pmatrix}
 \cdot
 \begin{pmatrix}
 37.1 \\
 4.1 \\
 1.9 \\
 8.9 \\
 350 \\
 7.8 \\
 368 \\
 36.9
 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ b_5 \\ b_6 \\ b_7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3.8 \\ -5.9 \\ 4.1 \\ 42.8 \\ 0.06 \\ 3.1 \\ 0.1 \\ 0.01 \end{pmatrix}$$

Определим значимость коэффициентов по t-критерию Стьюдента. Для этого проведена серия дополнительных экспериментов. Данные приведены в таблице 34.

Таблица 34 – Результаты дополнительных экспериментов

№	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	YГ	Y _{ср}
1	0,08	0,001	0,27	9,1	0,25	7,69	1,1	8	9,667
2	0,15	0,19	0,15	4,6	0,32	11,4	1,8	10	
3	0,18	0,01	0,10	6,85	0,24	13,8	1,3	11	

Необходимо рассчитать дисперсию воспроизводимости [47]:

$$S_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (y_i - y^{cp})^2}{f_e} \quad (27)$$

где y_i - результаты дополнительных опытов;

$y_{ср}$ – средние значения этих результатов;

f_e – число степеней свободы:

$$f_e = k - 1 \quad (28)$$

k – количество параллельных опытов.

$$S_e^2 = \frac{8 - 9,667^2 + 10 - 9,667^2 + 11 - 9,667^2}{3 - 1}$$

$$S_e^2 = 2,3$$

Определяем значение t-критерия Стьюдента:

$$t_j = \frac{|b_i| \cdot \sqrt{N_{\text{э}}}}{\sqrt{S_e^2}}, \quad (29)$$

где b_i – каждый коэффициент;

$N_{\text{э}}$ – количество экспериментов.

Расчет произведен в Microsoft Excel, данные представлены в таблице:

Таблица 32 – Определение значимости коэффициентов

f_e	$\sum(y_i - y^{ep})^2$	S_e^2	tb_0	tb_1	tb_2	tb_3	tb_4	tb_5	tb_6	tb_7
2	4,6	2,3	4,31	6,69	4,63	48,53	0,07	3,52	0,11	0,01

Табличное значение t-критерия Стьюдента с доверительной вероятностью $\rho = 0,95$ и числом степеней свободы $f_e = 2$ $t_{табл} = 4,3$.

Сравниваем с табличным значением t-Стьюдента, если $t_j > t_{табл}$ – коэффициент считается значимым.

$tb_7 = 0,01 < 4,3$. Следовательно, коэффициент считается незначимым.

$tb_6 = 0,11 < 4,3$. Следовательно, коэффициент считается незначимым.

$tb_5 = 3,52 < 4,3$. Следовательно, коэффициент считается незначимым.

$tb_4 = 0,07 < 4,3$. Следовательно, коэффициент считается незначимым.

$tb_3 = 48,53 > 4,3$. Следовательно, коэффициент считается значимым.

$tb_2 = 4,63 > 4,3$. Следовательно, коэффициент считается значимым.

$tb_1 = 6,69 > 4,3$. Следовательно, коэффициент считается значимым.

$tb_0 = 4,31 > 4,3$. Следовательно, коэффициент считается значимым.

Коэффициенты b_0, b_1, b_2, b_3 являются значимыми. Тогда уравнение имеет вид:

$$Y = -3,8 - 5,9x_1 + 4,08x_2 + 42,8x_3 \quad (30)$$

В уравнение регрессии подставляем экспериментальные данные и получаем $Y_{\text{расч}}$. Расчет произведен в Microsoft Excel, данные представлены в таблице 35:

Таблица 35 – Проверки уравнения регрессии на адекватность

№	X ₁	X ₂	X ₃	Y	Y _{расч}
1	0,08	0,0047	0,29	9,9	8,2
2	0,09	0,0095	0,3	10,2	8,5
3	0,2	0,2	0,11	3,8	0,5
4	0,15	0,095	0,17	5,8	2,9
5	0,11	0,068	0,22	7,4	5,2

Необходимо проверить адекватность самого уравнения по F-критерию Фишера. Вычисляем дисперсию адекватности:

$$S_{ост(ад)}^2 = \frac{\sum (y_i - y_i^P)}{f}, \quad (31)$$

где y_i^P – расчетное значение из уравнения регрессии;

f – степень свободы:

$$f = N_{э} - d, \quad (32)$$

где d – количество значимых коэффициентов.

$$f = 5 - 4 = 1$$

$$S_{ад}^2 = \frac{9,9 - 8,2^2 + 10,2 - 8,5^2 + 3,8 - 0,5^2 + 5,8 - 2,9^2 + 7,4 - 5,2^2}{5 - 4},$$

$$S_{ад}^2 = \frac{28,97}{2,3} = 12,4$$

Результаты расчетов приведены в таблице 36.

Таблица 36 – Результаты проверки уравнения регрессии на адекватность

f	$\sum (y_i - y_i^{расч})$	$S_{ад}^2$	F	F _{табл}
1	28,97	28,97	12,4	18,51

Условия адекватность уравнения регрессии при $F < F_{\text{табл}}$ уравнение адекватно.

$12,4 < 18,51$. Следовательно, уравнение регрессии адекватно и может описывать динамику изменения содержания гумуса в ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти).

Исходя из уравнения регрессии значимыми веществами, влияющими на содержание гумуса в ПП являются x_1 – бензол; x_2 – толуол; x_3 – азот.

Построим график зависимости содержания гумуса в соответствии с уравнением регрессии для определения пороговых значений ЗВ, которые приведут к необратимым изменениям.

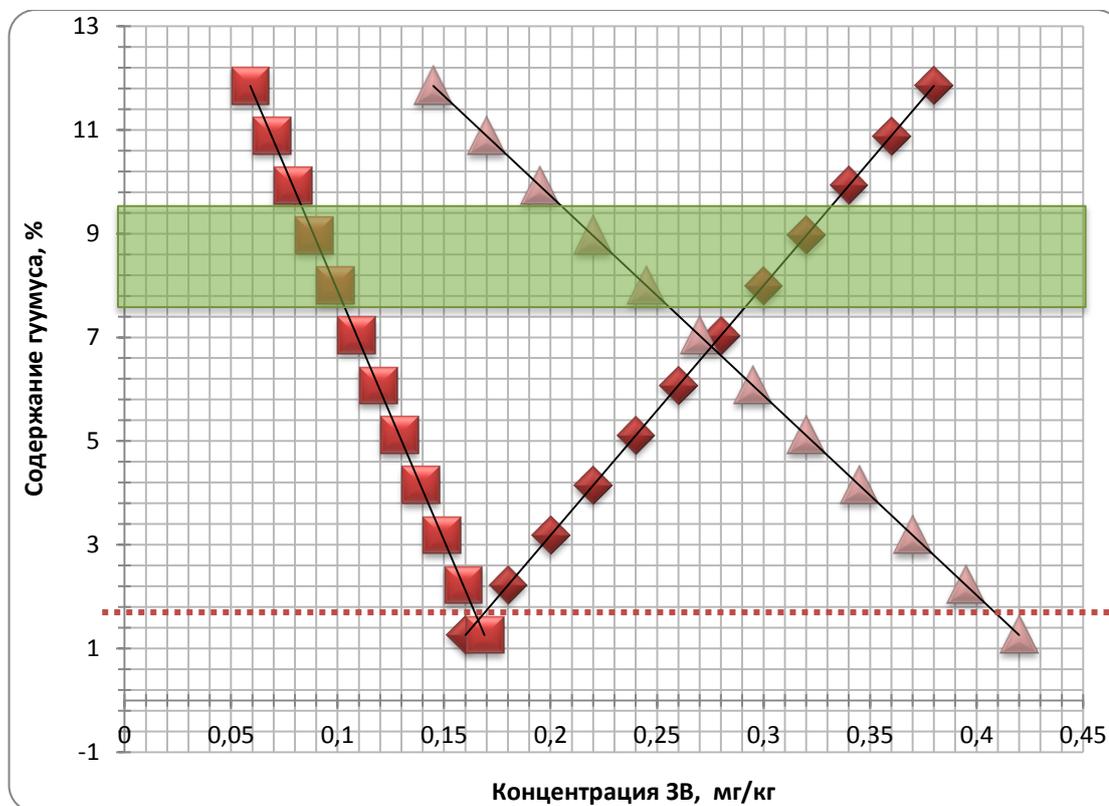


Рисунок 48 – График прогнозирования состояния ПП территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти

При концентрации толуола от 0,08 до 0,11 мг/кг, бензола от 0,2 до 0,27 мг/кг, азота от 0,27 до 0,34 % содержание гумуса соответствует требованиям.

Из графика видно, что при концентрации бензола 0,42 мг/кг содержание гумуса принимает отрицательное значение, следовательно, эта концентрация является критической, что подтверждается гигиеническими

нормативами (ГН 2.1.72041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве»).

Определенные характеристики почвы позволяют сделать вывод о своевременном и регулярном контроле почвенного покрова Северного промышленного узла. В соответствии с результатами экспериментальных исследований и математического моделирования выявлено загрязнение почв химическими веществами и ТМ, уплотнение почв, защелачивание, в связи с чем подобраны мероприятия по рекультивации, а так же превентивные меры, предлагаемые для улучшения и контроля состояния почвенного покрова (рис. 49).

ТЕХНОЛОГИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПП СЕВЕРНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА Г.О. ТОЛЬЯТТИ



Группа А. Технологии культивации и реабилитации почв

A1- Мехобработка почвы (перекопка, вспашка с оборотом, рыхление, фрезерование, виброкультивация и т.д.); A2 - Гербокультивация (подбор почво-улучшающих травосмесей, травосеяние, задернение поверхности и откосов, проколка дернины, и т.д.); A3- Мульчирование поверхности почвы, пескование; A4 - Полив и биостимуляция растворами БАД; A5- Известкование (нейтрализация повышенной кислотности); подкисление и гипсование; A6 - Реабилитация (комплексное возделывание) почв

Группа Б. Технологии рекультивации загрязнённых почв

B1 - Химическая и физико-химическая детоксикация in situ (очистка почвы или перевод поллютантов в инертную форму при внесении химически и биохимически активных веществ, адсорбентов и др.); B2 - Химическая и физико-химическая детоксикация ex situ (B1 только с эвакуацией почвогрунта и обработкой в реакторах); B3 - Фиторемедиация, фитоэкстракция, фито-биодegradация (посадка устойчивых растительных культур-аккумуляторов вредных веществ с последующей утилизацией фитомассы, использование хемотаксически активных микроорганизмов-биодеструкторов ризосферы растений)

Группа В. Технологии нормированного техногенного воздействия на почвы, экоконтроль

B1 - Оградительные механические, противозрозионные, физико-химические барьеры, очистные сооружения для предотвращения загрязнения почв, B2 – Экологический контроль, экологические проекты, ОВОС, штрафные и другие обременительные санкции

Рисунок 49 – Технологии восстановления ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти

Выводы по второй главе

Проведена серия экспериментов по определению бензола, толуола, фенола, общего азота, серы, хлоридов, свинца, а так же определение токсичности почвенного покрова методом биотестирования. Превышение наблюдается по содержанию фенола в контрольных точках 2-5. В контрольных точках 3-5 низкий уровень содержания органического вещества, что говорит о снижении плодородия почв. Так же водная вытяжка из почвы всех контрольных точек оказывает острое токсическое действие на гидробионты, наиболее агрессивная среда в контрольных точках 3-5.

Проведена оценка уровня загрязнения почвенного покрова территории промышленной зоны г.о. Тольятти, по суммарному показателю загрязнения химическими веществами Z_c . Расчеты показали, что критерий экологической оценки состояния почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти является высоким.

На основе экспериментальных данных построена математическая модель оценки уровня загрязнения ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти посредством динамики изменений содержания гумуса от количественного содержания приоритетных загрязняющих веществ. Расчет показал, что динамика гумуса зависит от концентраций бензола, толуола и органического вещества. По регрессионной модели построены графики позволяющие определить критическую точку снижения гумуса (показателя плодородия почв). В дальнейшем математическая модель может претерпевать изменения в зависимости от поступления загрязняющих веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках магистерской диссертации проведен анализ уровня загрязнения ПП территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти. Рассмотрены основные источники загрязнения почвенного покрова Северного промышленного узла г. о. Тольятти, такие как ООО «СИБУР Тольятти», ПАО «Куйбышевазот», Тольяттинская ТЭЦ, АЗС, СТО, автомобильный транспорт.

В результате анализа источников загрязнения почвенного покрова Северного промышленного узла г. о. Тольятти составлен перечень приоритетных загрязняющих веществ, включающий 16 ЗВ органического и неорганического происхождения.

Проведено комплексное исследование влияния источников загрязнения Северного промышленного узла г.о. Тольятти на химический состав почв и установлены основные геохимические показатели загрязнения почв, такие как гумус, плотность, кислотность, обменные основания.

Проведена серия экспериментов по определению бензола, толуола, фенола, общего азота, серы, хлоридов, свинца, а так же определение токсичности почвенного покрова методом биотестирования. Превышение наблюдается по содержанию фенола в контрольных точках 2-5. В контрольных точках 3-5 низкий уровень содержания органического вещества, что говорит о снижении плодородия почв. Так же водная вытяжка из почвы всех контрольных точек оказывает острое токсическое действие на гидробионтов, наиболее агрессивная среда в контрольных точках 3-5.

Проведена оценка уровня загрязнения почвенного покрова промышленной зоны г.о. Тольятти, по суммарному показателю загрязнения химическими веществами Z_c . Расчеты показали, что критерий экологической оценки состояния почвенного покрова Северного промышленного узла г.о. Тольятти является высоким.

На основе экспериментальных данных построена математическая модель оценки уровня загрязнения ПП Северного промышленного узла г.о. Тольятти посредством динамики изменений содержания гумуса от количественного содержания приоритетных загрязняющих веществ. Расчет показал, что динамика гумуса зависит от концентраций бензола, толуола и органического вещества. По регрессионной модели построены графики, позволяющие определить критическую точку снижения гумуса, показателя плодородия почв. В дальнейшем математическая модель может претерпевать изменения в зависимости от поступления загрязняющих веществ.

Таким образом, к основным результатам исследования можно отнести:

1. На основе проведенного детализированного анализа источников загрязнений на территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти составлен перечень приоритетных загрязняющих веществ, к которым относятся: бензол, толуол, фенол, хлор, соединения серы, формальдегид, фториды, медь. Составлена карта загрязнений почвенного покрова для территории Северного промышленного узла.

2. Проведены экспериментальные исследования качественного состава почвенного покрова и основных показателей, характеризующих качество ПП, выбранной области по приоритетным загрязняющим веществам на основе гостерируемых методик с использованием ресурсов института химии и инженерной экологии ТГУ.

3. Получены зависимости приоритетных загрязняющих веществ в почвенном покрове содержания гумуса от содержания бензола, толуола, фенола, серы, хлорида, свинца и азота с использованием методов математического моделирования, а именно составленных уравнения регрессии.

4. На основе экспериментальных данных разработана математическая модель для оценки уровня загрязнения почвенного покрова территории Северного промышленного узла г.о. Тольятти, на основе которой можно в дальнейшем проводить прогнозирование уровня загрязнения, исключая

проведение экспериментов, а так же позволяющая подобрать способы восстановления почвенного покрова, учитывая содержание основных приоритетных веществ (бензол, толуол, азот).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем [Текст] / М.: Химия, 2002. - С. 2.
2. Авраменко, И.М. Основы природопользования : учеб. пособие для вузов / И. М. Авраменко. - Ростов-на-Дону : Феникс, 2004. - 319 с. - (Высшее профессиональное образование). - Библиогр.: с. 212-211. - Слов.: с. 215-303.
3. Агрохимическая характеристика почв СССР (районы Центральной черноземной полосы и Молдавский ССР) [Текст] / М: 1963. - С. 40-49.
4. Актуальные научно-технические и экологические проблемы сохранения среды обитания: научные статьи Международн. науч.-практ. конф., Брест 6-8 апр. 2016 г.: в 2-х частях / УО «Брестск. гос. техн. ун-т»; под ред. А.А. Вол- чека [и др.]. – Брест, 2016. – Ч.І. – С. 340.
5. Ахмадиев, Г.М. Экология урбанизированных территорий России и Республики Татар- стан: учебное пособие /Казань: Издательско-полиграфический центр НЧИ (Ф) К(П)ФУ, 2015 - 130с.
6. Баранников, В. Д. / Экологическая безопасность сельскохозяйственной продукции : учеб. пособие для вузов / В. Д. Баранников, Н. К. Кириллов. - Москва : КолосС, 2005. - 351 с. : ил.
7. Белик Е.С. Интенсификация технологии биоремедиации нефтезагрязненных почв с помощью биосорбента на основе карбонизата [Текст] / Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. 2014. № 3 / с. 127-138.
8. Боев, В.М. Определение атмосферных загрязнений по результатам исследований снегового покрова [Текст] / В.М. Боев, Н.Н. Верещагин, В.Н. Дунаев // Гигиена и санитария.-2003. - № 5. - С. 69-71.
9. Водяницкий, Ю.Н. Оценка загрязнения почвы по содержанию тяжелых металлов в профиле [Текст] / Ю.Н. Водяницкий, А.С. Яковлев // ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2011, № 3, с. 329–335.

10. ГН 2.1.72041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006.— 15 с.

11. Голицын, А.Н. Основы промышленной экологии : учеб. для учреждений нач. проф. образования / А. Н. Голицын ; МО РФ ; Ин-т развития профессионального образования. - Гриф МО. - Москва : Академия : ИРПО, 2002. - 240 с.

12. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. - Изд. офиц. ; Введ. 01.01.85. - Москва : Изд-во стандартов, 1989. - 4 с. - (Государственный стандарт Союза ССР. Группа Т58).

13. ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. Утвержден и введен в действие 01.07.84 Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21 декабря 1983 г. N 6393. Сборник стандартов «Охрана природы. Почвы».

14. ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 декабря 1984 г. № 4731.

15. ГОСТ 26107-84 Почвы. Методы определения общего азота. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 2 марта 1984 г. N 661. М.: Издательство стандартов, 1984.

16. ГОСТ 26212-91 Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО. Утвержден и введен в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 29.12.91 N 2389. М.: Издательство стандартов, 1992.

17. ГОСТ 26213-91 Почвы. Определение органического вещества фотометрическим методом. Утвержден и введен в действие Постановлением

Комитета стандартизации и метрологии СССР от 29.12.91 N 2389. М.: Издательство стандартов, 1992.

18. ГОСТ 26423-85 Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН, и плотного остатка водной вытяжки. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 8 февраля 1985 г. N 283. М.: Издательство стандартов, 1985.

19. ГОСТ 26425-85 Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке [Текст]. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 8 февраля 1985 г. N 283. М.: Издательство стандартов, 1985.

20. ГОСТ 26490-25 Почвы. Определение подвижной серы по методу ЦИНАО [Текст]. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26 марта 1985 г. N 821. М.: Издательство стандартов, 1985.

21. ГОСТ 5180-84 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по делам строительства от 24 октября 1984 г. № 177.

22. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды и рациональном использовании природных ресурсов в Самарской области за 2015 год»/ Выпуск 26. – Самара, 2016. – 296 с. URL: http://priroda.samregion.ru/external/priroda/files/c_116/GD_-2015_13.09.2016.pdf

23. Другов, Ю.С. Мониторинг органических загрязнений природной среды : 500 методик : практ. руководство / Ю. С. Другов, А. А. Родин. - 2-е изд., доп. и перераб. - Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 893 с. : ил.

24. Другов, Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе : практ. руководство / Ю. С. Другов, А. А. Родин. - 3-е изд., доп. и перераб. - Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 855 с. : ил.

25. Другов, Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред : практ. руководство / Ю.С. Другов, И.Г. Зенкевич, А.А. Родин. // 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. - 752 с. : ил.

26. Дубровская, С.А. Эколого-геохимическое состояние почвенного и растительного покровов Орско-Новотроицкого промузла [Текст] / Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН. 2012. № 4. - С. 5.

27. Егоров, В. В. Экологическая химия : учеб. пособие / В. В. Егоров. - Гриф УМО. - Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2009. - 181 с. : ил. - (Учебники для вузов. Специальная литература). - Библиогр.: с. 178.

28. Егоров, В.В. Экологическая химия : учеб. пособие / В.В. Егоров. - Гриф УМО. - Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2009. - 181 с. : ил.

29. Зайдельман, Ф.Р. Подзоло- и глееобразование [Текст] / М.: Наука, 1974. - 206 с.

30. Ильина, Н.А. Влияние химического вещества (толуол) на почвенную микрофлору [Текст] / Н.А. Ильина, Т.В. Фуфаева, Н.А. Казакова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, Т.17, №4(4), 2015.

31. Кабалоев, З.В. Особенности накопления тяжёлых металлов в почвах города Владикавказа / Известия Горского государственного аграрного университета. 2014. Т. 51. № 4. С. 416-420.

32. Касимов, Н.С. Проблемы экогеохимии крупных городов[Текст] / Н.С. Касимов, В.Р. Битюкова, А.В. Кислов, Н.Е. Кошелева, Е.М. Никифорова, С.М. Малхазова, Н.В. Шартова / Разведка и охрана недр, издательство Недр (М.), № 7, с. 8-13.

33. Козачек, А.В. Теория и практика нормативного расчёта величин загрязнения окружающей среды на автомобильном транспорте и

транспортных предприятиях [Электронный ресурс] : учеб. электрон. пособие / А.В. Козачек, Н. П. Беляева ; Тамбовский гос. техн. ун-т. - Тамбов : ТГТУ : ЭБС АСВ, 2015. - 80 с.

34. Корельский Д. С./ Мониторинг состояния почвенно-растительных комплексов, испытывающих стресс при атмотехногенной нагрузке, с 42-47.

35. Кошелева, Н.Е. Критические нагрузки бенз(а)пирена на городские почвы [Текст] / Н.Е. Кошелева, Н.С. Касимов, Д.В. Власов, Е.М. Никифорова // Доклады Академии наук, издательство Наука (М.), том 472, № 2, с. 210-214

36. Кошелева, Н.Е. Многолетняя динамика и факторы накопления бенз(а)пирена в городских почвах на примере ВАО Москвы [Текст] / Н.Е. Кошелева, Е.М. Никифорова / Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение, издательство Изд-во Моск. ун-та (М.), № 2, с. 25-34.

37. Кулешова, Н.В. Фотометрическое определение свинца в водных растворах по реакции с ксиленоловым оранжевым [Текст] / Н.В. Кулешова, Л.А. Савина / Журнал "Вестник ННГУ им. Н.И.Лобачевского" 2004 №1(4). С. - 219-224.

38. Лекции по истории и методологии почвоведения [Электронный ресурс] : учебник / Г.В. Добровольский. - Москва : Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, 2010. - 230 с. : ил.

39. Лубнина, Е.В. Многолетний мониторинг эмиссии CO₂ из техногенного загрязняемых пахотных почв Байкальского региона [Текст] / Лубнина Е.В., Помазкина Л.В., Семенова Ю.В. // Сибирский экологический журнал, 6 (2008). - С. 927-935.

40. Магомет, Р.Д. Изменение показателей состояния окружающей среды в результате техногенного загрязнения [Текст] / Р. Д. Магомет, Н. А. Мироненкова // Путь науки. - Волгоград, 2015. - № 3. - С. 137-139.

41. Мазиров, М.А. Мониторинг загрязнения ТМ почв в зоне действия промышленного производства [Текст] / Мазиров М.А., Шентерова Е.М.,

Рагимов А.О. // Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты. 2016. № 03.

42. Мамихин, С.В. Динамика углерода органического вещества и радионуклидов в наземных экосистемах (имитационное моделирование и применение информационных технологий). М., Изд-во Моск. ун-та, 2003, 172 с.

43. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве (утв. Главным государственным санитарным врачом СССР от 15.05.1990 №5174-90) / Б.А. Ревич, Ю.Е. Саэт, Р.С. Смирнова // М.: ИМГРЭ, 1990 г.

44. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е, переработанное и дополненное) [Текст] / А.В. Кузнецов, А.П. Фесюн, С.Г. Самохвалов, Э.П. Махонько // М.: ЦИНАО, 1992. - 61 с. - С. 26.

45. Методическим указаниям МУ 2.1.7.730-99 Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 5 февраля 1999г.

46. Мирошниченко, Н.Н. / Влияние безводного аммиака на свойства почвы и продуктивность полевых культур [Текст] / Н.Н. Мирошниченко, Е.Ю. Гладких, А.В. Ревтье // Вестник Международного института питания растений. Питание растений, №1, 2015. – С. 2-6.

47. Моделирование технических и природных систем : учеб-методич. пособие / Кравцова М.В. – Тольятти: изд-во, 2017. – 309 с.

48. Н.С. Касимов, Н.Е. Геохимия снежного покрова в восточном округе Москвы / Н.С. Касимов, Н.Е. Кошелева, Д.В. Власов, Е.В. Терская // Вестн. Моск. ун-та сер. 5. География. 2012. № 4, с. 14-24.

49. Налета, Е.В. Влияние загрязнения тяжелыми металлами на фитотоксические свойства почв городов Ростовской области [Текст] / Е.В.

Налета, С.И. Колесников, К.Ш. Казеев // Научный журнал КубГАУ, 2015 №112(08). - С. 729-739.

50. Науки о Земле : учеб. пособие для вузов [Текст] /В.В. Дьяченко, Л.Г. Дьяченко, В.А. Девисилов ; под ред. В. А. Девисилова. - Гриф УМО. - Москва : КноРус, 2010. - 300, [1] с. : ил. - Библиогр.: с. 300-301.

51. Никифорова, Е.М. Мониторинг загрязнения бенз(а)пиреном снега и почв ВАО Москвы [Текст] / Н.С. Касимов, Н.Е. Кошелева, Д.В. Власов // Сборник материалов международной научной конференции «Природно-техногенные комплексы: современное состояние и перспективы восстановления», Новосибирск-Новокузнецк, 13-18 июня 2016 г, место издания Изд-во Сибирского отделения РАН Новосибирск, с. 179-183.

52. Никифорова, Е.М. Мониторинг засоления снега и почв Восточного округа Москвы противогололедными смесями [Текст] / Е.М. Никифорова, Н.Е. Кошелева, Д.В. Власов Фундаментальные исследования, издательство Акад. естествознания (Пенза), № 11-2, с. 340-347.

53. О состоянии окружающей природной среды в Самарской области в 2005 году : гос. доклад / [редкол.: Ю. С. Астахов (пред.) и др.]. - Самара : Фонд социал.-экол. реабилитации, 2006. - 296 с.

54. Околелова, А.А. Фенольная токсикация почвенного покрова в зоне деятельности нефтехимического предприятия [Текст] / А.А. Околелова, В.Ф. Желтобрюхов, А.С. Мерзлякова // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4 (часть 2)– С. 384-387

55. Оралова, А.Т. /Мониторинг ртутного загрязнения почв в районе северной промышленной зоны г. Павлодара [Текст] / А.Т. Оралова, Н.К. Цой, В.В. Матонин // Научный альманах · 2015 · N 9(11) с. 1117-1120.

56. Парфенов, В.Г. / Геоэкология: учебное пособие / В.Г. Парфенов, Ю.В. Сивков. – Тюмень :ТюмГНГУ, 2015. – 176 с.

57. Петров, Н.Ю. Оценка экологического состояния территории, прилегающей к Волгоградской ТЭЦ-3 [Текст] /Н.Ю. Петров, Т.А. Трофимова // Естественные науки. 2008. № 4. - С. 26-29.

58. Пименова, Е.В. Нормирование качества окружающей среды и сельско-хозяйственной продукции [Текст] / Е.В. Пименова. ФГОУ ВПО Пермская ГСХА.- Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО Пермская ГСХА, 2009.- 74 с.- 100 экз.

59. Пименова, Е.В. Химические методы в агроэкологическом мониторинге почвы. [Текст]: Учебное пособие / Е.В. Пименова, А.Е. Леснов, ФГОУ ВПО Пермская ГСХА.- Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО Пермская ГСХА, 2008.- 145 с. - 150 экз.

60. ПНД Ф 16.1:2.3:3.44-05 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли летучих фенолов в пробах почв, осадках сточных вод и отходов фотометрическим методом после отгонки с водяным паром. Москва, 2005. С. - 15.

61. ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.59-09 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых долей бензола и толуола в почве, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления газохроматографическим методом. Москва, 2009.

62. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 (ПНД Ф Т 16.1:2.3:3.7-04) «Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer)

63. ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06 Методика определения острой токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по смертности дафний (*Daphnia magna* Straus).

64. Почвоведение и инженерная геология [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М. С. Захаров [и др.]. - Санкт-Петербург : Лань, 2016. - 256 с.

65. Почвоведение с основами геологии : учеб. пособие для студ. спец. 250201 Лесное хозяйство и 250203 Садово-парковое и ландшафтное строительство / В. Д. Зеликов. - 3-е изд. ; вуз/изд. - Москва : МГУЛ, 2008. - 220 с. : ил. - Библиогр.: с. 214-216. - 157-42.

66. Почвоведение. Общее учение о почве : учеб. пособие для студ. вузов, обуч. по спец. 260400 "Лесное хозяйство" напр. "Лесное хозяйство и ландшафтное строительство" / А. Х. Газизуллин. - Гриф УМО. - Москва : МГУЛ, 2007. - 484 с. : ил. - Библиогр.: с. 475-479. - Имен. указ.: с. 441-446. - Предм. указ.: с. 447-474.

67. Почвы Московской области и повышение их плодородия [Текст] / М., 1974. - С. 247-253.

68. Практикум по агрохимии [Текст] / В.Г. Минеев, В.Г. Сычев, О.А. Амелянчик и др. - М.: Изд-во МГУ, 2001. 689 с. - С. 69, 156, 171, 215.

69. Рагимов, А.О. Экологическая оценка почвенного и снежного покрова Владимирской области [Текст]/ А.О. Рагимов, М.А. Мазиров, С.И. Зинченко // Электронный научно-производственный журнал «АгроЭкоИнфо». – 2015. –№ 1 (16).

70. Риклефс, Р. / Основы общей экологии = The Economy of Nature / Р. Риклефс ; пер. с англ. Н. О. Фоминой ; под ред. Н. Н. Карташева. - Москва : Мир, 1979. - 424 с. : ил. - Слов. терминов: с. 395-400.

71. Рыжова, Н. А. Почва - живая земля : [Блок занятий " Почва"] / Н. А. Рыжова. - Москва : Карапуз-Дидактика, 2005. - 125 с. : ил. - (Программа "Наш дом - природа"). - Библиогр. в конце гл. - Прил.: с. 123-124.

72. Самофалова, И.А. Химический состав почв и почвообразующих пород [Текст]: учебное пособие. И.А. Самофалова, М-во с.-х. РФ, ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА». – Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2009. – 132 с. – 250 экз.

73. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы [Текст]. Изд. 2-е, стереотип.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005.—19 с.

74. Сафаров, А.М. Комплексная оценка воздействия предприятий нефтехимической и нефтеперерабатывающей отрасли на природные воды и

сопредельные среды [Текст] / А.М. Сафаров, Р.М. Хатмуллина // Вода: химия и экология. 2013. № 10 (64). - С. 3-13.

75. Семендяева Н. В. Методы исследования почв и почвенного покрова: учеб. Пособие [Текст] / Н.В. Семендяева, А.Н. Мармулев, Н.И. Добротворская; Новосиб. гос. аграр. ун-т, СибНИИЗиХ. – Новосибирск: Изд-во НГАУ, 2011. – 202 с.

76. Сердина, В.П. Влияние разлива серной кислоты на экологические функции почв [Текст] / В.П. Сердина, Н.Ф. Протопопов / Известия Томского политехнического университета. 2004. Т.307. № 5. – С. 58-62.

77. Сердюков, С.Ю. Содержание тяжелых металлов в травянистой растительности промышленно-активной зоны г. Курска [Текст] / Естественные и математические науки в современном мире: сб. ст. по матер. XXIX междунар. науч.-практ. конф. № 4(28). – Новосибирск: СибАК, 2015.

78. Степанова, Е.Г. Влияние промышленных предприятий города Салавата на загрязнение снега, почвы и продуктов растениеводства [Текст] / Е.Г. Степанова, Ф.А. Салимова, Р.М. Фасиков, М.А. Шафиков, А.А. Парахин, Н.А. Мулдашев, // Фундаментальные исследования. – 2004. – № 5 – С. 51-54.

79. Строганов, Н.С. Методика определения токсичности водной среды [Текст] / Методики биологических исследований по водной токсикологии. М.: Наука, 1971. С. 14–59.

80. Стуканов, В.А. Влияние автотранспорта на состояние окружающей среды крупного промышленного города [Текст] / В.А. Стуканов, А.Т. Козлов, А.А. Томилов, В.В. Татаринев, М.В. Пожидаева // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2012. № 1. - С. 168-175.

81. Сурикова, Т.Б. Экологический мониторинг : учеб. для студентов вузов, обуч. по направлению "Техносферная безопасность" / Т.Б. Сурикова. - Старый Оскол : ТНТ, 2016. - 343 с. - Библиогр.: с. 286-287. - Прил.: с. 288-343.

82. Танделов, Ю.П. Фтор в системе почва–растение. – 2-е изд., перераб. и доп. / под ред. акад. РАСХН В.Г. Минеева. – Красноярск, 2012. – 146 с.

83. Таран, Д.О. Изменение токсичности почв, загрязненных ароматическими соединениями, в присутствии вермикультуры и гуминовых веществ / Д.О. Таран, М.Н. Саксонов, О.А. Бархатова, С.Е. Плеханов // Вестник ИрГСХА. 2012. № 51. С. 66-74.

84. Теория и практика современной науки №11(17) 2016.

85. Терехова, В.А. Биотестирование почв: подходы и проблемы // ПОЧВОВЕДЕНИЕ 2011, № 2, с. 190–198

86. Фариз Микайылов (Fariz D. Mikailsoy) Моделирование некоторых почвенных процессов / Вестник Алтайского государственного аграрного университета № 7 (117), 2014, с. 59-64.

87. Черных, Н.А. Экоотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами [Текст] / Н.А. Черных, Н.З. Милащенко, В.Ф. Ладонин // Пушино: ОНТИ ПНЦ РАН, 2001. — 148 с.

88. Экологический бюллетень. Самарская область ноябрь 2016 года / Министерство природных ресурсов и экологии РФ РосГидроМет, ФГБУ «Приволжское УГМС». Самара -2015г. - С. 1-38. URL: http://pogoda-sv.ru/docs/ecology_info/sam_nov_2016.pdf

89. Экологический бюллетень. Самарская область октябрь 2015 года / Министерство природных ресурсов и экологии РФ РосГидроМет, ФГБУ «Приволжское УГМС». Самара -2015г. - С. 1-35. URL: http://www.pogoda-sv.ru/docs/ecology_info/sam_oct_2015.pdf

90. Экологическое нормирование и управление качеством почв и земель / Под общ. ред. С.А. Шобы, А.С. Яковлева, Н.Г. Рыбальского. – М.: НИА-Природа, 2013. – 310 с.

91. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении : учеб. пособие для вузов / Л. К. Садовникова, Д. С. Орлов, И. Н. Лозановская. - Изд. 4-е, стер. ; гриф МО. - Москва : Высш. шк., 2008. - 333, [1] с. : ил. - (Охрана окружающей среды). - Библиогр.: с. 320-322.

92. Lindsay, W.L. Chemical Equilibria in Soils // Wiley-Interscience, New York. 1979.
93. Lorenz et al., 2006; Bhattacharyya et al., 2008; Prasad et al., 2013; Suwendu et al., 2013.
94. Pirog, T.P. Bacteria of nocardia genus as object of biotechnology / Pirog T.P., Khomyak D.I., Grytsenko N.A., Sofilkanych A.P., Konon A.D., Pokora K.A. // Biotechnologia Acta. 2013. T. 6. № 3. С. 023-035.
95. World Health Organization © 1985
96. URL: <http://atlas.mcx.ru/materials/egrpr/content/soils/soil117.html>
97. URL: <http://atlas.mcx.ru/materials/egrpr/content/soils/soil118.html>
98. URL: <http://www.activestudy.info/vozmozhnoe-negativnoe-vliyanie-udobrenij-na-plodorodie-pochvy/> © Зооинженерный факультет МСХА
99. URL: http://www.pogoda-sv.ru/info/ecology_maps/
100. URL: http://www.saveplanet.su/articles_304.html © SavePlanet.su
101. URL: <https://www.sibur.ru/togliatti/>