

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой «РПиР»
М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
« ____ » _____ 20__ г.

ЗАДАНИЕ

на бакалаврскую работу

Студент: Зеленов Владислав Романович

1. Тема: «Влияние круглосуточных автостоянок на содержание железа в почве Автозаводского района»
2. Срок сдачи студентом законченной выпускной квалификационной работы
10.06.2015
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе:
 - 3.1 Методические рекомендации и учебные пособия.
4. Содержание выпускной квалификационной работы:

Введение

 - 4.1 Оценка антропогенного воздействия.
 - 4.2 Мероприятия по снижению антропогенного воздействия.

Заключение
5. Дата выдачи задания: «15» марта 2016 г.

Руководитель бакалаврской работы

Р.С. Галиев

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

В.Р. Зеленов

(подпись)

(И.О. Фамилия)

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

М.В.Кравцова

(подпись) (И.О. Фамилия)

«_____» _____ 20__ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы**

Студента: Зеленов Владислав Романович

по теме: Влияние круглосуточных автостоянок на содержание железа в почве
Автозаводского района

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	20.03.2016			
Оценка антропогенного воздействия	16.04.2016			
Мероприятия по снижению антропогенного воздействия	12.05.2016			
Заключение	2.06.2016			

Руководитель бакалаврской работы

Р.С. Галиев

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

В.Р. Зеленов

(подпись)

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Зеленов В.Р.

Тема бакалаврской работы: «Влияние круглосуточных автостоянок на содержание железа в почве Автозаводского района»

Научный руководитель: Галиев Р.С.

Бакалаврская работа изложена на 40-х листах, включает 12 таблиц, 6 рисунков, 53 литературных источника.

Цель бакалаврской работы – снижение антропогенного воздействия тяжелых металлов на почву г.о.Тольятти.

Актуальность данной темы обусловлена тем, что в г.о. Тольятти отмечается самая высокая автомобилизация на душу населения и значительный рост автостоянок, оказывающих антропогенное воздействие на почву.

Задачи бакалаврской работы: провести анализ количественного и качественного состава тяжелых металлов вблизи автостоянок; оценить воздействие тяжелых металлов на загрязнение почвы; разработать мероприятия по снижению негативного воздействия тяжелых металлов на почву.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования. В первой главе рассмотрены антропогенные автостоянки г.о. Тольятти и проведена оценка негативного влияния тяжелых металлов на почву. Во второй главе рассмотрены мероприятия по снижению антропогенного воздействия, предложен эффективный способ вытеснения загрязнителей из почвы.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОЦЕНКА АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	7
1.1. Общая характеристика почвы	7
1.2. Влияние автотранспорта на почву	9
1.3. Состояние загрязненности почв	11
1.4. Типы почв г. Тольятти	12
1.5. Суммарный показатель загрязнения	13
1.6. Методика определения содержания в почве железа	16
1.7. Пример химического разложения почвы	16
1.8. Определение содержания общего железа	17
1.9. Результаты анализов почв Автозаводского района г.о. Тольятти	19
1.10. Оценка уровней антропогенного загрязнения почв тяжелыми металлами	24
ГЛАВА 2. МЕРОПРИЯТИЯ ПО СНИЖЕНИЮ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	28
2.1. Существующие методы очистки	28
2.2. Очистка почв от токсикантов	28
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	41
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	42

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы воздействия тяжелых металлов на почву определяется тем, что именно в почве сосредоточена большая часть всех процессов минерализации органических остатков, обеспечивающих сопряжение биологического и геологического круговорота. Почва – это экологический узел связей биосферы, в котором наиболее эффективно протекает взаимодействие живой и неживой материи. На почве замыкаются процессы обмена веществ между земной корой, гидросферой, атмосферой, живущими на суше организмами, одно из главных мест среди которых занимают почвенные микроорганизмы.

Тяжелые металлы непосредственным образом влияют на численность, видовой состав и жизнедеятельность почвенной микробиоты. Они угнетают процессы минерализации и синтеза в почвах, затрудняют дыхание почвенных микроорганизмов, вызывают микробостатический эффект и выступают как мутагенный фактор.

Территории возле дорог и автопарковок в большей мере загрязняются ТМ от транспорта. При концентрации его в почве 50 мг/кг приблизительно 1/10 часть этого количества поглощается травянистыми растениями. В свою очередь растения активно накапливают Zn, количество которого в них может в разы превосходить его содержание в почве.

Критическая ситуация также складывается и с накоплением вредных веществ в почвах городских и промышленных территорий. В настоящее время, в целом по стране учтено более 100 тысяч антропогенных производств и объектов, что предопределяет весьма высокие уровни рисков техногенного загрязнения и аварийных ситуаций с локальными загрязнениями высокотоксичных материалов.

ГЛАВА 1. ОЦЕНКА АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

1.1. Общая характеристика почвы

Одним из основных компонентов природной среды являются почвы, выполняющие важную роль в биогеохимическом круговороте, процессах биологического самоочищения подземных вод и регенерации воздушного бассейна через растительный покров. Ухудшение качества почвы, понижение ее биологической активности и ценности вызывает цепную реакцию, которая приводит к самым различным неблагоприятным последствиям для населения городов и городской среды.

Техногенная деятельность человека неизбежно приводит к нарушению естественного состояния всех составных частей окружающей среды и, в первую очередь, к изменению геохимических характеристик почвенного покрова. Известно, что почвы являются аккумулятором многолетнего антропогенного загрязнения. Поэтому эколого–геохимическое картирование территорий с наличием действующих предприятий – загрязнителей позволяет проследить техногеохимические изменения состава почв в настоящем и прогнозировать их в будущем.

В г.о. Тольятти типовые почвы представляют собой долинные (террасовые) почвы черноземы с гумусовым горизонтом от 40 до 80 см и с содержанием гумуса до 6%. Сформированы они на плоской выровненной части надпойменной террасой р. Волга на материнских породах – глинах и суглинках, варьирующих по механическому составу: от легких до тяжелых. Значительное распространение имеют выщелоченные черноземы на легких суглинках с содержанием гумуса от 5 до 8%. В таких почвах поллютанты в большей степени задерживаются в гумусовом слое тонкой фракции литологического их состава. Распространены эти почвы преимущественно в промышленно – селитебных районах города. В естественном состоянии сохранились лишь на отдельных участках (во дворах, парках, скверах и зонах

отчуждения автомобилей). На дюнных холмах под лесными массивами выявлены следующие типы почв: боровые серые, серые лесные и дерново-лесные на песках. Гумусовый горизонт таких почв не превышает 10см; в таких бедных почвах с кислой реакцией среды поллютанты в большинстве случаев удерживаются слабо.

Таким образом по условиям миграции химических элементов, почвенный покров г. Тольятти представляет собой неоднородную, контрастную в химическом отношении среду, в пределах которой могут накапливаться на одних участках железо, медь, свинец, цинк, никель, кобальт и т.д., на других - молибден, хром, ванадий и т.д [8].

Распределение содержания отдельных элементов в почвах города обусловлено двумя основными факторами. Во-первых, естественным природным возрастанием концентраций элементов. Во-вторых, локальным техногенным загрязнением (азональный), территорий, соответствующих функционирующим промышленным зонам – автостоянки, свалки, и т.д. Среднегородские концентрации большинства загрязняющих элементов превышают фоновые значения 2 - 3 раза (мышьяк, серебро, марганец, кобальт, олово, ванадий, железо). Более существенное превышение (в 3 - 4 раза) наблюдается у ртути, стронция, вольфрама, свинца и меди. Аномальные превышения могут достигать 5 - 10 раз, а на отдельных локальных участках контрастность в концентрациях указанных выше элементов достигает десятков и сотен единиц.

Важнейшим результатом эколого-геохимического исследования является оценка окружающей среды, как среды обитания живых организмов, в частности человека. А эколого-геохимическое картирование дает возможность представить пространственную приуроченность техногенных аномалий к определенным районам города и на основе полученных данных построить обобщенную карту геогигиенического состояния почв города.

Начиная с 90-х годов, в нашем городе широко распространяется сеть платных автостоянок. Большинство автостоянок занимают огромные

территории и находясь по периферии города, примыкая к лесной и лесостепной зоне. Данных по влиянию автостоянок на состояние почвы, в том числе на содержание железа нет. Известно, что большое накопление железа в организме животных и человека ведет к нарушению обмена веществ и развитию аллергических заболеваний [23].

Почва - это природное образование на земной поверхности, населенное организмами и обладающее плодородием. Плодородие – существенное свойство почвы, отличающие ее от бесплодной горной породы. Природное плодородие почвы формировалось в результате длительного воздействия растительности и других организмов на почвообразующую горную породу. В верхних земных слоях концентрировались элементы питания, почвы приобретала плодородие, выражающееся в ее способности обеспечивать растения водой и питательными веществами.

После освоения и окультуривания почвы, оставаясь природным телом, становится также продуктом труда. Она приобретает искусственное плодородие, которое зависит от обработки, удобрений, мелиорации, системы земледелия и землеустройства, а также от мероприятий по защите почв от эрозии, загрязнения, заболачивания и др [8].

1.2. Влияние автотранспорта на почву

Загрязнение почвы вдоль трасс. Для того чтобы выявить, насколько загрязнена придорожная почва, были проведены исследования на наиболее интенсивной трассе М5. С ростом числа автомобилей в Самарской области повышается концентрация тяжелых металлов в придорожной почве, большие концентрации этих металлов негативно влияют на растения и живые организмы. Для того, чтобы избежать вредного воздействия тяжелых металлов на окружающую среду, следует выявить места их наибольших скоплений.



Рисунок 1 – Трасса М5

Оценка загрязненности почвы и г.о. Тольятти тяжелыми металлами методом тонкослойной хроматографии. Содержания свинца зависят от интенсивности автомобильного потока (район автопарка выдерживает большой объем грузоперевозок, также там располагаются крупные автопредприятия). Согласно литературным данным ширина придорожного загрязнения соединениями свинца может достигать 100м, поэтому пробы грунта из зоны отдыха дали положительный результат. Также исследование показало, что район промышленной зоны тоже является загрязненной зоной. Соединения свинца попадают в окружающую среду с отходами промышленных предприятий. Соединения железа присутствуют в пробах грунта за счет техногенных загрязнений. Для изменения ситуации в лучшую сторону необходимо уменьшить потребление этилированного бензина и перейти на использование безвредного топлива, а также расширить сеть автомобильных дорог и разгрузить автомобильный поток в центре города.

Исследования содержания тяжелых металлов в почвах. Основными источниками загрязнения почв тяжелыми металлами являются отходы металлообразующих промышленных выбросы, продукты сгорания топлива, автомобильные выхлопы отработанных газов. Поэтому важной является

определение содержания тяжелых металлов и составления карты загрязнения почв ими. На основании результатов исследований тяжелые металлы в различных районах г.о. Тольятти можно сделать некоторые выводы. Содержание меди в почвах города ниже фонового. Однако наибольшей части территории города эти содержания превышают ПДК меди в почве, которая составляет 3 мг/кг. Лишь в таких районах, как ул. Коммунистическая, ул. Спортивная содержания меди не превышает ПДК, результаты опытов на содержание свинца свидетельствуют о превышении уровня ПДК в районах с интенсивным транспортным потоком. Это районы завода "АвтоВАЗ" – автомобильного гиганта г.о. Тольятти и промышленная зона Центрального района. Превышение ПДК кадмия в почвах г.о. Тольятти не наблюдается [14].

Результаты анализа почвы на содержание цинка показали, что превышение ПДК, которое составляет 23 мг/кг, наблюдается лишь в районе промышленной зоны.

1.3. Состояние загрязненности почв

Техногенная деятельность человека неизбежно приводит к нарушению естественного состояния всех составных частей окружающей среды и, в первую очередь, к изменению основных геохимических характеристик почвенного покрова. Известно, что почвы являются аккумулятором многолетнего антропогенного загрязнения, поэтому эколого-геохимические картирование территорий с наличием действующих промышленных предприятий позволяет проследить техногеохимические изменения состава почв, произошедшие в прошлом, протекающие в настоящем и прогнозировать их в будущем [35].

Таблица 1 - Предельно и ориентировочно допустимые концентрации загрязняющих веществ

Примесь	ПДК, мг/кг	ОДК, мг/кг
Кадмий		0,5
Медь		33,0
Свинец	32,0	
Марганец	1500	
Фтор	10	

Таблица 2 - Фоновое содержание элементов (млн. –1) в почвах Самарской области

Показатель	Свинец	Кадмий	Медь	Марганец	Нефтеродукты	Фтор
Фоновое содержание	19,0	0,1	20,0	330,0	50,0	1,0
Кларк	10,0	0,5	20,0	850,0		

1.4. Типы почв г.о. Тольятти

Типовые почвы в г. Тольятти типовые почвы представляют собой долинные (террасовые) почвы черноземы с гумусовым горизонтом от 40 до 80 см и с содержанием гумуса до 6%. Сформированы они на плоской выровненной части надпойменной террасой р. Волга на материнских породах – глинах и суглинках, варьирующих по механическому составу: от легких до тяжелых. Значительное распространение имеют выщелоченные черноземы на легких суглинках с содержанием гумуса от 5 до 8%. В таких почвах поллютанты в большей степени задерживаются в гумусовом слое тонкой фракции литологического их состава. Распространены эти почвы преимущественно в промышленно – селитебных районах города. В естественном состоянии сохранились лишь на отдельных участках (во

дворах, парках, скверах и зонах отчуждения автомобилей). На дюнных холмах под лесными массивами выявлены следующие типы почв: боровые серые, серые лесные и дерново-лесные на песках. Гумусовый горизонт таких почв не превышает 10 см; в таких бедных почвах с кислой реакцией среды поллютанты в большинстве случаев удерживаются слабо.

Таким образом, по условиям миграции химических элементов, почвенный покров г.о. Тольятти представляет собой неоднородную, контрастную в химическом отношении среду, в пределах которой могут накапливаться на одних участках железо, медь, свинец, цинк, никель, кобальт и т.д., на других - молибден, хром, ванадий и т.д.

Под жилую и промышленную застройку отводились главным образом разнотравно-злаковые степи, где преобладают террасовые черноземы, в настоящее время на этих площадях имеются деградированные почвы, занимающие более 31% городской территории. Расширение промышленных и селитебных зон происходит постоянно и быстрыми темпами за счет лесных и сельскохозяйственных угодий. Наряду с механическим разрушением почвенного покрова идет его геохимическая деградация как следствие техногенного загрязнения всех компонентов окружающей среды. Под зонами отдыха, лесными массивами сельскохозяйственными угодьями находится около 55% городской территории. Организованные и неорганизованные свалки вместе с санитарно-защитными зонами занимают примерно 7% всей площади. Остальная часть территории города занята дорогами, линиями связи и электропередач [32].

1.5. Суммарный показатель загрязнения

Одним из основных показателей экологического состояния почвы является суммарный показатель загрязнения (Z_c), который характеризует степень химического загрязнения почв элементами различных классов опасности. Принято считать, что площади с Z_c менее 16 относятся к категории слабозагрязненных, в этих условиях отмечается наиболее низкий

уровень заболеваемости. Почвы с таким показателем расположены преимущественно на площадях гослесфонда в южной половине городской территории:

- 1) к западу и к востоку от границы между Автозаводским и Центральным районами;
- 2) в Комсомольском районе, за исключением промзоны.

Почвы с суммарным показателем загрязнения от 16 до 32 относятся к среднезагрязненным. Считается, что в пределах территорий с этими почвами отмечается увеличение общей заболеваемости приживающегося здесь населения. Зона среднезагрязненных почв расположена главным образом среди жилых массивов Автозаводского, Центрального и Комсомольского районов города. Почвы показателем Z_c от 32 до 64 относятся к категории сильнозагрязненных почв. Изменение показателей здоровья населения проявляется в увеличении общей заболеваемости, в том числе и детской, нарушении функций сердечно-сосудистой системы. Такие почвы распространены в Автозаводском и Центральном районах в пределах промышленных зон и селитебных частей города, примыкающем к промзонам. Почвы с показателем Z_c более 64 относят к категории сильнозагрязненных и отмечают главным образом в пределах промзон Автозаводского и Центрального районов. Для жителей территорий с такими почвами характерны помимо увеличения общей заболеваемости нарушение репродуктивной функции женщин, увеличение онкологических заболеваний. В целом по величине Z_c почвы жилых районов города оцениваются как средне- и сильнозагрязненные, причем степень загрязнения заметно усиливается по мере приближения к промышленно-коммунальным функциональным зонам.

Распределение содержания отдельных элементов в почвах города обусловлено двумя основными факторами. Во-первых, естественным природным возрастанием концентраций элементов. Во-вторых, локальным техногенным загрязнением (азональный), территорий, соответствующих

функционирующим промышленным зонам – автостоянки, свалки, и т.д. Среднегородские концентрации большинства загрязняющих элементов превышают фоновые значения 2-3 раза (мышьяк, серебро, марганец, кобальт, олово, ванадий, железо). Более существенное превышение (в 3-4 раза) наблюдается у ртути, стронция, вольфрама, свинца и меди. Аномальные количества элементов-загрязнителей превышают фоновое в 5-10 раз, а в некоторых случаях в локальных аномальных участках контрастность проявление элементов (молибден, вольфрам, ртуть, свинец) может достигать десятков и сотен единиц [47].

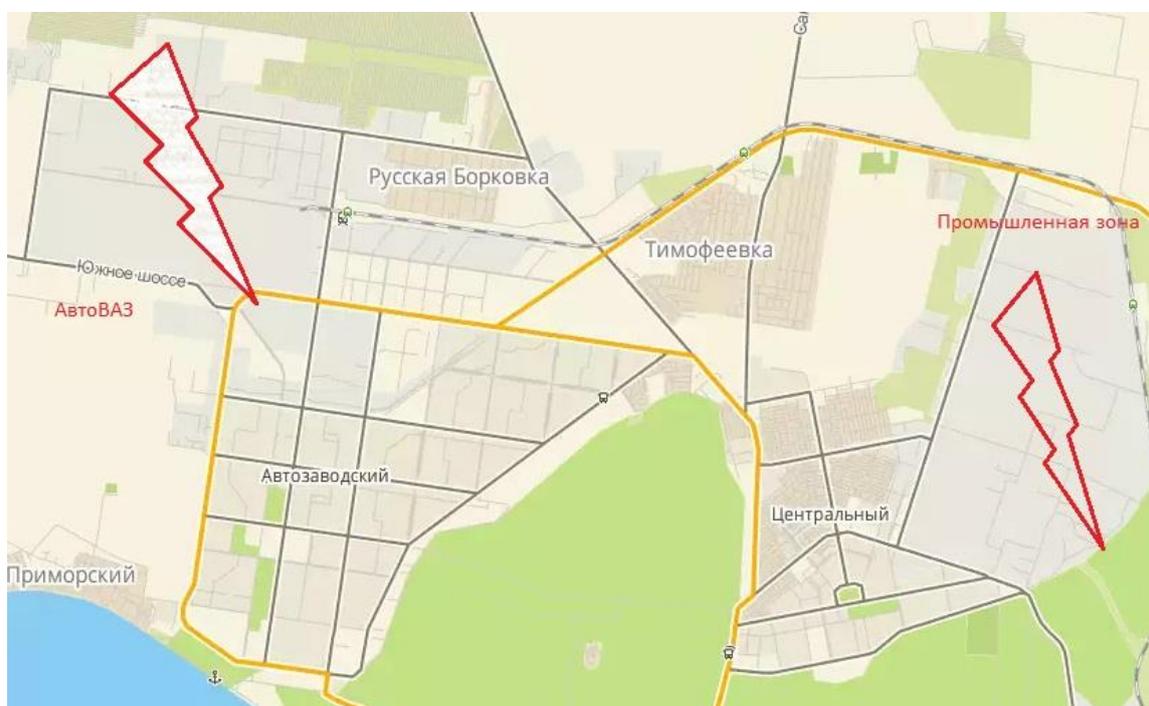


Рисунок 2 – Неблагоприятные участки для проживания населения

1.6. Методика определения содержания в почве железа

Загрязненные почвы густонаселенных и промышленных районов обусловлено наличием в них большого числа токсичных веществ. Распространенным является загрязнение почвы тяжелыми металлами (тяжелыми металлами называют металлы с атомной массой более 40).

Для оценки загрязнения почв тяжелыми металлами предложено сравнивать уровень загрязнения с естественным фактом. В качестве фона можно использовать содержание металла в почвах районов, удаленных от промышленных центров, либо кларки (содержание их в земной коре).

Для контроля выбирают почвы занятые культурами растениями, но необходимо правильно отбирать пробы и на целине. Железо извлекают из почвы HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и хлорной кислотой или их элементами без разрушения силикатной основы почвы.

Оборудование и материалы

1. Фотокolorиметр
2. Мерная колба на 50 мл.
3. Электроплитка
4. Коническая колба на 100мл.
5. Фарфоровая ступка с пестиком
6. Бумажный фильтр с синей лентой
7. Воронка для фильтра
8. Раствор HNO_3 1н
9. Персульфатаммония
10. Раствор NH_4OH 10%
11. Раствор HCl 23%
12. Раствор KCNS 50%

1.7. Пример химического разложения почвы

Воздушно сухую пробу почвы измельчают в ступке до порошкообразного состояния 5 гр. измельченной почвы помещают в коническую колбу на 100 мл и заливают 30 мл 1н HNO_3 колбу ставят на плитку нагревают содержимое до кипения и выпаривают раствор почти досуха. К остатку повторно добавляют 40 мл. 1н HNO_3 , греют 5 – 10 минут и фильтруют через бумажный фильтр с синей лентой.

Фильтр предварительно промывают 100 мл. 1н HNO_3 для удаления из него следов металла осадок на фильтре промывают 1н HNO_3 , доводят объем

фильтрата в мерной колбе до 50 мл раствор готов к анализу на содержание тяжелых металлов.

Содержание тяжелых металлов определяют разными физико-химическими методами:

- полярографическим (по определению потенциала восстановления тонов до металла).

- пламенной эмиссионный спектрометрический (по интенсивности спектральной линии, характерной для изучения атомов металла при переходе из возбужденного в нормальное состояние) и т.д.

Рассмотрим метод определения Fe в пробе, основанной на взаимодействии ионов Fe(III) роданид-ионами в сильно кислой среде с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски раствора пропорционально концентрации железа. Поскольку Fe²⁺ не дают окрашенного комплекса с роданид-ионами, для определения общего содержания железа в пробе необходимо предварительно окислить Fe²⁺ до Fe³⁺ персульфатом аммония в кислой среде. Предел обнаруженных ионов железа 0,05 мг/л.

1.8. Определение содержания общего железа

Из тщательно приготовленного раствора, полученного после химического разложения пробы, забирают 25 мл и помещают в мерную колбу объемом на 50 мл. С помощью 10 и 25% аммиака доводят pH раствора до значения 4-5, контролируя по индикаторной бумаге. Затем к раствору добавляют 1мл. H₂Se 23%, несколько кристалликов персульфата аммония, 1 мл 50% роданида K (или аммония) и доводят дистиллированной водой объем раствора до 50 мл. Через 10 мин. раствор фотомитрируют при сине-зеленом светофильтре ($\lambda = 490$ нм.) в кюветах толщиной оптического слоя 2 - 5 см. по отношению к дистиллированной воде, обработанной как пробе.

Содержание общего Fe находят по калибровочному графику или визуально по интенсивности окраски пробы и школе стандартных растворов.

Калибровочный график строят в координатах оптической плотности содержание Fe(мкг) концентрация Fe(мг/л) расчет по формуле.

$X = A \div V$, где **A** содержание Fe, найденного по калибровочному графику или визуально по шкале стандартных растворов, мкг;

V объем пробы, взятой для анализа мл.

Для построения калибровочного графика готовят стандартные растворы. Для этого в ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносят 0 – 0,5 – 1 – 3 – 5 – 10 мл. рабочего раствора соли Fe, что соответствует содержанию Fe 0 – 2,5 – 5 – 15 – 25 – 50 мкг, доводят объем до 25 – 30 мл. дистиллированной водой и проводят анализ как исследуемой воды. Окраска устойчива в течение 2 часов.

Рабочий раствор соли $Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ или 0,4318г железоаммонийных квасцов $Fe_2(SO_4)_3 (NH_3)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе объемам 500 мл.растворяют, добавляют 3 мл. HCe(пл. 1,19 г/мл) и доводят объем до метки дистиллированной водой. В 1 мл такого раствора содержится 0,1 мг (5 мкг) железа.

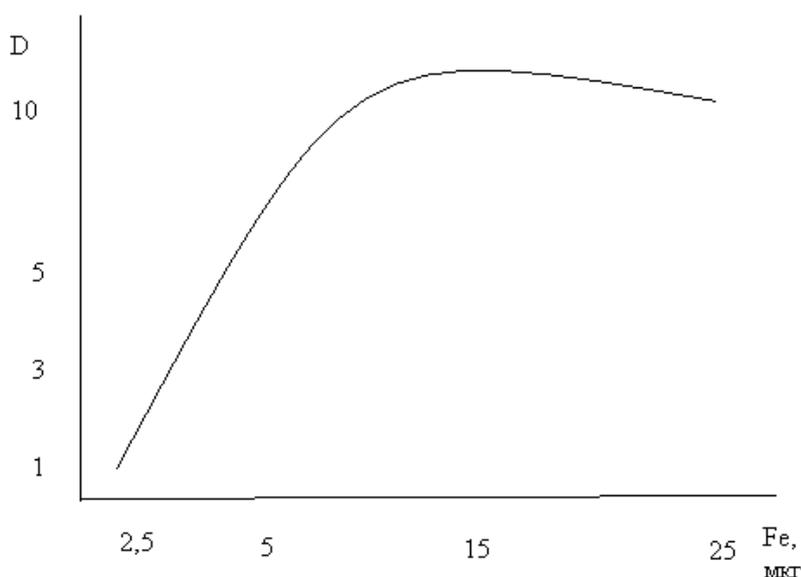


Рисунок 3 - Калибровочная кривая зависимости оптической плотности от содержания железа

1.9. Результаты анализов почв Автозаводского района г.о. Тольятти

В течение весеннего периода 2016 г. мной исследовались почвы в районе 4-х автостоянок которые находятся на улицах Автозаводского района г. Тольятти это ул. Коммунальная, ул. 40 Лет Победы, ул. Вокзальная, ул. Дзержинского (рис. 4). И территорий нетехногенных зон такие как Средняя школа №73 находящаяся на ул. Спортивной и парк находящейся на ул. Юбилейной в пересечении с ул. Фрунзе и Приморским бульваром (рис. 5).

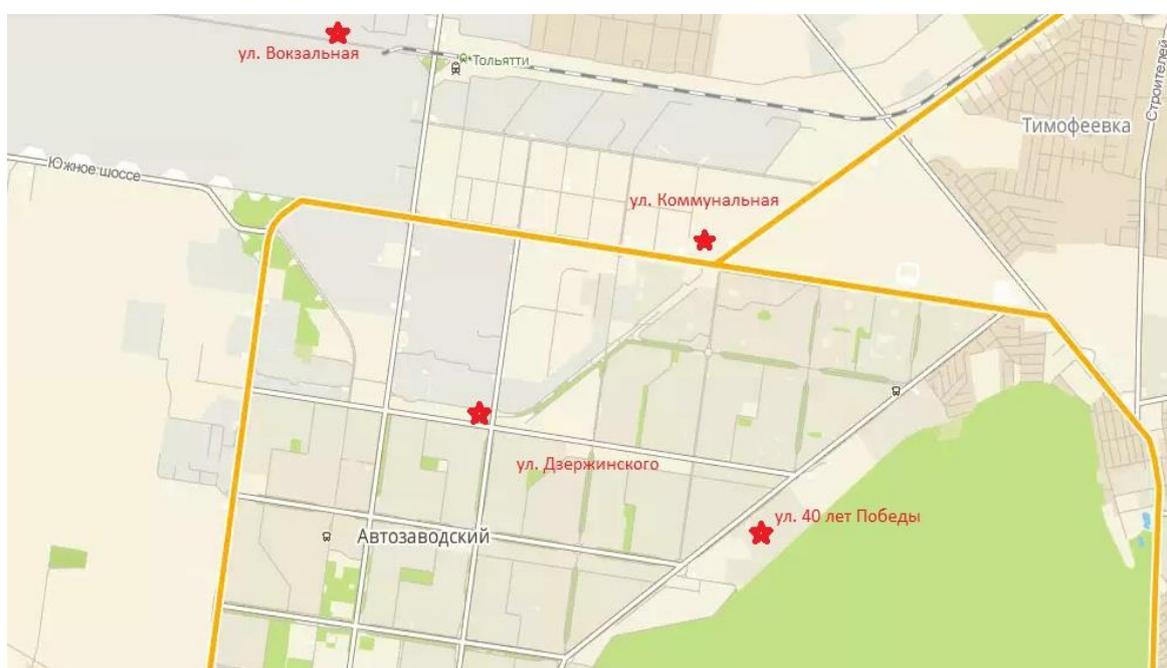


Рисунок 4 – Техногенные зоны Автозаводского района

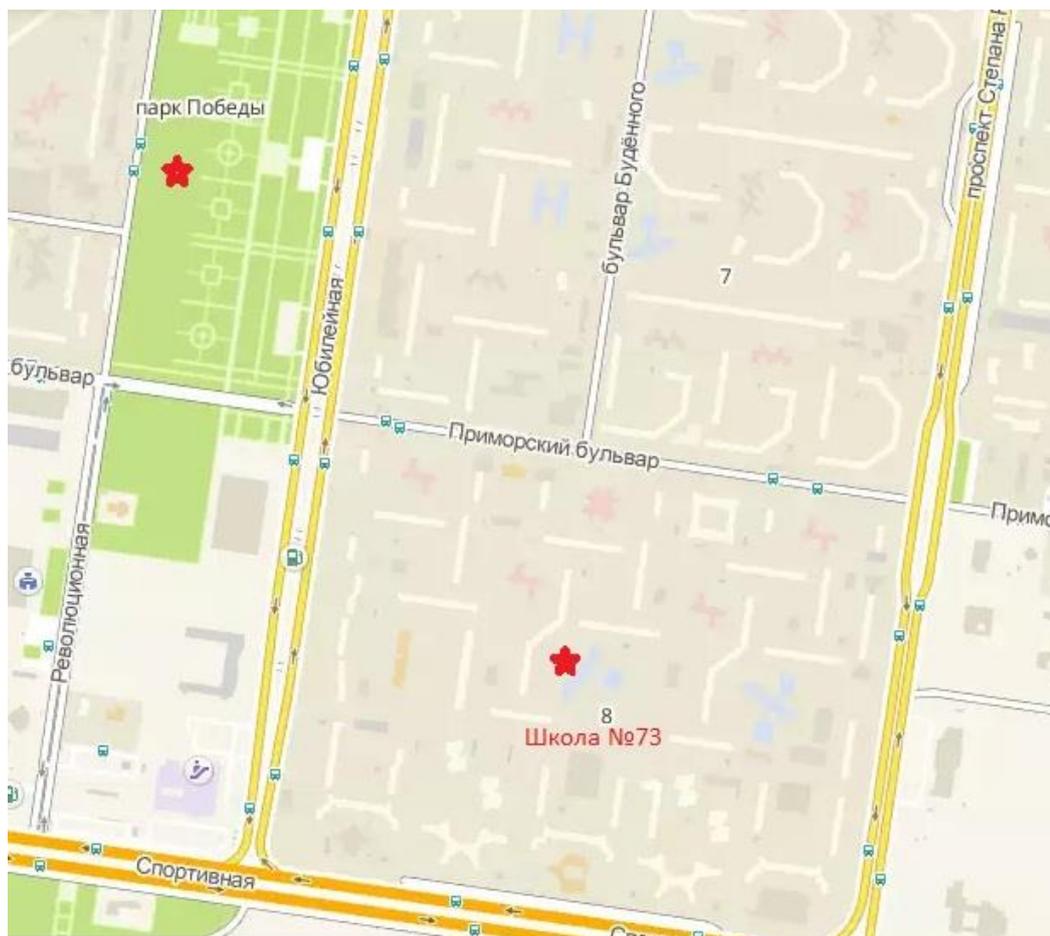


Рисунок 5 – Нетехногенные зоны Автозаводского района

Образцы почвы собирались при помощи специальной лопатки методом прикопок. На каждой площади в трех равноудаленных друг от друга точках (вершины равнобедренного треугольника) из верхнего гумусового горизонта (0 - 10 см) брал почвенный образец. Массой до 1 кг, тщательно перемешивал и отбирал среднюю пробу массой до 300 - 400 г. Все три пробы сыпал вместе, еще раз перемешал и также отобрал смешанный образец весом около 500 г, который помещал в маркированный бумажный пакет.

Результаты анализов почв из нетехногенных зон Автозаводского района показали, что содержание Fe соответствует норме (до 20 мг/г) (табл.3).

Таблица 3 - Содержание железа в почвах нетехногенных зон**Автозаводского района г.о. Тольятти**

Местонахождение нетехногенных зон	Содержание железа в пробах почвы, мг/г
Парк Победы	15,7
Средняя школа № 73	12,5
Средние показатели	14,1

Данные по содержанию Fe в почвах автостоянок или в приграничных зонах, автостоянки полностью заасфальтированы (табл. 4).

Таблица 4 - Содержание железа в почвах автостоянок**Автозаводского района г.о. Тольятти**

Местонахождение автостоянок	Содержание железа в пробах почвы, мг/г	
	на территории автостоянки или в пограничной зоне	за территорией автостоянки на расстоянии 10м
Автостоянка № 1 (ул. Дзержинского)	24,2	16,1
Автостоянка № 2 (ул. 40 лет Победы)	16,1	14,5
Автостоянка № 3 (ул. Коммунальная)	30,9	28,2
Автостоянка № 4 (ул. Вокзальная)	27,7	21,0
Средние показатели	24,7	19,9

Анализируемые автостоянки расположены на достаточно удаленном расстоянии друг от друга и поэтому, в первом приближении, содержание Fe в почвах этих автостоянок характерно для техногенных почв всего Автозаводского района. Все данные по концентрации Fe в почвах нетехногенных и техногенных зон представлены в табл. 5, из которой видно, что содержание Fe в почвах автостоянок выше в 1,7 раза по сравнению с контрольными участками. Из таблицы также видно, что в почвах, удаленных от автостоянок до 10 метров, содержание Fe также повышено относительно контроля в 1,3 раза, и в 1,4 раза ниже относительно территории автостоянок.

Таким образом, главным источником загрязненности почв Fe являются автостоянки, а именно автомобили. Известно, что металлические части автомобилей подвержены коррозии, особенно, при хранении в открытых условиях, где детали находятся под воздействием дождей, снега, контрастных температур и т.д. Коррозийные участки слущиваются, размываются водой и стекают в почву.

Таблица 5 - Содержание железа в почвах Автозаводского района г.

Тольятти

Местонахождение анализируемых почв	Содержание железа в пробах почвы, мг/г
Нетехногенные зоны (контроль)	14,1
На территории автостоянок или в приграничной зоне (опыт 1)	24,7
За территорией автостоянок на расстоянии 10м (опыт 2)	19,9

При сравнении содержания Fe в почвах автостоянок с почвами промышленных предприятий г.о. Тольятти было выявлено, что автостоянки

загрязняют почву с той же степенью, что и крупные предприятия, такие как Автоваз, Тольяттикаучук, Куйбышевазот и др.

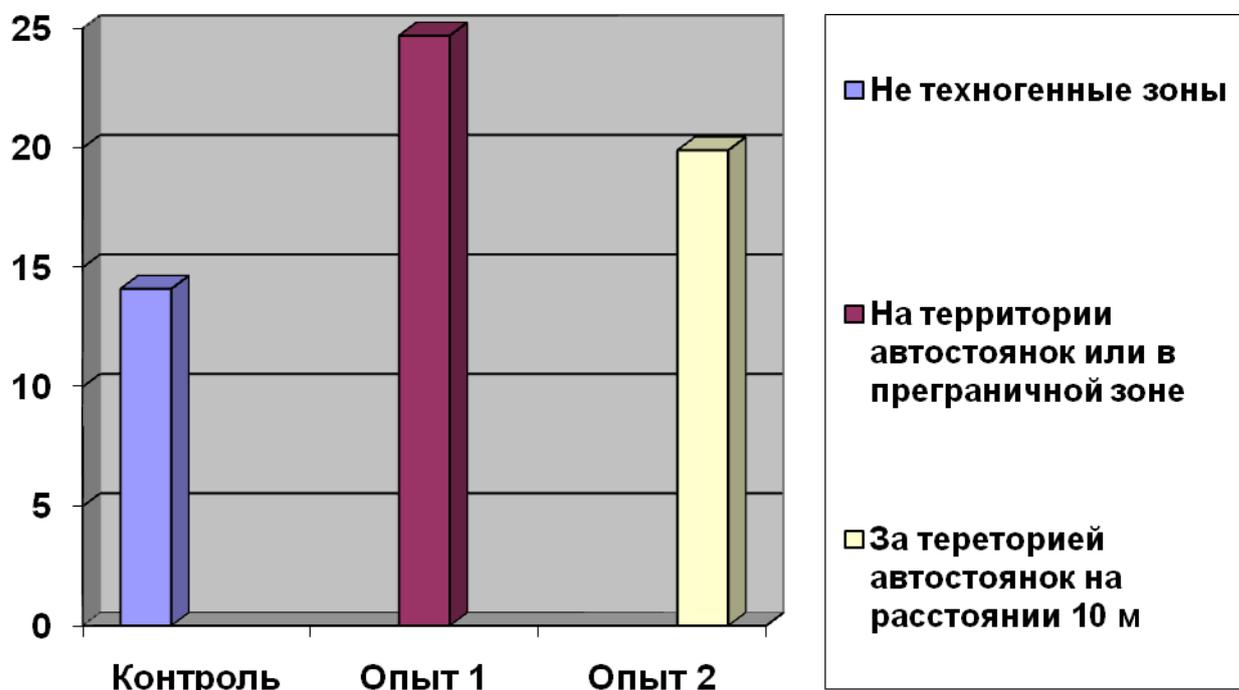


Рисунок 6 – Сравнительная диаграмма содержания железа в почве техногенных и нетехногенных зон

1.10. Оценка уровней антропогенного загрязнения почв тяжелыми металлами

Из-за возрастающих масштабов загрязнения ОС, множество тяжелых металлов и токсичных неметаллов представлены в международных и отечественных списках загрязняющих веществ, подлежащих контролю. ГОСТ 17.4.1.02-83 РФ устанавливает классификацию хим. веществ антропогенного происхождения по степени опасности для контроля загрязнения и прогноза состояния почв. По степени опасности химические вещества подразделяются на 3 класса:

- 1) вещества высоко опасные;
- 2) вещества умеренно опасные;

3) вещества мало опасные.

Класс опасности устанавливается не менее чем по трем показателям в соответствии с таблицей 6.

Таблица 6 - Определение класса опасности.

Показатель	Нормы для классов опасности		
	1-го	2-го	3-го
Персистентность* в почве, месяц	Свыше 12	От 6 до 12	Менее 6
ПДК в почве, мг/кг	Менее 0,2	От 0,2 до 0,5	Свыше 0,5
Миграция	Мигрирует	Слабо мигрирует	Не мигрирует
Персистентность в растении, месяц	3 и более	От 1 до 3	Менее 1
Влияние на пищевую ценность	Сильное	Умеренное	Нет
Токсичность, ЛД ₅₀ **	До 200	От 200 до 1000	Свыше 1000

*Персистентность - продолжительность сохранения биологической активности

**ЛД₅₀ - летальная доза, вызывающая при введении в организм гибель 50% подопытных животных, мг на кг живой массы

Отнесение тяжелых металлов к классам опасности приведено в таблице 7. Отнесение к 1 классу опасности микроэлемента, каковым является цинк, по всей вероятности, ошибочно. Для почв сельскохозяйственного использования неправомерно рассматривать его как элемент 1 класса опасности. По всем показателям (для сельскохозяйственного использования) это элемент 2 или 3 класса опасности.

Таблица 7 - Класс опасности тяжелых металлов, попадающих в почву

Класс опасности	Тяжелый металл
1	As, Cd, Hg, Se, Pb, (Zn)
2	B,Co, Ni, Mo, Cu, Sb,Cr
3	Ba, V,W,Mn, Sr

Основным критерием, используемым для оценки степени загрязнения почв тяжелыми металлами, являются ПДК и ориентировочно допустимые количества (ОДК) элементов в почве.

Загрязненной категорией следует считать почвы, в которых количество поллютантов (элементов-ксенобиотиков) находится на уровне или превышает ПДК. При проведении контроля загрязнения почв следует учитывать класс опасности загрязняющих элементов (с учетом их влияния на биоту почвы и растения) и соблюдать следующие требования: использовать физико-химические и биологические методы, позволяющие получить достоверную качественную и количественную информацию о наличии загрязнения. Пределы обнаружения контролируемых элементов должны быть не выше нормативов допустимого количества их в почве. Установив загрязнение почвы, необходимо определить степень этого загрязнения. По степени загрязнения почвы подразделяют на сильно, средне и слабо загрязненные.

К сильно загрязненным относят почвы, содержание загрязняющих элементов в которых в несколько раз превышает ПДК, имеющие, под воздействием загрязнения, низкую биологическую продуктивность, существенное ухудшение физико-механических, химических и биологических характеристик, в результате чего содержание ксенобиотиков, в выращиваемых культурах, превышает установленные ПДК. К средне загрязненным относят почвы, в которых установлено превышение ПДК без видимых изменений основных свойств почвы. Слабо загрязненные почвы

содержат загрязняющие элементы в количествах, не превышающих ПДК, однако выше естественного регионального фона незагрязненных почв.

Для ориентировочной оценки загрязнения почв сельскохозяйственного использования тяжелыми металлами можно воспользоваться данными таблице 8.

Таблица 8 - Группировка почв по содержанию тяжелых металлов в почвах (извлечение In НС1)**

Элемент	Кларк	Градация уровней загрязнения, мг/кг					
		*1	2	3	4	5	6
Cr	15-30	30	60	90	120	150	200
V	10-20	20	40	60	80	100	120
Zn	5-10	16	20	40	60	80	100
Ni	4-6	8	16	24	32	40	48
Cu	3-5	7	14	21	28	35	42
Pb	2-3	5	10	15	20	25	30
Co	1-2	3	6	9	12	115	18
Cd	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3

*Уровни загрязнения: 1 - слабый, 2 - умеренный, 3 - средний, 4 - повышенный, 5 - высокий, 6 - очень высокий.

**Методические рекомендации по обследованию и картографированию почвенного покрова по уровням загрязненности промышленными выбросами.

Очень важно не только установить факт загрязнения почвы и его степень, но и определить устойчивость объекта к этому воздействию. По степени устойчивости к загрязнению тяжелыми металлами и по характеру ответных реакций на это воздействие можно выделить три группы почв: очень устойчивые, средне устойчивые и мало устойчивые. Степень устойчивости почвы к негативному воздействию загрязнения ее тяжелыми металлами определяется следующими основными показателями: гумусное состояние, кислотно-основные показатели, окислительно-восстановительные

условия, катионообменные свойства, биологическая активность, уровень грунтовых вод. Устойчивостью к загрязнению большинством тяжелых металлов отличаются почвы высокого плодородия. Их можно отнести к почвам, обладающим повышенной «буферностью» к загрязнению. Она заключается в сохранении продуктивности и удовлетворительного гигиенического качества растениеводческой продукции в результате разового или слабого хронического поступления загрязнений в почву.

ГЛАВА 2. МЕРОПРИЯТИЯ ПО СНИЖЕНИЮ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

2.1. Существующие методы очистки

Загрязнение почв ТМ - это серьезная экологическая проблема. Возможное осаждение загрязнителей в форме труднорастворимых веществ, вымывание за границы почвы, изымание из почв растениями и микроорганизмами, сорбция минералами с высокой ёмкостью катионного обмена и смесью сорбентов. Но поглощение ТМ сорбентами и перевод их в труднорастворимые осадки приводят к созданию депонирующих сред, т.е. создаются отложенные негативные последствия. Вымывание тяжёлых металлов за пределы почвенного профиля водой малоэффективно в связи со слабой растворимостью осадков твердых металлов в почвах и прочностью их связи в почвенном поглощающем комплексе. Извлечение тяжёлых металлов из почв растениями и микроорганизмами, как правило, невелико по сравнению с их валовым содержанием. Перечисленные выше недостатки существующих методов очистки почв определяют необходимость поиска современных методов интоксикации почв.

2.2. Очистка почв от токсикантов

Объект исследования - загрязнённые почвы г.о. Тольятти. Исследование состояло в определении содержания подвижных форм тяжёлых металлов в почвах в вытяжке $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с $\text{pH}=4,8$ в фиторемедиации почв; в оценке выноса из почв тяжелых металлов растениями после внесения в них биофильных элементов и комплексонов; в очистке почв методом электролиза; в определении в почве положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений катионов методом электролиза [39].

Очистка почв от токсикантов в городских условиях может быть проведена:

- 1) при замене грунта или его части;
- 2) при промывке почв от токсикантов, как в условиях электромелиорации, так с применением селективных составов промывочных вод;
- 3) за счёт биологической мелиорации при выращивании культур, потребляющих большое количество определённых токсикантов, при их дальнейшем удалении с территории;
- 4) при выносе культурами определённых токсикантов за счёт модификации свойств почв и увеличения поглотительной способности к токсикантам корневых систем выращиваемых культур при применении удобрений, регуляторов метаболизма растений и т.д.;
- 5) при осаждении токсикантов внутри почвы в результате осадкообразования или связывания их в малоподвижные формы за счёт комплексного образования и ионного обмена.

Таблица 9 - Регулирование состояния кадмия в системе почва – растение для дерново-подзолистой почвы

Определяемые параметры	Вариант			
	контроль	+ Cd	+ Cd + K ₂ HPO ₄	+ Cd + CaCO ₃
подвижные формы Cd, мг/л				
Стебель	0,19	0,23	-	0,12
Корень	0,06	2,24	1,92	1,94
Почва	0,04	0,22	0,18	0,14
CdL^{н+}, мг/л				
Стебель	-	0,12	0,19	0,12
Корень	0,12	0,29	0,39	0,21
Почва	0,18	0,94	1,29	0,73
CdL^{н-}, мг/л				
Стебель	0,14	0,13	0,10	0,10
Корень	0,05	0,14	0,06	0,16
Почва	0,10	0,49	1,03	0,62

Токсичность ТМ возможно уменьшить за счёт их объединения с труднорастворимыми соединениями. Содержание тяжёлых металлов в почве,

за счет абсорбции растениями, может быть уменьшено при создании условий для осаждения рассматриваемых поллютантов в труднорастворимые осадки (карбонатов, фосфатов, гидроксидов и т.д.). Это подтверждают экспериментальные данные. Как видно по данным в таблице 9, внесение кадмия в почву привело к увеличению его подвижных форм в почве, корне и стебле. При этом увеличилось содержание как положительно, так и отрицательно заряженных соединений кадмия. Однако если эти изменения очень велики, то в стеблях они значительно меньше. Внесение в почву извести способствует уменьшению содержания подвижных форм кадмия в почве, корнях и стеблях. Однако это чётко проявляется для положительно заряженных соединений кадмия и не проявляется для отрицательно заряженных комплексных соединений кадмия. Влияние K_2HPO_4 на содержание в системе почва – растение подвижных соединений кадмия менее эффективное, т.к. возможно образование фосфатных комплексов кадмия. Полученные данные показывают, что загрязнение почв кадмием приводит к увеличению его содержания в корнях и стеблях и росту доли положительно заряженных, не связанных в комплексы и в процессах метаболизма соединений кадмия в почве и растении. Внесение в почву K_2HPO_4 и $CaCO_3$ не всегда будет уменьшать подвижность кадмия. Произойдет это только в случае, если соединения карбоната, фосфата, гидроокиси кадмия будут меньше растворяться, чем соединения кадмия, имеющиеся в почве до их внесения. В то же время при этом возможно образование комплексов кадмия, да и эффективное производство растворимости указанных осадков кадмия достаточно велико. Для уменьшения активности кадмия в системе более продуктивно внесение $CaCO_3$, при этом уменьшается и доля положительно заряженных соединений кадмия.

Один из перспективных методов очистки почвы – это метод электромелиорации. Однако тяжёлые металлы, в отличие от натрия и водорастворимых солей, находятся в почве в прочносвязанном с её твёрдой

фазой состояния. Поэтому для их удаления из почв путём электромелиорации необходимо предварительно перевести тяжёлые металлы из труднорастворимого в легкоподвижное состояние. Это возможно за счёт подкисления почв (т.к. почвы города имеют $pH=7-8$) и образования водорастворимых комплексов тяжёлых металлов с лигандами водорастворимого органического вещества или с выпускаемыми промышленностью комплексонами типа ЭДТА. Непростой задачей остаются: необходимый уровень понижения pH почв, выбор органических лигандов для образования комплексов с тяжёлыми металлами с заданной константой устойчивости; параметры электромелиорации. В проведённых исследованиях было установлено, что обработка почв, загрязнённых тяжёлыми металлами, органическими лигандами, солями, повышающими электропроводность почв, приводит к увеличению выделения свинца, кадмия, цинка из почв в раствор. При обработке органическими реагентами в почве увеличивается доля отрицательно заряженных комплексных соединений тяжёлых металлов [19]. Это иллюстрируется данными следующих опытов. В опыте № 1 при извлечении тяжёлых металлов из почв методом химической автографии на основе электролиза использовали напряжение 14 вольт при времени электролиза 45 мин.

Для роста миграции ТМ в рассматриваемых почвах к навеске почвы 50 г добавляли по вариантам 15 мл H_2O ; 0,1н KNO_3 ; 0,001н ЭДТА, концентрированный водный раствор компоста крапивы. По истечении времени электролиза тяжёлые металлы экстрагировали из слоёв сорбента (хроматографической бумаги) раствором 0,1н H_2SO_4 (время взаимодействия 1 час). Данные о влиянии добавленных в почву реагентов на вытеснение из неё тяжёлых металлов методом электромелиорации приведены в таблице 10.

Таблица 10 - Влияние KNO₃ и органических добавок на вытеснение Cd, Zn, Pb из почв методом электролиза (мг/л), $\Sigma \pm$ соединений (n = 72)

Добавка	Тяжёлые металлы			
	Cd	Zn	Pb	Fe
Дистиллированная вода	0,10±0,01	1,9±0,3	1,3±0,2	3,9±0,6
ЭДТА	0,11±0,01	2,4±0,8	1,0±0,1	4,7±0,9
KNO ₃	0,12±0,01	5,2±3,0	1,0±0,1	6,3±2,6
Органическое вещество – компост крапивы	0,13±0,02	5,8±2,9	1,2±0,2	3,6±0,7

После представленных данных, мы видим что, в большей степени добавление ЭДТА, нитрата калия и водорастворимого органического вещества увеличило вытеснение из почвы цинка. При этом соотношение, например, отрицательно и положительно заряженных соединений свинца составило при обработке ЭДТА – 1,4; KNO₃–0,6; а при обработке водорастворимым органическим веществом из компоста крапивы – 1,6. В опыте № 2 электролиз осуществлялся 10 минут. Полученные данные приведены в таблице 11.

Таблица 11 - Очистка городских почв от тяжёлых металлов с использованием электролиза (n = 10), мг/л

Заряд	Контроль			+ водорастворимое органическое вещество		
	Pb	Zn	Fe	Pb	Zn	Fe
-	0,17±0,01	0,29±0,07	2,28±0,96	0,28±0,02	0,24±0,06	2,84±1,00
+	0,21±0,02	0,22±0,07	1,31±0,11	0,30±0,02	0,16±0,02	5,90±2,30

По выше представленным данным мы видим, что добавление органического вещества усилило вытеснение свинца и железа из почв. При

этом для свинца и цинка увеличилась доля отрицательно заряженных комплексных соединений. Вытеснение магния из почв с помощью органических лигандов водорастворимого органического вещества из остатков крапивы существенно не изменилось, что связано с меньшей способностью этого элемента к комплексообразованию. В опыте № 3 рассматривается изменение активности в почвах тяжёлых металлов при обработке 0,01н HCl. При обработке почв 0,01н HCl методом электролиза вытеснилось меньше тяжёлых металлов, чем при обработке их водорастворимым органическим веществом. При этом доля отрицательно заряженных соединений оказалась значительно ниже (табл. 12).

Таблица 12 - Вытеснение тяжёлых металлов из почв методом электролиза (после обработки (0,01н HCl), мг/л

Заряд соединений	Mn	Pb	Zn	Cu
+	0,31±0,06	0,07±0,02	0,21±0,04	0,05±0,01
-	0,24±0,07	0,05±0,01	0,18±0,02	0,03±0,01

По данным опытов № 2 и 3, передвижение свинца из почв в раствор составляет до 0,1 мг/100 г за 10 мин. При принятых в электромелиорации сроках 100 часов, миграция свинца из почв в промывную воду, при сохранении прежних условий десорбции, может составлять 60 мг/100 г почвы, т.е. величину, достаточную для очистки почв, загрязнённых свинцом.

Таким образом, электромелиорация почв при напряжении 14 вольт в течение 10 минут приводит к заметному вытеснению тяжёлых металлов из почв в раствор, что может быть использовано для очистки почв. Вывод свинца из грунта в раствор при участии электролиза усиливает добавление в

почву водорастворимого органического вещества из надземной части крапивы.

Обработка почв водорастворимым органическим веществом, содержащимся в растительных остатках, может быть использована для повышения эффективности электромелиорации загрязнённых тяжёлыми металлами почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной бакалаврской работе были исследованы автостоянки, в результате деятельности которых образуются тяжелые металлы, загрязняющие почву.

Рассмотрены мероприятия по снижению антропогенного воздействия со стороны автостоянок.

В результате проведенного исследования снижения антропогенной нагрузки тяжелых металлов, был предложен эффективный способ вытеснения загрязнителей из почвы.

Внедрение данной технологии на в г.о. Тольятти положительно отразится на улучшении экологической обстановки в регионе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алексеев Ю. В, Бугакова В. И. Определение химической активности известняков. //Химия в сельском хозяйстве.-1996.-№ 4.-С. 16-17.
2. Алексеев Ю. В., Вялушкина Н. И., Амелин В. В. Содержание цезия-137 и радия-226 в почвах Ленинградской области.-Агрофизика XXI века. С-Петербург.-2002.-С. 432-436.
3. Алексеев Ю. В., Лепкович И. П. Кадмий и цинк в растениях луговых фитоценозов. // Агрохимия-2003.-№ 9.-С. 66-69.
4. Алексеенко В. А. Экологическая геохимия. М. «Логос».-2000.-С 627 .
5. Андреева И. В., Говорина В. В., Виноградова С. Б., Ягодин Б. А. Никель в растениях. // Агрохимия-2001 .-№ 3.-С. 82-94.
6. Баденко В.Л., Куртнер Д.А. Разработка интеллектуальных ГИС для поддержки принятия решений в точном земледелии. В сборнике научных тр. АФИ «Агрофизика 21 века», Санкт-Петербург, 2002. С. 268-274.
7. База эколого- экономических данных крупного риска (Методическое пособие)/ Отв. ред. Г.С. Разенберг. Тольятти, 1991. 54с.
8. Баканина Ф.М. Техногенные изменения почвенного покрова городских территорий // Антропогенные изменения природной среды. Н. Н., 1990. С.61-66.
9. Баканина Ф. М., Воронина О. Н. К теории о создании оптимального городского ландшафта// Эколого - географической проблемы Волго-Вятского региона. Н.Н., 1994. С. 19-29.
10. Баканина Ф.М., Глебова О.В. Тяжелые металлы в почвах крупного города // Эколого- географические проблемы Волго-Вятского региона. Н.Н., 1994. С. 44-53.
11. Бериня Д. Ж., Берзиня А. Я., Лапиня И. М., Мелецис В. П. Загрязнение растений химическими загрязнителями, содержащимися в выхлопных газах транспортных двигателей, и его влияние на растительных беспозвоночных. // Проблемы фитогигиены и охрана окружающей среды.- Л., 1981.-С. 142-144.

12. Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В. Геохимия окружающей среды.- М.: Недра, 1976.-С. 267.
13. Волкова В.Г., Давыдова Н.Д. Техногениз и трансформация ландшафтов. Новосибирск, 1987. 188 с.
14. Временная методика нормирования выбросов автотранспорта в атмосферу. М.: Гидрометеиздат, 1984.
15. Временные методики рекомендации по контролю загрязнения почв. М.: Гидрометеиздат, 1983. 128 с.
16. Глазовская М. А. Теория геохимии ландшафтов в приложении к изучению техногенных потоков рассеяния и анализу способности природных систем к самоочищению. // Техногенные потоки веществ в ландшафтах и состояние экосистем.-М., 1981.-С. 4-41. 208
17. Говоренков Б. Ф., Алексеев Ю. В., Оглуздин А. С. Редкоземельные элементы в фосфогипсе. //Химия в сельском хозяйстве.-1996.- № 4. С. 8-10.
18. Гончарук Е. И., Сидоренко Г.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве.-М: Медицина. 1986.-С.
19. Гринь А. В., Ли С. К., Зырин Н. Г., Обухов А. И., Платонов Г. В. Поступление тяжелых металлов(2п, Cd, Pb) в растения в зависимости от их содержания в почвах. // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Тр. 2-го Всесоюз.Совещ.-Л., 1980.-С. 198-202.
20. Гродзинский А. М. Аллелопатия растений и почвоутомление.- Избранныетр., -Киев, - Наукова Думка.-1991.-С. 432.
21. Гумен С. А. Обработка и утилизация городских сточных вод.// «Водоснабжение и санитарная техника». №4,1995. С. 6-8.
22. Ежегодник почв Советского Союза таксикантами промышленного происхождения в 1989 году. М.: Ин-т экспериментальной метеорологии, 1990.
23. Касимов Н.С. Эколо-геохимическая оценка состояния городов// Экогеохимия городских ландшафтов. М.: Изд-во МГУ, 1995. С. 20-39.

24. Козловский Е. В., Небольсин А. Н., Алексеев Ю. В., Чуриков П. А. Известкование почв.-Л., 1983.-С. 114-120.
25. Лютый А.А., Малахов Н.Н., Рубайло П.К. Изучение и картографирование городов поматериалом космической съемки // Взаимодействие хозяйства и природы в городах и промышленных геотехсистемах. М., 1982. С. 21-31.
26. Методические рекомендации по обследованию и картографированию почвенного покрова по уровням загрязненности промышленными выбросами / Сост. И.Г. Важенин. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 1987. 26 с.
27. Митыпов Б.Б., Кожевникова Н.М., Абашеева Н.Е. Влияние лантансодержащих микроудобрений на урожай и химический состав гороха и овощных культур.// «Агрохимия». №8. 2007. С.44-47.
28. Мозолевская Е.Г., Кузмичева Е.П., Шленская Н.М. и др. Оценка состояния и устойчивости лесов земельной зоны города Тольятти. Тольятти, 1995. 92 с.
29. Найштейн С. Я., Меренюк Г. В., Чегринцев Г. Я. Гигиена окружающей среды и применение удобрений.-Кишинев.-«Штиинца»,-1987.-С. 143. 209
30. Небольсин А. Н., Небольсина З. П., Алексеев Ю. В., Яковлева Л. В. Известкование почв, загрязненных тяжелыми металлами. // Агрохимия.- № 3.- 2004.-С. 48-54.
31. Негруцкий С. Ф., Попов В. А., Приседский Ю. Г., Еремка Е. В. Закономерности проникновения химических загрязнителей в организм высшего растения. // Проблемы фитогигиены и охрана окружающей среды.- Л., 1981.- С. 104-108.
32. Никитин Д.П., Новиков Ю.В. Окружающая среда и человек. М.: Высшая школа, 1980. 424 с.
33. Николаевский В.С. Влияние промышленных газов на растительность // Региональный экологический мониторинг. М.: Наука, 1983. С. 202-222.
34. Николаевский В.С., Николаевская Т.В. Методика определения

- предельно допустимых вредных газов для растительности. М., 1988. 23с.
35. Одум Ю. Основы экологии. М.: Мир, 1975. 740 с.
 36. Охрана окружающей среды: Справочник / Сост. Л.П. Шариков. Л.: Судостроение, 1978. 558 с.
 37. Поливанов В.С. Сложная почвенная система // Прогнозно-географический анализ территории административного района. М.: Наука, 1984. С. 86-89.
 38. Раменский Л.Г. Введение в комплексное почвенно-геоботаническое исследование земель. М.: Сельхозгиз, 1938, 620 с.
 39. Ржаксинская М.В. Содержание металлов в таежной растительности вблизи населенного пункта // Геохимия техногенного преобразования ландшафтов. М., 1983. С. 46-50.
 40. Роде Г. Опасные тяжелые металлы: кадмий, ртуть и мышьяк // News. 1974. N 6. P. 1-6.
 41. Розенберг Г.С. Комплексный анализ урбозокологических систем (на примере городов Самарской области) // Экология. 1993. №4. С. 13-19.
 42. Розенберг Г.С., Краснощеков Г.П., Сульдимилов Г.К. Экологические проблемы г. Тольятти (Территориальная комплексная схема окружающей среды). Тольятти, 1995. 222 с.
 43. Рэуце К., Кырстя С. Борьба с загрязнением почвы.- М., Агропромиздат, 1986.- С. 228.
 44. Сает Ю.Е. Методические рекомендации по геохимической оценке источников загрязнения окружающей среды. М., 1982. 50 с.
 45. Скарлыгина-Уфимцева М. Д. Биогеохимические эндемии растений Чиатурской марганцевой провинции. // Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине.- Иваново-Франковск, 1978.- С. 62.
 46. Скарлыгина-Уфимцева М. Д. Биогеохимические индикаторы уровня контаминации природных ландшафтов (на примере Кольского

- полуострова) // Ландшафтная индикация и ее использование в народном хозяйстве.- М., 1979.- С.119-120.
47. Снакин В.В., Рухович О.В., Флоринский И.В. и др. Свинец в почвах России // Тяжелые металлы в окружающей среде. Пущено, 1997. С. 250-258.
48. Ткалич С. М. Практическое руководство по биогеохимическому методу поисков рудных месторождений.-М: Госгеолтехиздат, 1959.-С. 51.
49. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ.- Л.: Химия, 1983.-С. 144.
50. Чеботарева Н. А. Результаты разработки методов анализа почв, растений и удобрений.// Сб. науч. тр. ЦИНАО.- М: 1983. - С. 29-35.
51. Шлипченко З.С. Насосы, компрессоры и вентиляторы. Киев, 1976 г.
52. Юшманова О.А. Комплексное использование и охрана водных ресурсов / О.А. Юшманова. - М.: Агропромиздат, 2011. - 220 с.
53. Яковлев С.В. Очистка сточных вод / С.В. Яковлев, И.В. Скирдов. – М.: Стройиздат, 2010. – 267с.