Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Институт «Архитектурно-строительный»
Кафедра «Градостроительство, инженерные сети и системы»

ВКР МАГИСТРА
ПРОВЕРЕНА
Рецензент
А.В. Марков – директор
ООО «Спецземстрой»
_____ 2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
Д.В. Ульрих
_____
_____ 2019 г.

Изучение уровня загрязнений водоохраной зоны Шершневского водохранилища

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ МАГИСТРА
ЮУрГУ–08.04.01.2019.305-04.227 ПЗ ВКР

Руководитель ВКР
магистра
С.Е, Денисов
_____
_____ 2019 г.

Автор проекта
студент группы АС-227
Е.А. Белгородский
_____
_____ 2019 г.

Нормоконтролер
Е.В. Николаенко
_____
_____ 2019 г.

Челябинск
2019

РЕФЕРАТ

Белгородский Е.А. Изучение уровня загрязнений почв Шершневского водохранилища. – Челябинск: ЮУрГУ, Архитектурно – строительный институт 227, 74с., 36 ил., 2019, 32 ил., 6 табл., библиогр список – 30 наим.

Ключевые слова: водоохранная зона, тяжелые металлы, ремедиация, цинк, свинец, медь, вольтамперометрия

Выпускная квалификационная работа выполнена с целью исследования уровня загрязнений почв Шершневского водохранилища

В пояснительной записке представлена характеристика объекта проектирования; рассмотрена методика отбора почв для анализа, а так ж методика подготовки проб к анализу и хранению, методика анализа почв на тяжелые металлы, в мероприятия по улучшению текущего состояния водоохраной зоны входят совершенствование законодательной базы при которой штрафы за ненормативные выбросы превышали затраты на эксплуатацию системы очистки промышленных предприятий. Так же в пояснительной записке предоставлен расчет и обоснование высоты трубы промышленного предприятия, чтобы исключить возможность загрязнения почв водоохраной зоны исследуемого объекта. Предоставлены варианты фиторемедиации исследуемой территории.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ....7
1 КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА....9
1.1 Гигиеническое значение почвы....16
2 МЕТОДИКА ОТБОРА И ПОДГОТОВКИ ПРОБ ПОЧВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА....19
2.1 Отбор проб почвы....20
2.2 Подготовка к анализу....23
3 МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНКА, КАДМИЯ, МЕДИ, СВИНЦА....25
3.1 Подготовка лабораторной посуды....28
3.2 Подготовка растворов....30
3.3 Приготовление вытяжек....30
3.4 Подготовка вытяжек к анализу....33
3.5 Контроль чистоты реактивов....34
3.6 Подготовка анализатора....35
3.6 Анализ подготовленной пробы....39
3.7 Обработка результатов измерений....41
4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА, МЕДИ, КАДМИЯ И СВИНЦА В ПОЧВЕ....45
5 МЕРОПРИЯТИЯ ПО САНИТАРНОЙ ОХРАНЕ ПОЧВЫ....62
5.1 Удаление тяжелых металлов и верхних слоев почвы....63
5.2 Снижение уровня антропогенного воздействия путем рассеивания загрязняющего вещества в воздухе....66
ЗАКЛЮЧЕНИЕ....71
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК....72

ВВЕДЕНИЕ

Почвы – это естественный барьер, который в свою очередь может накапливать и передавать загрязнения через грунтовые воды, воздух и растения человеку. Объектом исследования является водоохранная зона Шершневского водохранилища. Челябинск – это признанный крупнейший промышленный центр. Численность населения г. Челябинска, на сегодняшний момент составляет 1,2 млн, люди, проживающие в нем вынуждены жить в условиях высокой антропогенной нагрузки, что сказывается на качестве жизни населения.

Основным загрязняющим веществом в почвах являются тяжелые металлы, которые попадают в почву с атмосферными осадками, пылью, сточными водами, удобрениями. Тяжелые металлы концентрируются в верхнем почвенном слое, что нужно учитывать, выбирая метод очистки, реабилитации почв, они способны мигрировать в почвенном профиле, образуя соединения с другими малоподвижными элементами, исключая возможность попадания в водохранилище. Тяжелые металлы могу концентрироваться в растениях, что и является основным механизмом фиторемедиации.

Без сохранения почвенного покрова преодоления процессов деградации почв невозможно сохранить частоту воды, воздуха, растительность, животный мир, так как почва – это базовый компонент экологического каркаса окружающей среды. В 1982 году международной организации по продовольствию, была принята хартия, призывающая рассматривать почвенный покров как всемирное достояние человечества.

Таким образом, целью работы явилась характеристика загрязнения почв и грунтов водоохранной зоны Шершневского водохранилища.

Выяснение и исследование этой проблемы является важным аспектом для научной и практической работы.

Для этого были поставлены следующие задачи:

На территории водоохранной зоны Шершневского водохранилища выделить зоны с различной техногенной нагрузкой.

В каждой зоне определить уровень содержания меди, кадмия, цинка и свинца в почвах и грунтах и сравнить их с предельно допустимыми.

Установить зависимость между техногенной нагрузкой и концентрациями ТМ в почвах и грунтах.

Предложить решения для снижения антропогенной нагрузки на водоохранную зону Шершневского водохранилища.

На сегодняшний день проблема загрязнения почв тяжелыми металлами активно изучается как в России, так и за рубежом.

1 КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА

Шершнёвское водохранилище расположено на реке Миасс на расстоянии 360 км от устья в черте г. Челябинска, в 150 км ниже створа Аргазинского гидроузла. Шершнёвское водохранилище осуществляет многолетнее регулирование стока р. Миасс для обеспечения промышленного и питьевого водоснабжения города Челябинска, работая в каскаде с Аргазинским водохранилищем Шершнёвское водохранилище – это «стакан, из которого Челябинск пьёт Аргазинскую воду».

Поселок Шершни назван в честь первопоселенца Челябинска – Шершнева, в честь этого было названо Шершневское водохранилище.

Объем водохранилища составляет – 176 млн $м^3$, из которых полезный объем составляет – 170 млн. $м^3$. При нормальном подпорном уровне площадь акватории составляет почти 39 квадратных километров, длинна водохранилища 17, 5 км, ширина 2,2 км. Максимальная глубина при нормальном подпорном уровне составляет - 14 м, а средняя 4,5 м. Прозрачность воды, в зависимости от периода изменяется в районе 1,5-2 м – в летний период и от 4,5-5,5 в зимний. Длинна плотины 2 километра, длинна береговой линии 86 км. Шершневское водохранилище по генезису считается речного руслового (долинного) типа с многолетним регулированием стока. По полезному объему в Челябинской области Шершневское водохранилище уступает только Аргазинскому водохранилищу, объем которого равен 966 млн $м^3$.

Участок долины реки Миасс, расположенный в непосредственной близости около поселка Шершни, пригодный для строительства был обнаружен в 1924 году, а уже осенью 1960 года, началось строительство вспомогательных конструкций плотины Шершневского водохранилища, котлован и сооружение самой железобетонной и земляной плотины, а так же насосной станции вместе с турбинами для электростанции – начались весной 1961 года. Котлован начали заполнять водой в 1965 году, а закончили в 1969, были перенесены селения, линии связи, электропередач, под воду ушло около 300 гектаров лесов, 960 гектаров пашни и 2000 гектаров сенокоса.

С вводом в работу плотины Шершневского водохранилща был запущен гидрогенератор мощностью около 800 кВт, проектный расход воды, который составлял 10м^3/с, при таком токе воды водохранилище опустело бы за пару недель, из-за этого от запуска Шершневской гидроэлектростанции отказались и сейчас она полностью бездействует.

Средний многолетний приток Шершневского водохранилища составляет 124 млн. м^3, а площадь водосбора в створе плотины составляет – 2 550 км^2, объем притока в створе Шершневского водохранилища определяется расходами воды из Аргазинского водохранилища.

В настоящее время большая часть воды из р. Миасс проходит через трубопровод и только 25% протекает по естественному руслу.

Береговая линяя имеет плавные очертания, на юге и западе имеются заводи и берега обрывисты, а вдоль восточного берега Шершневское водохранилище слабо изрезано. Дно Шершневского водохранилища – это смесь песка, ила, затопленных черноземных, луговых почв.

Береговая зона Шершневского водохранилища занимает значительные территории. Левый берег занимают земли сельскохозяйственного значения Сосновского района, сады, лесные массивы, частично используемые и заболоченные территории вдоль береговой линии. Южнее плотины идет освоение земель под жилую застройку. Правый берег занимают земли, занятые в основном жилой застройкой, поселками Сосновка, Бутаки, Смолино с крайне низким уровнем благоустройства, отсутствием инфраструктурных сетей. Расположены промышленные и коммунальные объекты: ЮУЖД, птицефабрика, газопровод, нефтепродуктопровод, линии электропередач, лесной массив Городского бора.

Территория водосбора реки Миасс до плотины от гидроузла относится к лесостепной зоне, залесенность территории – 32%, с распространением лиственных лесов, в которых преобладают березы

Качество воды в Шершнёвском водохранилище во многом зависит от объёма рабочих попусков и достаточности запасов воды в Аргазинском водохранилище. Негативную роль играет техногенная нагрузка, которую испытывает р. Миасс на вышерасположенном участке. Оказывают влияние

сброс сточных вод очистных сооружений пос. Полетаево–1, поверхностный сток с прилегающих территорий, нарушения режима хозяйственной деятельности в водоохранной зоне (отсутствие благоустройства прилегающей жилой застройки, образование несанкционированных свалок и т.д). Обнаружены 15 локальных несанкционированных мест сбросов стоков различного происхождения. Вокруг водохранилища на расстоянии 50–200 м проложена местами асфальтированная, но в основном грунтовая дорога. В 500 м от уреза воды находятся кладбища.

Качество воды Шершнёвского водохранилища меняется от «загрязнённая» до «очень загрязнённая». Основные загрязнители – органические соединения и тяжёлые металлы. В отдельные периоды в водохранилище отмечается бурный рост сине-зелёных водорослей и связанное с ним ухудшение качества воды. Цветность воды водохранилища достигает 37–53° в периоды цветения и 100–120° в паводковый период.

Водоем эвтрофный – показателем, которого является массовое развитие фитопланктона, происходящее в летний период. За период многолетнего мониторинга отмечается повышение органики в воде водохранилища. Водоем характеризуется как мезтрофно-эвтрофный.

В рамках мониторинга по целевой программе «чистая вода» в Шершневском водохранилище, целью которой является обеспечение населения питьевой водой, соответствующей требованиям безопасности и безвредности, установленным в технических регламентах и нормах было неоднократно зафиксировано превышение предельно допустимых концентраций меди в 1,2-1,6 раз, а цинка в диапазоне от 1,7 до 2,8 раз, марганца в 4,8 – 5,5 раза. А минерализация изменяется в течении года от 290 до 340 мг/л.

В Шершневском водохранилище, в условиях антропогенного воздействия и эвтрофирования, увеличивается видовое богатство сине-зеленых водорослей и в настоящее время зарегистрировано около 630 видов водорослей.

Исходя из многолетних наблюдений и изучения основных групп животного населения дна исследуемого водохранилища, можно сделать вывод о повышении органического загрязнения водохранилища

В Шершнёвском водохранилище обитают карп, толстолобик, карась, линь, лещ, чебак, сиг, щука, судак, налим, окунь, ёрш.

Сохранение в дальнейшем Шершнёвского водохранилища как источника питьевого водоснабжения предполагает следующие мероприятия:

1.строительство сооружений для регулирования и очистки поверхностного стока;

2.облесение водоохранной зоны;

3.очистка дна водохранилища;

4.разработка и внедрение системы постоянного мониторинга состояния качества воды;

5.создание системы контроля на территории водоохранной зоны за использованием водохранилища и ведением хозяйственной деятельности.

6.снижение антропогенного воздействия от промышленных предприятий

Качество воды Шершневского водохранилища по расчетам удельного комбинаторного индекса загрязнённости воды соответствовует 3 классу, разрядам 3а «загрязненная», 3б «очень загрязненная»; В соответствии с основным назначением водопользования Шершневского водохранилища как источника хозяйственно-питьевого водоснабжения, качество его воды оценивалось по УКИЗВ с учётом хозяйственно-питьевых ПДК. В этом случае вода отвечает 3-му классу, разряду 3а «загрязненная».

На прибрежной территории водохранилища расположены развивающиеся населенные пункты – Полетаево, Бутаки, Смолино, Сосновка, Западный, Шершни, а также 8 садовых кооперативов, несколько пляжей и кладбище. Город Челябинск примыкает к водохранилищу, охватывая его плотинную часть. Водоохранная зона, в свою очередь, так же застраивается

Шершнёвское водохранилище предназначено для водоснабжения населения и хозяйствующих объектов г. Челябинска. Формирование качества воды водоема происходит за счет вод, которые несет р. Миасс, а также питающих вод объектов водосборной территории непосредственно

Шершневского водохранилища, куда входят река Биргильда с двумя притоками – Бишбайтал и Бикайзак, а также самостоятельный приток р. Серозак, впадающий в водохранилище.

Влияние атмосферных осадков и склоновых вод незначительно. Подземное питание изменяет химический состав воды в подледный период, повышая минерализацию и концентрацию отдельных ионов. Засоленность почво-грунтов области влияет на гидрохимический режим в первые годы заполнения водоемов (Верхнеуральское, Троицкое). Естественные факторы при зарегулировании рек химический состав изменяют в незначительной степени, но определяют интенсивность гидробиологических процессов.

Факторы формирующие состояние искусственных водоемов – это почва и грунт, во время заполнения водой водохранилища происходят процессы выщелачивания веществ, находящихся в почве, а так же падение концентрации растворенного кислорода в природном горизонте, что снижает интенсивность самоочищения, из-за отсутствия анаэробных процессов, а в воде накапливаются продукты распада и перераспределяются биогенные вещества.

В последнее время наблюдается ухудшение качества воды в водоисточнике. Это приводит к сбою в работе очистных сооружений водопровода, осложняет технологический процесс очистки воды до питьевого качества. На ряду с такими факторами загрязнения водохранилища, как рост водной растительности, в том числе наиболее токсичных сине-зеленых водорослей наблюдается рост загрязняющих веществ от техногенной нагрузки на прибрежную территорию водохранилища. Отсутствие инженерных сетей в населенных пунктах, расположенных вблизи Шершневского водохранилища приводит к накоплению азота и фосфора в воде и донных отложениях. Отсутствие берегоукрепительных сооружений способствует смыву почвы в водохранилище.

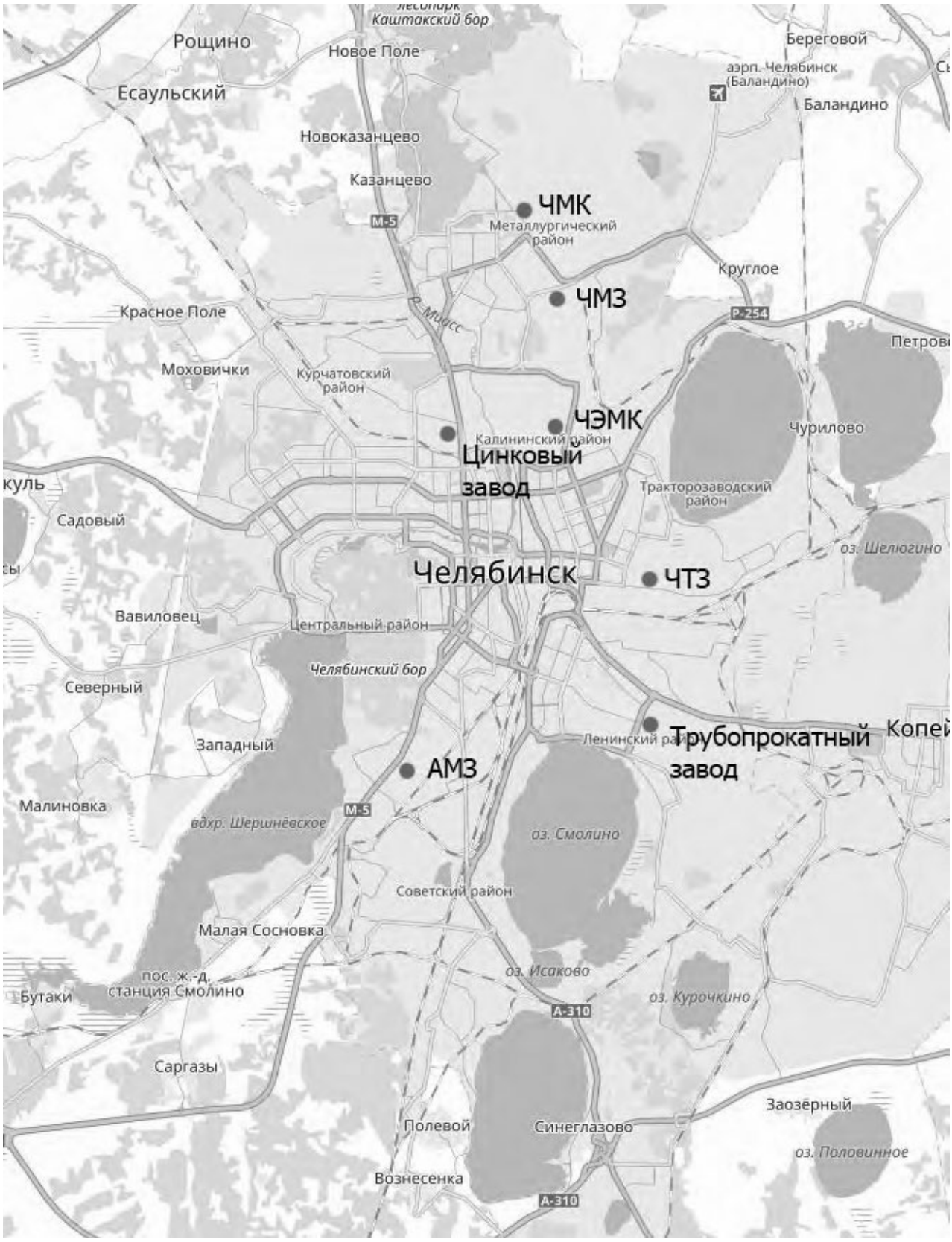


Рисунок 1 – Расположение крупных промышленных предприятий г. Челябинска

Челябинск – один из крупнейших промышленных центров России, занимает лидирующее место по объему промышленного производства. В структуре валового муниципального продукта доля промышленности составляет около 40%. Основные производства – это металлургия,

производство готовых изделий из металла, что составляет 60% от объема всей выпускаемой продукции. Машиностроение в промышленном производстве составляет около 13 %.

Повторяемость направлений ветра. Город Челябинск

Таблица 1 – Повторяемость направлений ветра в Январе

Январь, %							
С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ
7	3	2	7	20	38	10	13

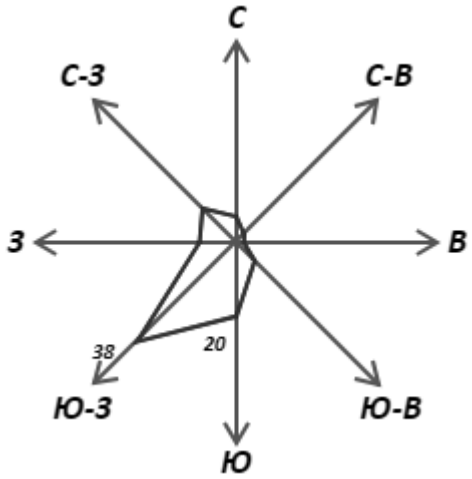


Рисунок 2 – Роза ветров города Челябинск в Январе

Таблица 2 – Повторяемость направлений ветра в Июле

Июль, %							
С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ
20	12	7	5	7	12	12	25

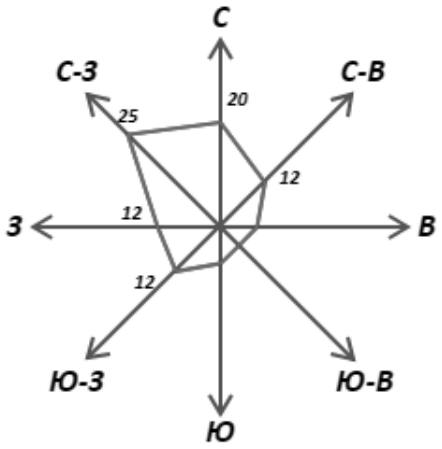


Рисунок 3 – Роза ветров города Челябинск в Июль

В Январе наблюдается, сильно выраженная повторяемость юго-западных ветров, а именно 38%, а в июле северо-западных – 25%, что с одной стороны должно защищать Шернешвское водохранилище от атмосферного воздействия крупных промышленных предприятий г. Челябинска в т.ч Цинкового завода.

1.1 Гигиеническое значение почвы

В почве беспрерывно протекают сложные процессы разрушения и синтеза, как органических веществ, так и неорганических соединений, происходит отмирание патогенных бактерий, вирус. Почва влияет на характер растительности планировку города, застройку населенных мест, благоустройство и соответственно эксплуатацию. В условиях сельскохозяйственного производства в почву вносят минеральные удобрения, вещества, стимулирующие рост растений. В почву попадают тяжелые металлы, нефтепродукты с выбросами промышленных предприятий и выбросами автотранспорта, а также поверхностно активные вещества – эти вещества в дальнейшем мигрируют в подземные и поверхностные водоемы, которые, свою очередь, являются источниками водоснабжения – оттуда в питьевую воду, растения и атмосферный воздух. Из этого можно сделать вывод, что почва оказывает колоссальное влияние на здоровье населения.

Почва главное звено миграции веществ, в эти процессы включаются вещества не только естественного, но и антропогенного происхождения. Миграция может осуществляться цепочкой: 1) почва – растение – почва 2) почва – вода – почва 3) почва – воздух – почва. Миграции могут осуществляться так же и длинными цепочками: 1) почва – растение – животное – почва 2) почва – вода – растение – почва 3) почва – вода – растение – животное – почва 4) почва – воздух – вода – растение – почва. Изучая миграционные цепочки понятно, что они могут быть чрезвычайно сложными, а в них тем самым может накапливаться и концентрироваться химические вещества в том числе и тяжелые металлы

Рост научно-технического прогресса приводит к тому, что поверхностный слой почв на глубину 0-5, 5-10, 10-20, 20-40 загрязняется тяжелыми металлами: цинк, теллур, медь, селен, свинец, хром, ртуть, мышьяк, кадмий, никель, железо, ванадий, висмут, кобальт. Поэтому в радиусе промышленных предприятий первого класса опасности создается зона санитарной охраны в радиусе одного километра, наибольшие загрязнения можно отследить на расстоянии в два километра, а дальше на расстоянии пяти километров значения уменьшаются. За пределами 30 км от промышленных предприятий значения тяжелых металлов, чаще всего, не превышают фонового значения

Накопленные тяжелые металлы в почве превышающие предельно допустимые концентрации, приводят к возникновению токсических свойств, изменению химического состава, процессы самоочищения затрудняются, плодородие снижается, образуются техногенные циклы миграции 1) атмосфера – почва – растения, почва – вода. Прогрессируют загрязняющие процессы, имеется корреляционная связь между концентрацией тяжелых металлов в различных биологических объектах и окружающей среды

Промышленные предприятия выбрасывают в атмосферу химические вещества, концентрация, состав и количество которых зависят и технологических процессов. Предприятия теплоэнергетики выбрасывают в атмосферу: сажу, золу, диоксид серы, такие соединения как мышьяк, фтор. Предприятия черной металлургии загрязняют воздух такими веществами как: оксиды железа, марганца, рудничной пылью. Цветная металлургия загрязняет – цинком, кадмием, медью, мышьяком, ртутью. Химическая промышленность загрязняет атмосферу ароматическими углеводородами, кислотами, фенолами, эфирами. Происходят процессы самоочищения за счет седиментации, то есть выпадением за счет силы тяжести, вымывание атмосферными осадками, указанные химические вещества попадают сначала на верхние слои почвы, а затем начинаются сложные, описание выше, процессы миграции из почвы. Они могут поступать в открытые водоемы, мигрировать вглубь почвы, загрязняя тем самым весь слой почвы и грунта, так же есть вероятность попадания тяжелых металлов и указанных веществ в грунтовые и другие

подземные воды. Из почвы металлы попадают в растения. С почвенной пылью тяжёлые металлы могут мигрировать в атмосферный воздух. Если верить открытым мировым данным в почву из атмосферы попадает ежегодно около трех миллионов тон диоксида серы, около трех миллионов оксида азота, около восьми тон углерода, органических веществ около 2 миллионов тон, семь тысяч тон цинка, семь тысяч тон свинца.

2 МЕТОДИКА ОТБОРА И ПОДГОТОВКИ ПРОБ ПОЧВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Надлежащее и правильное осуществление отбора проб в районах воздействия различных источников загрязнения в том числе антропогенных, обеспечит достоверные результаты анализа, на основе которых даются рекомендации для эффективного восстановления почвы. Для этого созданы единые требования к отбору проб почвы и грунта в которые включены: порядок отбора, определение границ загрязнения, пробный площадок, а так же их количества, глубины и вида проб, их обращения и упаковку с транспортированием и хранением, и требования к анализу проб.

Отбор проб почвы производится в соответствии с ГОСТ 174.3.01-83. «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

Отбор проб проводят для контроля загрязнения почв и оценки качественного состояния почв, естественного и нарушенного сложения.

Согласно ГОСТу «охрана природы» для мониторинга загрязнений тяжелыми металлами отбор проб должен проводится не менее одного раза в три года.

На исследуемой территории сначала проводят выезды для обследования, на основании которых заполняют паспорт участка в соответствии с рекомендацией нормативных документов, в паспорте указывается: порядковый номер, адрес участка с привязкой к загрязняемому объекту, размер участка, название почв, рельеф, растительный покров, характеристика источника загрязнений (характер производства, используемое сырье, мощность производства, объем газопылевых выбросов, жидких и твердых отходов, удаление от жилых зданий, игровых площадок, мест водозабора). При контроле загрязнений с привязкой к промышленному предприятию пробные площадки намечаются вдоль вектора розы ветров.

Когда рельеф местности неоднородный пробные площадки должны располагаться по элементам рельефа. Описание пробной площадки должно включать в себя: номер участка, номер пробной площади, адрес пробной

площадки, рельеф, название почвы с указанием механического состава, растительный покров, характерные особенности почвы, наличие грунтовых вод, характер использования, наличие включений антропогенного воздействия.

Для контроля санитарного состояния почвы в зоне, влияния промышленного источника загрязнения пробные площадки закладывают на площади, равной трех кратной величине санитарно-защитной зоны.

Для контроля санитарного состояния почв на территории расположения (выгребов, мусорных ящиков и др.) объектов - занимающих небольшие площади, размер пробной площадки должен быть не более 5х5 м.

2.1 Отбор проб почвы

Пробы отбирают на площадке по диагонали, так чтобы отобранная часть почвы соответствовала генетическому горизонту – методом конверта. Количество проб при мощности среза более 40 см, должно быть не мене двух, сами пробы отбирают из прикопок шпателем или буром для почвы. Объединённую пробу получают, смешивая не менее пяти точечных проб с одной площадки, при этом масса объединённой пробы должна быть не менее одного килограмма.

Пробы отбираются послойно массой по 200 г, когда отбираются пробы почв с поверхностно распределяющимися веществами – нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы. Отбор осуществляется с глубины 0-5, 5-20 см.

Для контроля загрязнения легко мигрирующими веществами точечные пробы отбирают по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля.

При составлении объединенной пробы и отборе точечных проб, нужно не допустить их вторичного загрязнения

Точечные пробы почвы, предназначенные для определения тяжелых металлов, отбирают инструментом, не содержащим металлов. Перед отбором точечных проб стенку прикопки или поверхность крена следует зачистить ножом из полиэтилена или полистирола или пластмассовым шпателем.

Пробы, отобранные для определения летучих веществ, сразу помещают во флаконы или стеклянные банки, пробы, предназначенные для пестицидов, не рекомендуется собирают в полиэтилен или пластик

Все пробы должны быть зарегистрированы, пронумерованы, каждая проба должна быть со своим сопроводительным талоном, в котором должны содержаться: номер разреза, адрес, рельеф, положение, растительный покров, название почвы, горизонт и его мощность в сантиметрах, глубина образцов с детальным описанием разреза

В процессе транспортировки и хранения почвенных проб должны быть приняты меры по предупреждению возможности их вторичного загрязнения.

Пробы почвы для химического анализа высушивают до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухие пробы хранят в стеклянной таре.

Пробы почвы, предназначенные для определения летучих и химически нестойких веществ, доставляют в лабораторию и сразу анализируют.

При необходимости хранения проб почвы более месяца применяют консервирующие средства: почву пересыпают в кристаллизатор, заливают раствором формалина с массовой долей 3 %, приготовленным на изотоническом растворе натрия хлористого с массовой долей 0,85 % или раствором соляной кислоты с массовой долей 3 %, а затем ставят в холодильник.

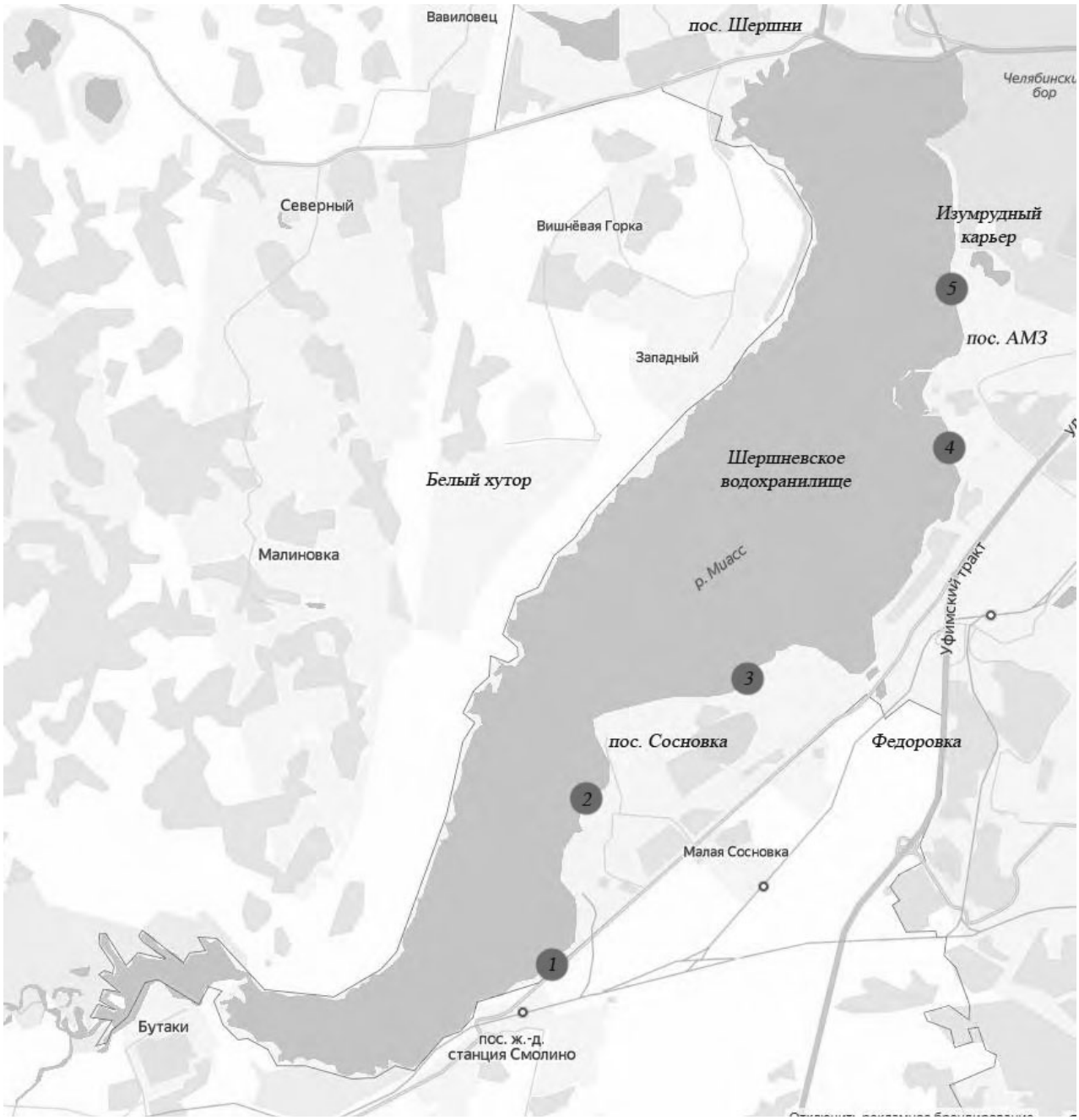


Рисунок 4 – Точки отбора проб почвы

Точки отбора проб почвы выбирались таким образом чтобы была возможно проследить зависимость количества загрязнений и расстоянием до крупных промышленных предприятий. Точка один расположена в непосредственной близости с Уфимским трактом и на расстоянии в 300м от поселка Смолино, линейное расстояние до цинкового завода около 20 км. Ландшафт ровный – не имеет перепадов, растительность отсутствует. Глубина отбора проб 30 см. Точка два расположена в 1 км. от первой точки, 1,5 км. от Сосновского кладбища, в 1,2 км. от водозаборных сооружений, в 2,5 км. от поселения Таловка. Рельеф местности имеет перепады высот, глубина отбора

проб 35 см. Точка три расположена за водозаборными сооружениями на расстоянии в 2 км. и на расстоянии в 2,6 км. от предыдущей точки, сосновское кладбище находится на расстоянии в 0,6 км и в 1 км до Уфимского тракта. Точка четыре находится на расстоянии в 3,5 км от предыдущей, рядом находятся: Уфимский тракт – 1 км., садовый кооператив – 0,2 км. Глубина отбора проб 35 см. Точка пять находится непосредственно в Шершневском бору в 0,5 км от изумрудного карьера. В исследуемой почве растет зеленая трава, ландшафт ровный, глубина отбора проб почвы 30 см.

2.2 Подготовка к анализу

Для определения химических веществ пробу почвы в лаборатории рассыпают на бумаге или кальке и разминают пестиком крупные комки. Затем выбирают включения - корни растений, насекомых, камни, стекло, уголь, кости животных а также новообразования - друзы гипса, известковые журавчики. Почву растирают в ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Отобранные новообразования анализируют отдельно, подготавливая их к анализу также, как пробу почвы.

Для определения валового содержания минеральных компонентов из просеянной пробы отбирают представительную пробу массой не более 20 г и растирают ее в ступке из агата, яшмы или плавленого корунда до пудрообразного состояния.

Рисунок 5 – Растертая и просеяна почва через сито диаметром 1 мм без включений

3 МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНКА, КАДМИЯ, МЕДИ, СВИНЦА

Измерения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, в почвах, промышленных и бытовых отходах выполняют после предварительного извлечения определяемых элементов из анализируемых объектов путем приготовления их вытяжек.

Способ получения вытяжек отобранных проб будет зависеть от вида исследуемого вида тяжелых металлов, а именно: валовое содержание, подвижные формы тяжелых металлов или кислоторастворимые.

Валовое (общее) содержание меди, цинка, кадмия и свинца свидетельствует о запасе этих элементов в городских почвах, который, может быть, как природного, так и техногенного происхождения. Точное определение валового содержания ТМ чрезвычайно трудоемко, требует полного разложения алюмосиликатов, удерживающих значительную часть этих элементов, путем сплавления пробы или разложения кислотами. Валовое содержание металлов обеспечивает первичную оценку состояния городской почвы с учетом регионального фонового уровня этих элементов.

Подвижные формы тяжелых металлов – вещества почвенного раствора; соединения входящие в состав твердых фаз почвы, находящиеся в состоянии динамического равновесия с химическими элементами почвенного раствора. Эти соединения могут растворяться корневыми экссудатами с pH 4,8 и поглощаться растениями в связи, с чем представляют угрозу избыточного накопления в продукции растениеводства.

В данной работе использовалась методика определения общего – валового содержания меди, цинка, кадмия и свинца, что даст первичную оценку состояния почв водоохранной зоны Шершневского водохранилища.

Параметры приготовления вытяжек и их подготовки к анализу при определении различных форм элементов обобщены в Таблице № 3..

Таблица 3 – Параметры приготовления вытяжки и ее подготовки к анализу

Опр.форма	Элементы	Вытяжка	Масса навески пробы,г	V вытяжки	Объем вытяжки для минерализации, $см^3$	Объем минерализата вытяжки, $см^3$	V Аликвоты
Валовое содержание	Zn/Cd/Pb/C	$HNO_3$50%+ H_2O_2	5	50	1,0	10	02,-0,5
	Mn				Минерализация не проводится		0,02-0,05
Кислоторастворимые формы	Zn/Cd/Pb/C	$HNO_3$1м	5	50	1,0	10	0,5-1,0
	Mn				Минерализация не проводится		
Подвижные формы	Zn/Cd/Pb/C	Ацетатно-аммонийный буфер	5	50	2,0	2,0	0,2-0,4
	Mn				Минерализация не проводится		0,02-0,05
Водорастворимые формы	Zn/Cd/Pb/C	H_2O – бидист.	5	25	Минерализация не проводится		0,5-1,0
	Mn						
Валовое содержание	As	HNO_3+H_2SO_4	2	50	1	4	0,2
Валовое содержание	Hg	HNO_3+H_2SO_4+$HClO_4$	1	25	2	5	0,5 - 1

Определение концентраций элементов в вытяжках проводят методом инверсионной вольтамперометрии.

Элементы накомпленые на поверхности рабочего электрода из анализируемого раствора, растворяются электро-химически при определенном потенциале, характерном для каждого элемента, в этом заключается суть инверсионной вольтамперметрии.

Полученный максимальный ток элемента линейно зависит от концентрации определяемых тяжелых металлов.

Процесс электро-накопления на рабочем электроде проходит при определенном потенциале электролиза в течении времени, которое можно регулировать в зависимости от определяемого элемента. Процесс растворения элементов с поверхности электрода и регистрация пиков на вольтамперограмме проводится при меняющемся потенциале.

Электрохимические параметры измерений представлены в Таблице №. Химические помехи, влияющие на результаты анализа, устраняют в процессе минерализации вытяжек

Таблица 4 – Электро-химические параметры проведения измерений для исследуемых элементов

Наименование элементов	Zn/Cd/Pb/Cu
Индикаторный электрод	Ртутный пленочный
Фоновый электролит	HCOOH
Потенциал электро-накопления, В	-1,3
Время накопления при проверки работы	30
Время накопления при анализе	5-60
Потенциал начала развертки, В	-1,2
Потенциал конца развертки	0,15
Скорость изменения потенциала	80
Потенциал пика	Zn: -0,9 Cd: -0,6 Pb: -0,4

	Cu: -0,1
Количество электродов	Трех-электродная
Отмывка электрода	0,05В
Подготовка электрода	I=2,5мА; t=240 с

Таблица 5 – Погрешность измерений

Элемент	Диапазон	Показатель повторяемости	Показатель воспроизводимости	Показатель правильности	Показатель точности
Цинк	1-100	12%	15%	6%	30%
Кадмий	0,1-20	12%	15%	6%	30%
Свинец	0,5-60	12%	15%	6%	30%
Медь	1,0-100	12%	15%	6%	30%

Из таблицы 5 видно, что показатель точности равен тридцати процентам, показатель воспроизводимости равен пятнадцати процентам, а повторяемости двенадцати в искомом диапазоне при соблюдении методики, которая аттестована в соответствии с законодательством и ГОСТ, по результатам метрологической экспертизы.

3.1 Подготовка лабораторной посуды

Стеклянная посуда, а также сменные наконечники дозаторов промывают раствором соды, затем бидистилированной водой, протирая их фильтром с содой, ополаскивают бидистилированной водой. После чего идет обработка концентрированной серной кислотой приблизительно 5 капель, затем нагревают при температуре 350°С на плитке до того, как испарится вся внесенная кислота. Затем прокаливают в печи при температуре 600°С в течении 20-30 минут, затем снова ополаскивают бидистилированной водой. Такую обработку кварцевых стаканчиков необходимо проводить не реже одного раза в месяц

Рисунок 6 – Приготовленные к работе кварцевые стаканчики

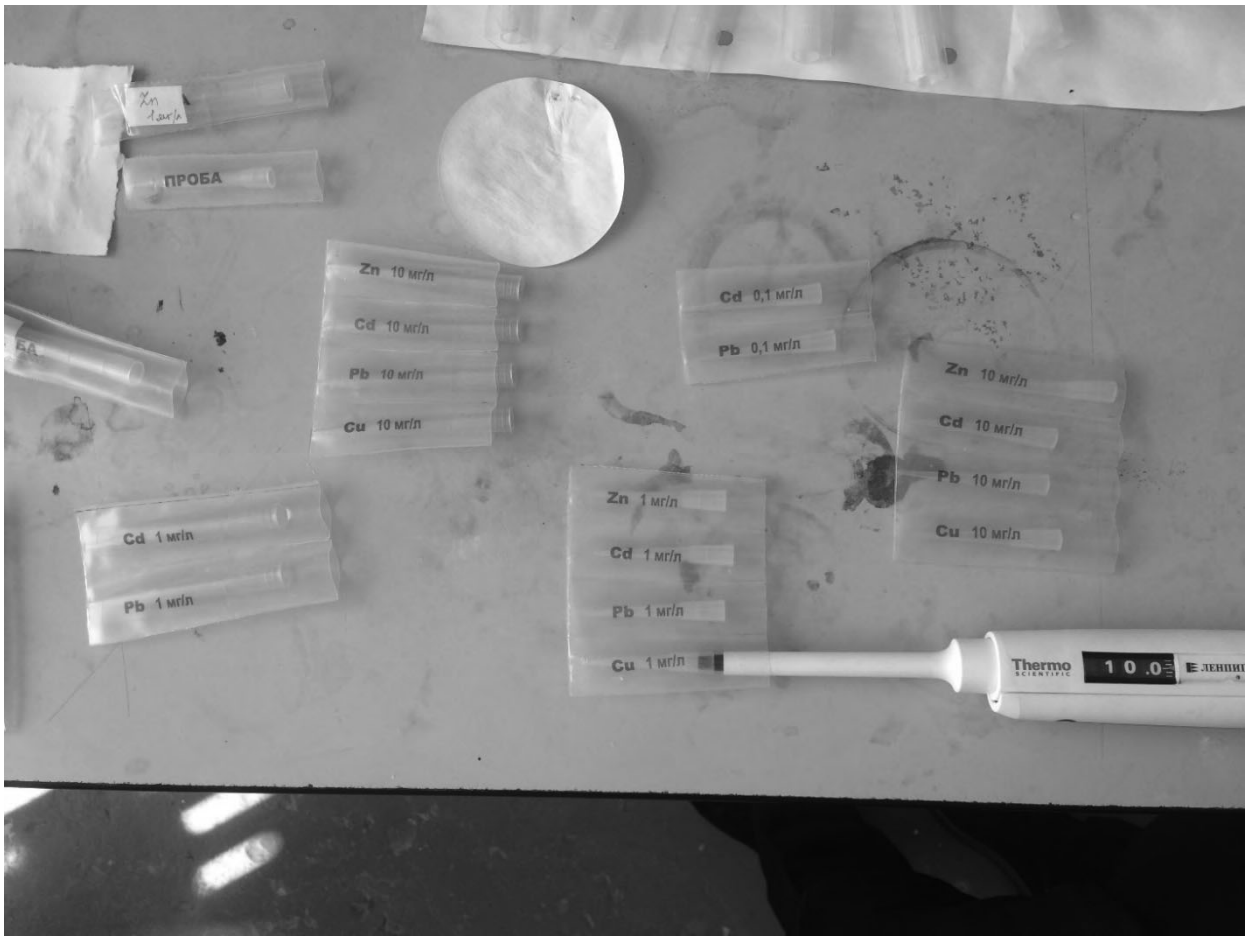


Рисунок 7 – Приготовленные согласно методике наконечники дозатора

3.2 Подготовка растворов

Основные растворы, содержащие 100,0 мг/дм^3 цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, ртути. Готовят из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями элементов 1,0 мг/см^3, в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вводят по 5,0 см^3 стандартного образца состава ионов цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, ртути и доводят объемы растворов до меток бидистиллированной водой.

Рисунок 8 – Готовые стандартные образцы

3.3 Приготовление вытяжек

Пять грамм воздушно-сухой пробы, измельченной и пропущенной через сито в один мм, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и заливают 25,0 см3 азотной кислоты концентрацией - 50 %. Осторожно перемешивают, вращательным движением, далее колбу помещают на

электроплитку, доводят до кипения и кипятят на огне 10 минут. Дают раствору остыть до 50 °С.

К пробе добавляют, по каплям, 5,0 $см^3$ концентрированной перекиси водорода, перемешивая вновь помещают на электроплитку, доводят до кипения и кипятят еще 10 минут.

После охлаждения до комнатной температуры вытяжку отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ через складчатый фильтр «белая лента», предварительно промытый азотной кислотой концентрации 1 моль/$дм^3$. Фильтр с осадком помещают в колбу с остатком пробы. Добавляют в колбу 20,0 $см^3$ азотной кислоты концентрации 1 моль/$дм^3$. Помещают колбу на плитку, нагревают и кипятят содержимое еще в течении полу часа.

Рисунок 9 – Процесс подготовки вытяжки

После охлаждения до комнатной температуры жидкость в колбе отфильтровывают в мерную колбу с первым фильтратом. Осадок на фильтре промывают горячей азотной кислотой концентрации 1 моль/дм^3 в ту же колбу с фильтратом. Фильтрат охлаждают и доводят объем фильтрата в мерной колбе до метки бидистиллированной водой.

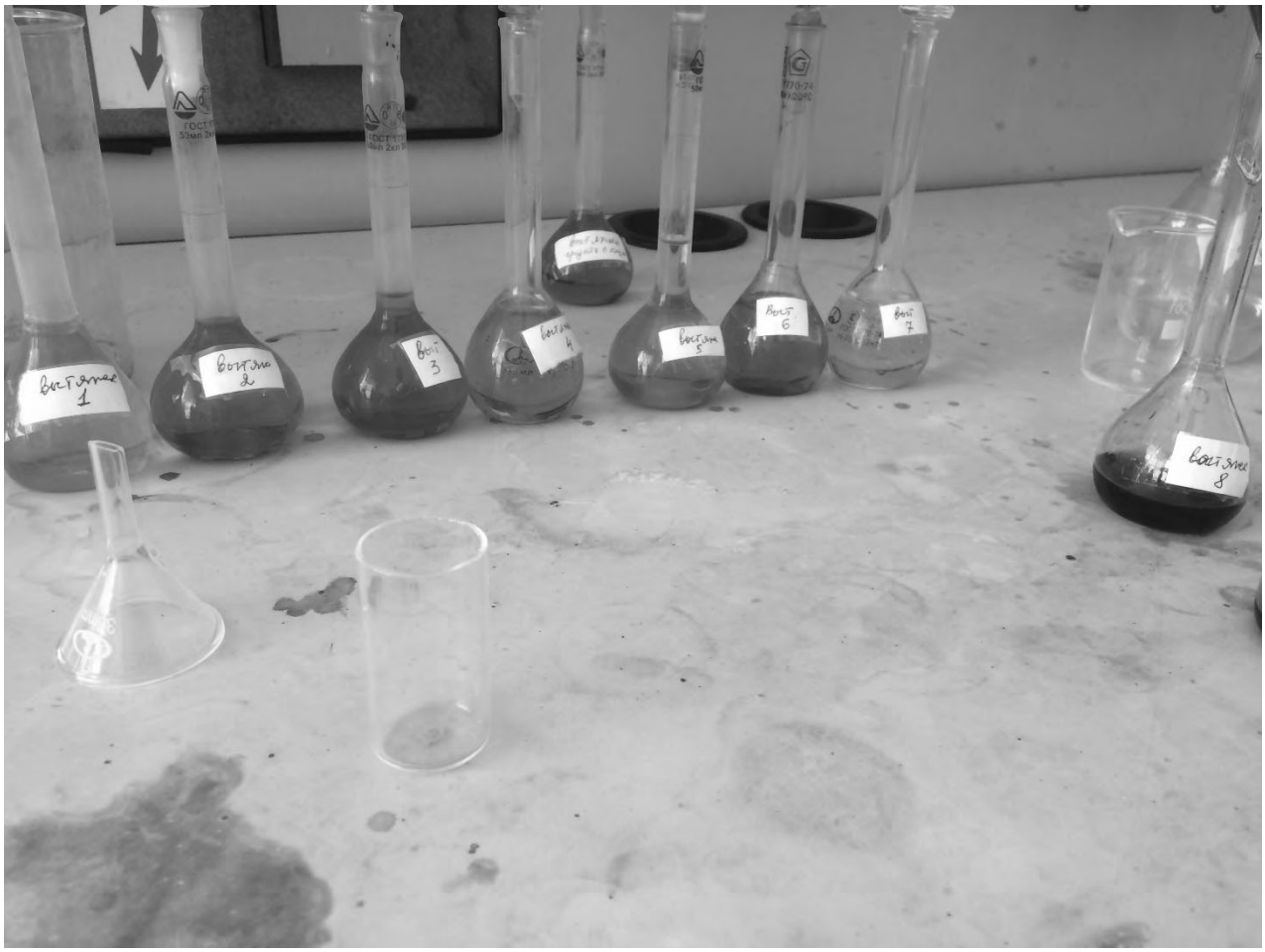


Рисунок 10 – Полученные вытяжки

3.4 Подготовка вытяжек к анализу

Вносят 1,0 $см^3$ вытяжки в кварцевые стаканчики отмытые и проверенные на чистоту, которые выпаривают на электроплитке при температуре около 170°С до сухого остатка, после чего, которые должны быть охлаждены до комнатной температуры.

Так как зола не содержит угольные включения, то выдержка их в муфеле при температуре в 450 °С в течении получаса не нужна.

Рисунок 11 – Подготовка вытяжки к анализу

Перед началом анализом золу растворяют в 0,5 см3 концентрированной муравьиной кислоты и перемешивают стеклянной палочкой. Дают раствору отстояться несколько минут, после добавляют до 10 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивая полученный раствор

Для анализа берут аликвоту подготовленной пробы объемом 0,5 $см^3$ при определении валового содержания

3.5 Контроль чистоты реактивов

Контроль чистоты реактивов проводится для каждой новой партии используемых реактивов или при сомнениях в чистоте реактивов.

Проводят подготовку «холостой пробы» аналогично подготовке пробы анализируемого объекта, включая приготовление вытяжки и ее минерализацию. При этом приливают соответствующие реактивы в тех же количествах и в той же последовательности в пустую, чистую колбу, стакан или стаканчик.

3.6 Подготовка анализатора

Перед началом анализа каждой пробы должна быть проведена отмывка электродов и кварцевых стаканчиков

В кварцевые стаканчики наливают 12 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором и подготовленные хлорсеребрянные электроды устанавливают в анализатор. Предварительно осматривают рабочую поверхность ртутно-пленочных электродов. Серебро должно быть равномерно покрыто пленкой ртути. В противном случае проводят переподготовку электродов

Проводят отмывку ячеек при заданном потенциале в течение нескольких минут. Для этого на приборе ТАналит нажимают кнопку «Отмывка», которая начинает процесс отмывки, далее меняют воду в кварцевых стаканах и повторяют операцию.

Рисунок 12 – Процесс отмывки стаканчиков

После окончания отмывки выливают раствор из стаканчиков

В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором добавляют 0,04 $см^3$ аттестованной смеси Zn, Cd, Pb, Cu концентрации 1 мг/дм3, используюя заранее приготовленную аттестованную смесь, содержащую тяжелые металлы – цинка, кадмия, меди и свинца, время подготовки составляет 30 секунд.

Для дезактивации растворенного кислорода облучение раствора производят в течении 300 секунд одни раз. Далее время подготовки уменьшают в 10 раз до 30 секунд, если при последующих регистрациях в этом же растворе не прошло более 5 минут и в раствор не вносятся другие компоненты.

Далее проводят регистрацию вольтамперограмм исследуемой пробы.

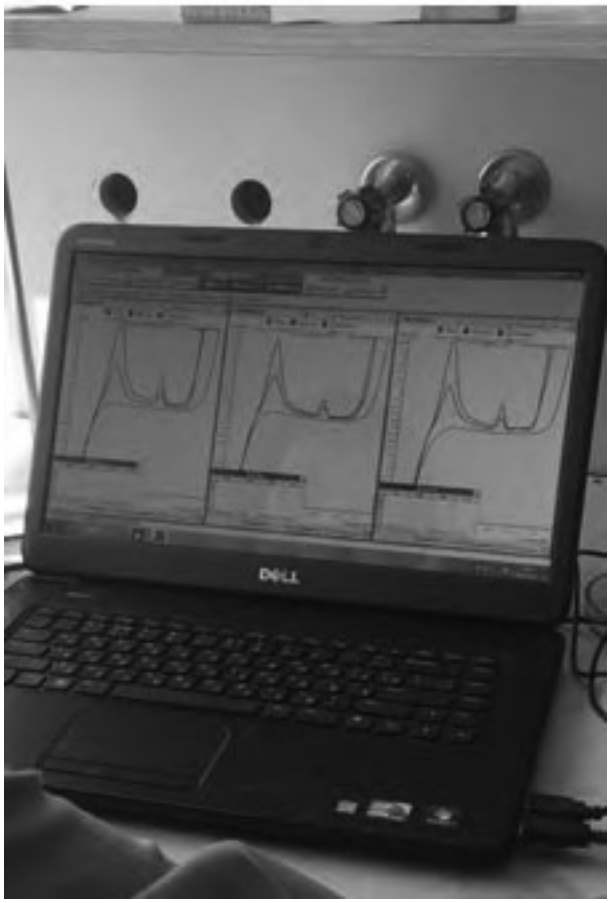


Рисунок 13 – Регистрация вольтамперограмм исследуемой пробы

При регистрации, если есть необходимость, невоспроизводимые вольтамперограммы исключаются, при этом количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух, иначе регистрация вольтамперограмм повторяется

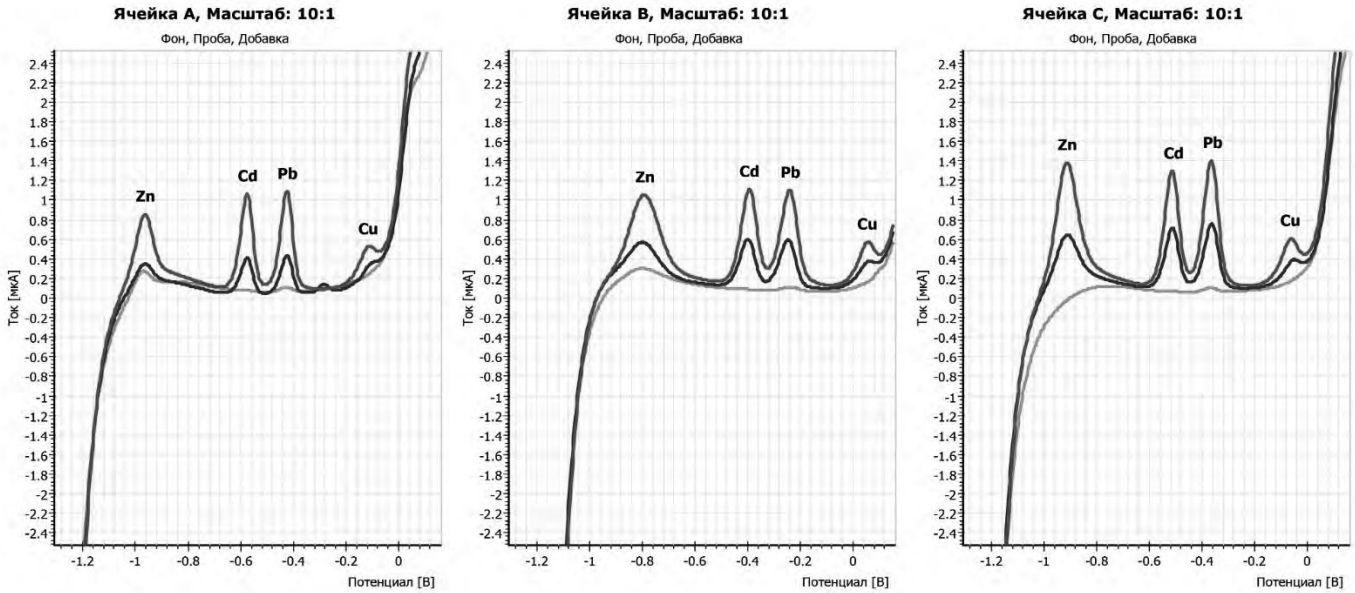
Обрабатывают полученные вольтамперограммы.

Для каждого элемента устанавливают параметры добавки аттестованной смеси концентрацией - единица объемом - 0,04. Вносят в каждую ячейку 0,04 $см^3$ аттестованной смеси исследуемых тяжелых металлов концентрацией единицей $мг/дм^3$ и запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

Рисунок 14 – Добавки в исследуемые пробы

Получают не менее двух воспроизводимых вольтамперограмм и обрабатывают их.

Выполняют команду “Расчет". При наличии на вольтамперограммах фона пиков тяжелых металлов включают “Учет фона". Если полученные значения концентрации каждого элемента входят в допустимый интервал мг/дм^3, то электроды готовы для работы с пробой



Все значения в таблице имеют размерность мг/л

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Zn	✔ 0.000565	✔ 0.0374	✔ 0.0247	0.021
Cd	✔ 0.0239	✔ 0.0405	✔ 0.0434	0.036
Pb	✔ 0.0225	✔ 0.0381	✔ 0.0396	0.033
Cu	✔ 0.0157	✔ 0.0276	✔ 0.0305	0.025

Учёт фона: да

Рисунок 15 – Проверка чистоты оборудования и подготовка анализатора

Значения входят в допустимый интервал, электроды и второстепенное оборудование готовы к работе с отобранными пробами. Так как в отобранных пробах разные концентрации меди, цинка, свинца и кадмия, то результаты для каждого элемента будут проводится отдельно, чтобы получить более достоверный результат исследования

3.6 Анализ подготовленной пробы

Проводят отмывку электрохимических ячеек.

В открытой методике «Определение тяжелых металлов в почве» устанавливают время накопления 60 секунд.

В кварцевые стаканчики наливают 10 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором устанавливают в анализатор и проводят регистрацию 2-3 воспроизводимых вольтамперограмм фона.

После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

Регистрируют первую вольтамперограмму пробы. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

Если пики определяемых элементов, а именно цинка, меди, кадмия и свинца зашкаливают – то процесс регистрации останавливают на этапе «Очистка», либо на этапе «Растворение» и уменьшают время накопленния элементов на электродах в несколько раз, далее проводится повторная регистрация

В случае если пики определяемых элементов не проявляются в масштабе 20:1, или не превышают пиков фоновых значений, процесс регистрации останавливают и вносят дополнительную аликвоту, проводя далее повторную регистрацию вольтамперограмм

Каждая проба облучается 300 секунд один раз. При повторной регистрации вольтамперограмм пробы уменьшают время подготовки уменьшается в 10 раз до 30 секунд. В итоге должно быть зарегистрировано не мене двух воспроизводимых вольтамперограмм исследуемой пробы.

По соотношению высот пика цинка и высот кадмия, свинца и меди принимают решение о совместном или раздельном определении цинка и других элементов:

Если пики всех определяемых элементов полностью вмещаются на экране в масштабе 10:1, то проводят одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu

Если высота пика цинка превышает высоту пика кадмия более чем в 20 раз, или пик кадмия не вмещается экране при заданном масштабе в 10:1, то кадмий и цинк должны определяется отдельно для друг друга

Если пик свинца превышает пик кадмия в масштабе 20:1, то определение кадмия проводится отдельно, уменьшая время необходимое на накопление и затем определяют цинк изменяя параметры измерения.

3.7 Обработка результатов измерений

Массовая концентрация каждого элемента в анализируемой пробе вычисляется автоматически по формуле:

$$x = \frac{I_1 \cdot Cd \cdot Vd}{(I_2 - I_1) \cdot m} \cdot \frac{Vm}{Va}, \text{мг}/\text{кг}, \quad (1)$$

где:

x – содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

Cd – концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

Vd – объем добавки аттестованной смеси элемента, см^3;

I_1 - величина пика элемента в анализируемой пробе, мкА;

Vm - объем минирализата, полученного растворением золы вытяжки в известном объеме растворителя, см^3;

Va – объем аликвоты, взятый для анализа из раствора минерализата вытяжки, см^3;

I_2 – величина пика элемента в пробе с добавкой, мкА

m – масса пробы, г, рассчитанная по формуле:

$$\text{m} = \frac{m_{\text{пробы}}}{V_{\text{выт}}} \cdot V_{\text{в.мин}}, \text{г}, \quad (2)$$

где:

$m_{\text{пробы}}$ – масса пробы, взятой для приготовления вытяжки, г;

$V_{\text{выт}}$ – объем вытяжки, приготовленной из всей взятой массы пробы, см^3;

$V_{\text{в. мин}}$ – объем вытяжки, взятой для минерализации, см^3;

Если при расчете включен параметр учет фона то при вычислении концентраций из высот пиков элементов пробы и добавки вычитаются величины высот пиков заданных элементов в фоне.

В итоге выполнения измерений в трех ячейках анализатора для каждого из определяемых элементов одновременно получают по три результата единичного анализа X_1, X_2 и X_3 в условиях повторяемости. За итоговый, конечный результат принимают среднее значение двух результатов

единичного анализа, расхождение между которыми не должно превышать предел повторяемости, заданный в таблице.

Таблица № 6 – Значения пределов повторяемости

Эл-т	Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости для двух результатов, %	Относительное значение критического диапазона для трех результатов, %	Относительное значение критического диапазона для шести результатов, %
Цинк	1,0-100	33	40	48
Кадмий	0,10-20	33	40	48
Свинец	0,5-60	33	40	48
Медь	1,0-100	33	40	48

Рассчитывают среднее арифметическое двух результатов единичного анализа X_1 И X_2

$$X_б = \frac{X_1+X_2}{2}, мг/кг \quad (3)$$

Абсолютное расхождение между результатами единичного анализа $X_1 - X_2|$ сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости г. Абсолютное значение предела повторяемости г определяют, используя относительное значение предела повторяемости из таблицы 6*:*

$$r = 0{,}01 \cdot (r, \%) \cdot X_б, мг/кг \quad (4)$$

Если абсолютное расхождение между двумя результатами единичного анализа не превышает допускаемого:

$$|X_1 - X_2| \leq r \quad (5)$$

Оба результата будут приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение X , рассчитанное по формуле (3).

В противном случае расчет повторяют, используя третий результат единичного анализа и один (более близкий к нему по значению) результат единичного анализа X_1или X_2.

Если каждое из абсолютных расхождений $|X_1 — X_3|$, $|X_2 - X_1|$, $|X_2 - X_3|$ превышает рассчитанный для их среднего арифметического предел повторяемости, сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа (Xmax-Xmin) с абсолютным значением критического диапазона для трех результатов единичного анализа - Абсолютное значение критического диапазона для трех значений определяют, используя относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа из таблицы № 6

$$r = 0{,}01 \cdot (\mathrm{CR}0{,}95(3), \%) \cdot X\text{т}\,, \text{мг/кг} \qquad (6)$$

где Хт - среднее арифметическое трех результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$X_{\text{т}} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \text{мг/кг} \qquad (7)$$

Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона

$$(\mathrm{Xmax} — \mathrm{X\ min}) < \mathrm{CR0.95}(3)\,, \qquad (8)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение трех результатов единичного анализа

Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа больше значения критического диапазона повторяют анализ пробы. В результате получают еще три результата единичного анализа. При этом целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов единичного анализа.

Сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями из всех шести результатов единичного анализа (Xmax(6)-Xmin(6)) с абсолютным значением критического диапазона для шести результатов единичного анализа.

$r = 0{,}01 \cdot (\mathrm{CR}0{,}95(6), \%) \cdot X\text{м}\,, \text{мг/к г}$

где Хм - среднее арифметическое шести результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$X_т = \frac{X_1+X_2+X_3+X_4+X_5+X_6}{6}, мг/кг \quad (10)$$

Если размах между максимальным и минимальным значениями шести результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона

(X шах(6) — X min(6)) — C R . 0 , 95(6) ,

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение шести результатов единичного анализа Хм рассчитанное по формуле 10.

Если размах между минимальным и максимальным значениями шести результатов единичного анализа больше значения критического диапазона CR0 .95(6), то в качестве окончательного результата принимают медиану шести результатов единичного анализа. Для этого все шесть результатов единичного анализа располагают по возрастанию: X(1), X(2), X(3), X(4), X(5), X(6). Медиану (среднее арифметическое X(3> и X(4)) рассчитывают по формуле:

$$X \quad = \frac{X_3+X_4}{2}, мг/кг \quad (12)$$

И принимают в качестве окончательного результата анализа.

В этом случае рекомендуется провести проверку соблюдения процедуры проведения анализа и проверку работы электродов методом «введено-найдено».

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА, МЕДИ, КАДМИЯ И СВИНЦА В ПОЧВЕ

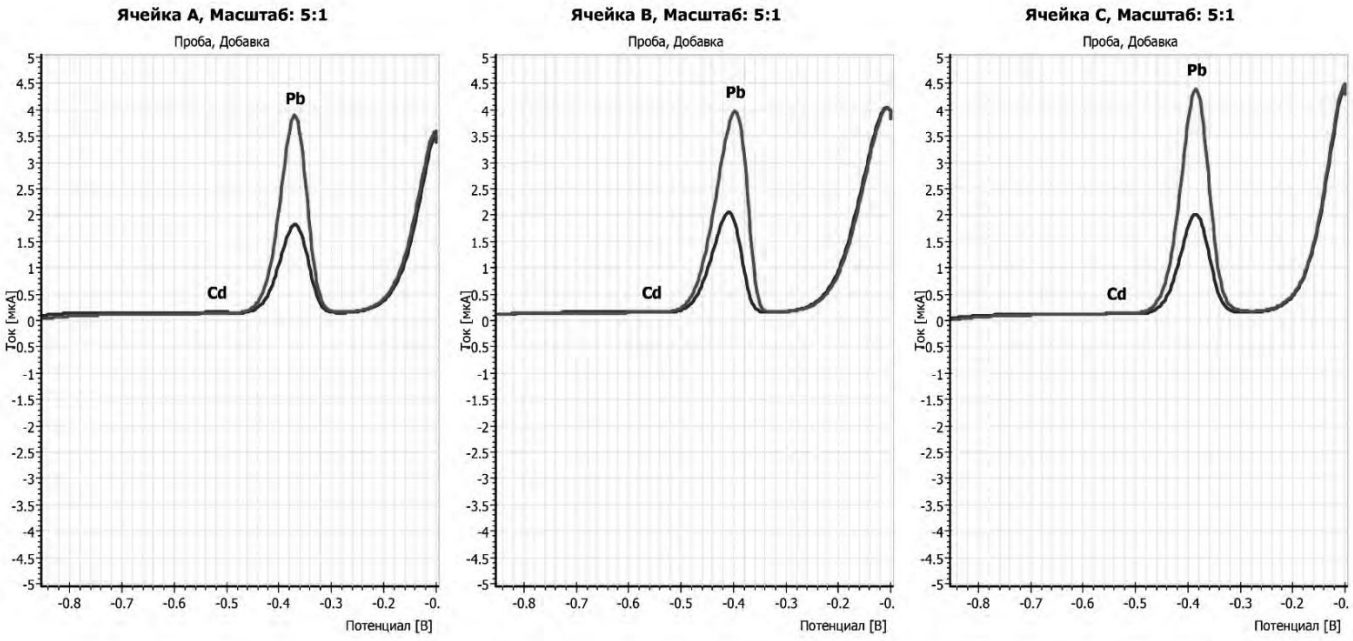
По степени опасности в санитарно-эпидемиологическом отношении почвы населенных мест могут быть разделены на следующие категории по уровню загрязнения: чистая, допустимая, умеренно опасная, опасная и чрезвычайно опасная.

Таблица 8 – Классы опасности тяжелых металлов

Классы опасности	Химически загрязняющее вещество
1	Мышьяк, кадмий, ртуть, свинец, цинк, фтор, 3,4-бенз(а)пирен
2	Бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром
3	Барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций, ацетофенон

Таблица 9 – Полученные результаты исследования

№	Наименование показателя	№ 1, мг/кг	№ 2, мг/кг	№ 3, мг/кг	№ 4, мг/кг	№ 5, мг/кг	ПДК, мг/кг
1	Медь	33	40	19	13	30	3,0
2	Цинк	268	80	25	28	45	23,0
3	Свинец	35	70	14	13	15	32,0



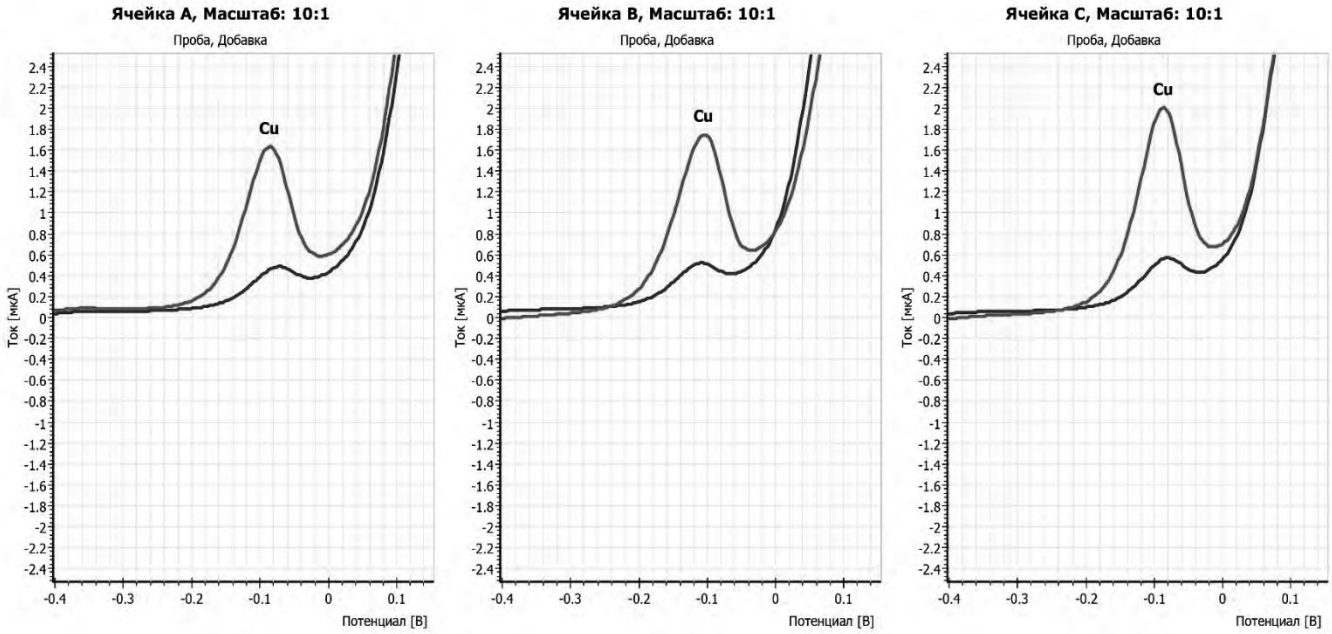
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Cd	✔ 4.93	✔ 9.96	✘ 0.498	7.4
Pb	✔ 32.5	✔ 39.4	✔ 31.9	35

Учёт фона: нет

Рисунок 15 – Определение свинца и кадмия в отобранной пробе № 1

Согласно методике так как пик кадмия не виден на показанном масштабе то его определение необходимо выполнять отдельно от свинца, отдельной программой, которая отсутствует в программном обеспечении. Предельно допустимая концентрация свинца, согласно установленным нормам, 32 мг/кг, а в отобранной пробе концентрация составляет 35 мг/кг, соответственно ПДК превышено почти на 10%. В США среднее содержание этого элемента составляет 20мг/кг, а по мнению В.Е. Дейвиса, верхний предел значения свинца в нормальных почвах– составляет 70мг/кг.



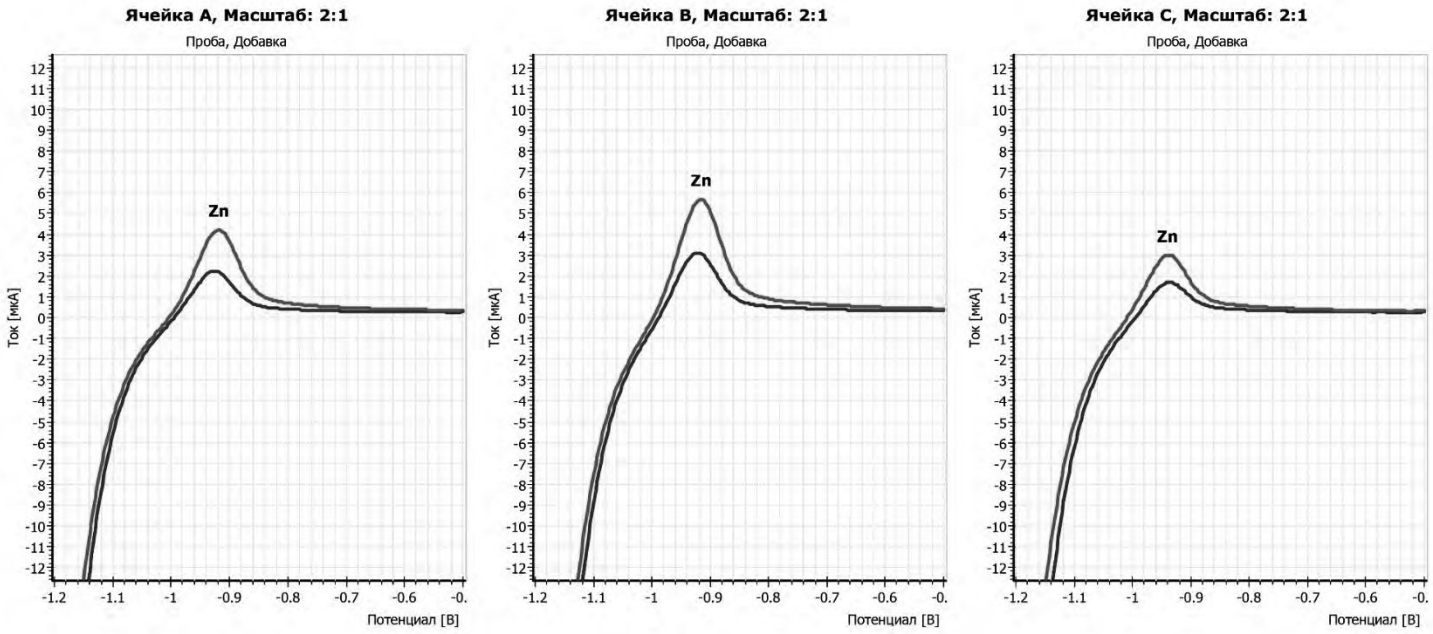
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Cu	✔ 34.4	✔ 32.0	✔ 32.6	33

Учёт фона: нет

Рисунок 16 – Определение меди в п отобранной пробе № 1

Предельно допустимая концентрация меди в почве составляет 3,0 мг/кг, в исследуемой пробе концентрация тяжелого металла 33, что в десять раз чем ПДК. Аккумуляция меди в верхних слоях почвы говорит о высоком антропогенном и техногенном влиянии на почвы.



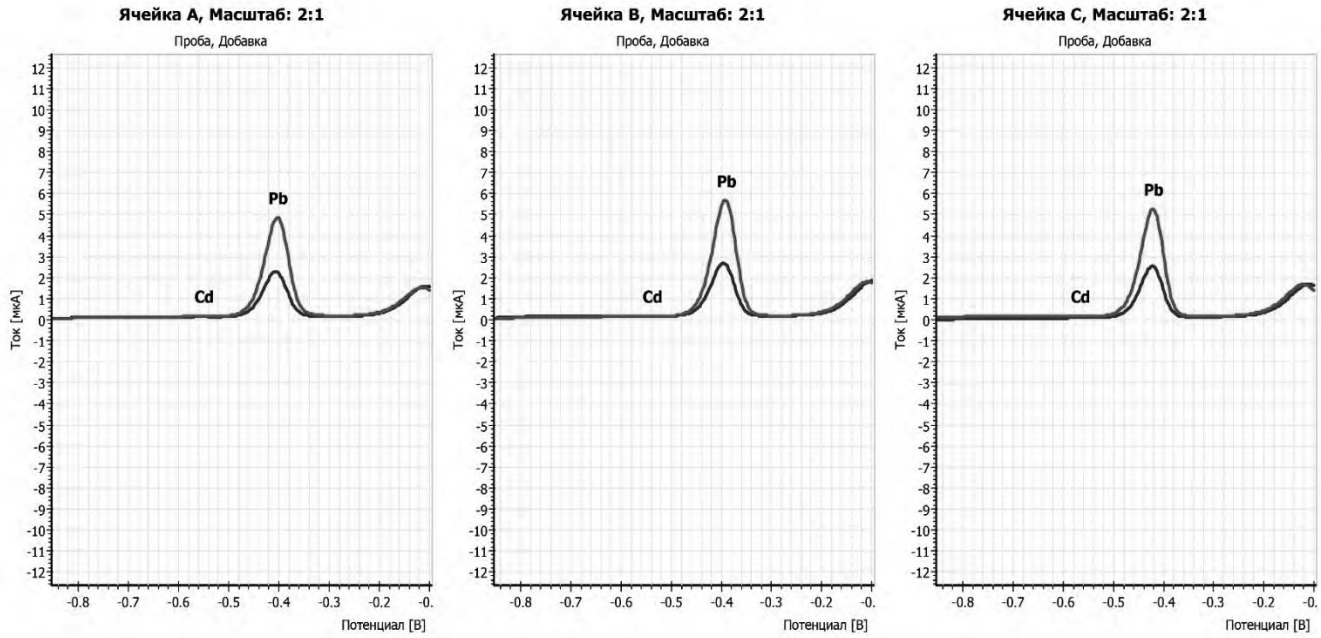
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Zn	✔ 284	✔ 268	✔ 254	268

Учёт фона: нет

Рисунок 17 – Определение цинка в отобранной пробе № 1

Предельно допустимая концентрация цинка, согласно установленным нормам, составляет 23 мг/кг, полученный результат в свою очередь многократно превышает это значение в данной точке, что говорит о высокой степени антропогенного влияния.



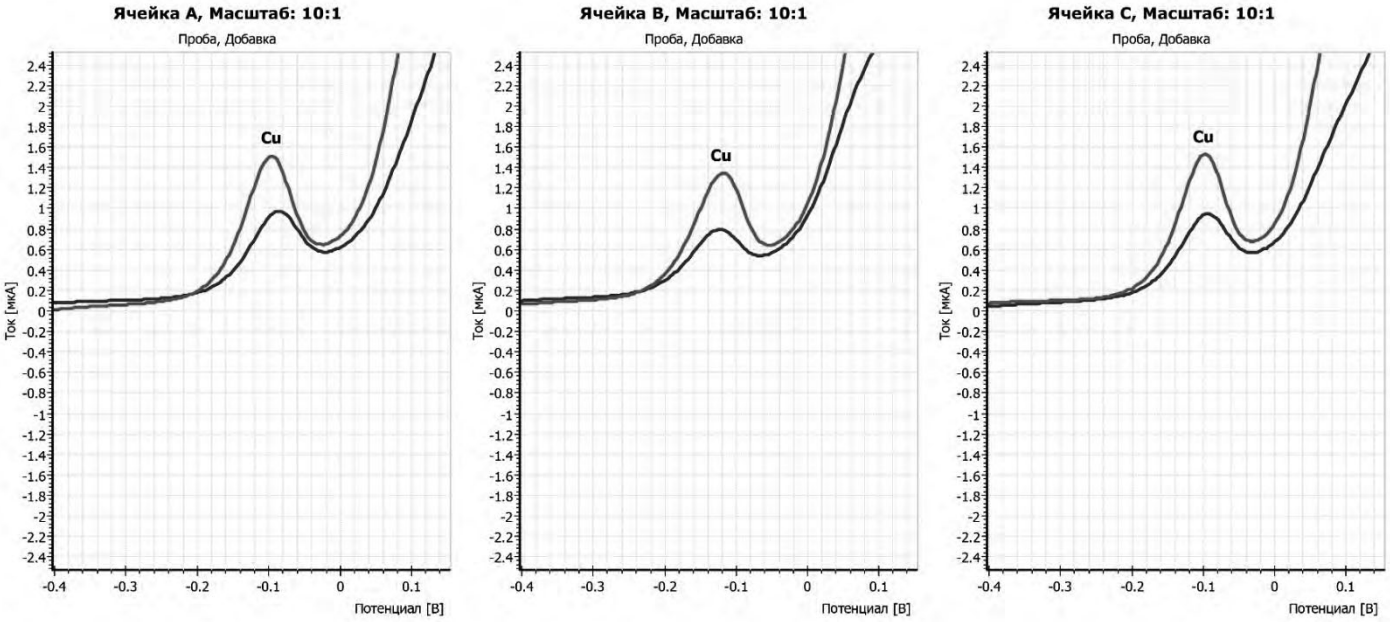
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Cd	✔ 0.239	✔ 0.358	✘ 72.5	0.30
Pb	✔ 68.3	✔ 66.7	✔ 73.6	70

Учёт фона: нет

Рисунок 18 – Определение свинца в отобранной пробе № 2

Главным образом загрязнение почвы и природной среды свинцом происходит в результате сжигания бензина и цветной металлургии, произвоство стали и цветных металлов, показатели свинца в исследуемой точке равно 70 мг/кг



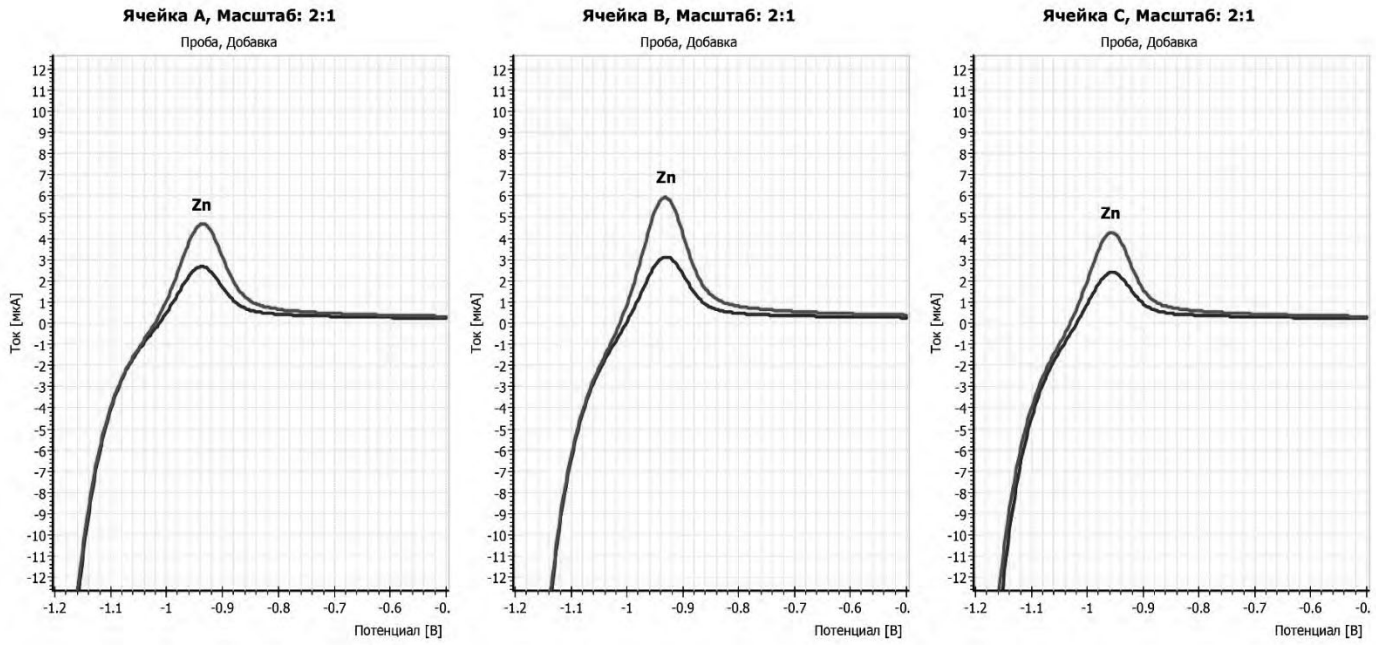
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Cu	✔ 44.3	✔ 32.5	✔ 43.0	40

Учёт фона: нет

Рисунок 19 – Определение меди в отобранной пробе № 2

Сжигание топлива, медно и никеле плавильные заводы – загрязняют среду медью, а так же при сжигании древенсени, при производстве ферросплавов. Показатель меди в этой точке равен 40 мг/кг.



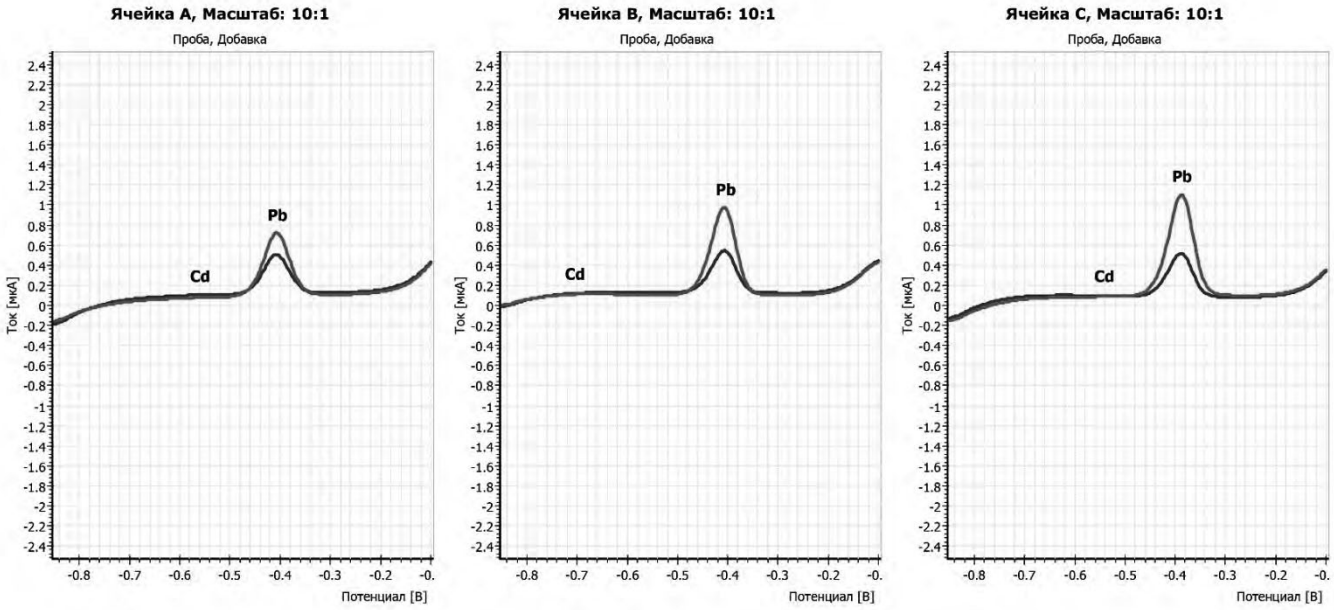
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Zn	✔ 219	✔ 190	✔ 206	205

Учёт фона: нет

Рисунок 20 – Определение цинка в отобранной пробе № 2

Высокие загрязнения цинком происходят с выбросом в атмосферу цинковых заводов загрязняющих веществ.



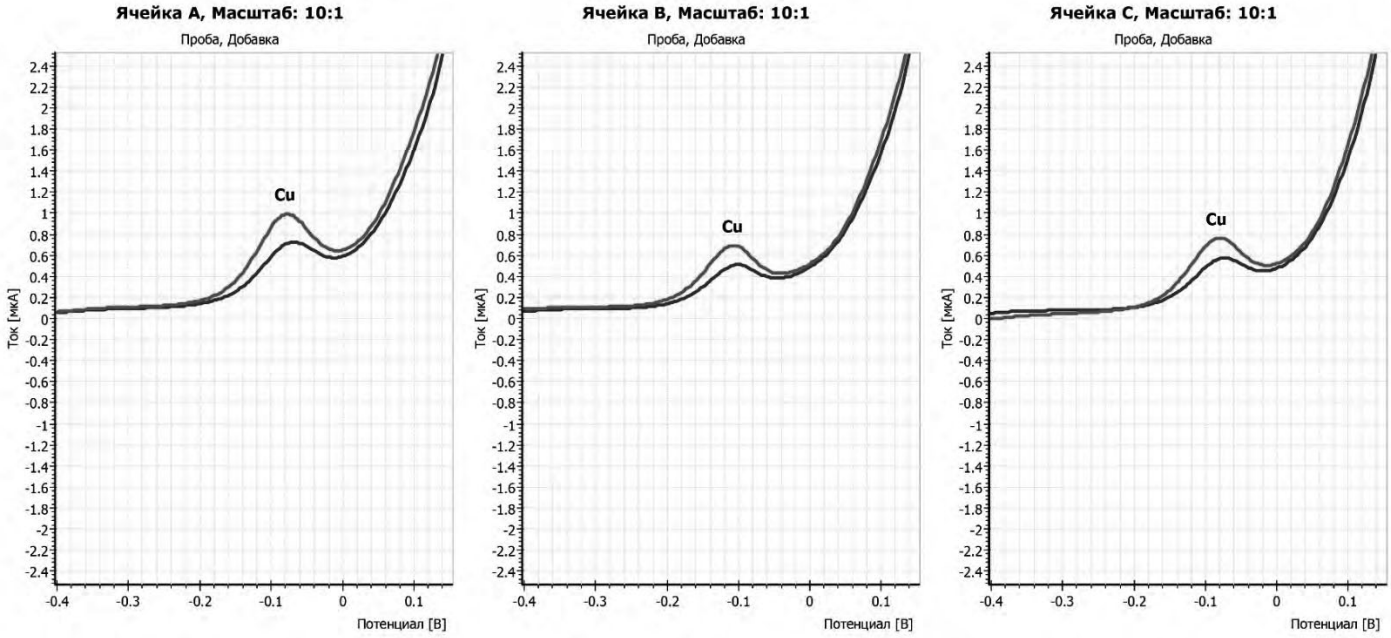
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Cd	✔ 0	✔ 0.0693	✔ 0.797	0.43
Pb	✔ 16.5	✔ 13.9	✔ 11.3	14

Учёт фона: нет

Рисунок 21 – Определение свинца в отобранной пробе № 3

Свинец имеет голубовато-белую окраску, все растворимые соединения свинца – ядовиты, среди всех тяжелых металлов свинец имеет самую низкую подвижность, это подтверждается низким его содержанием в почвенных растворах. Подвижность свинца будет сильно снижаться, при известковании почв, а при высоких значениях pH, цинк химически закрепляется в почве. Наибольшие концентрации свинца находятся в верхнем слое почвы. В отобраной пробе, точке № 3, глубиной 35 см, концентрация цинка составляет 14 мг/кг.



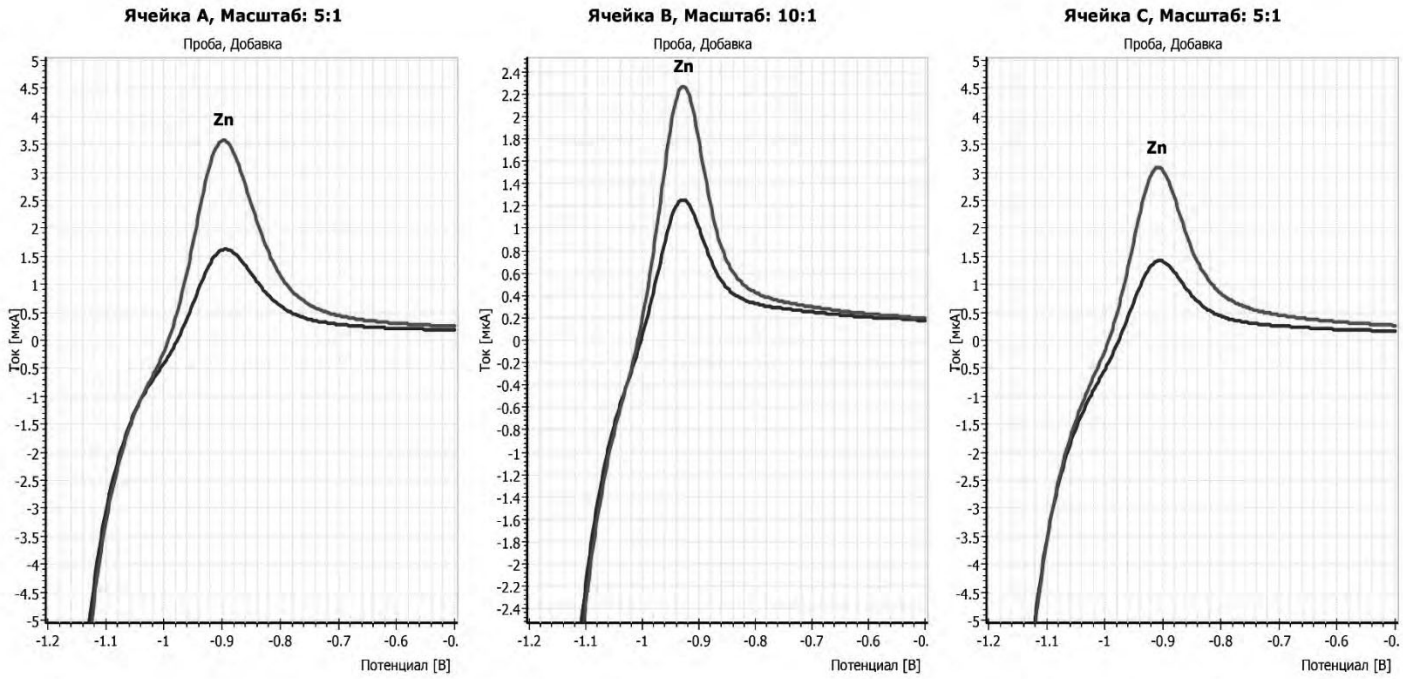
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Cu	✔ 17.2	✔ 20.0	✔ 19.1	19

Учёт фона: нет

Рисунок 22 – Определение меди в отобранной пробе № 3

Медь – это металл светло-розового цвета, отличается высокой электропроводностью, теплопроводность. Химически малоактивен, абсолютно все соли меди ядовиты. Медь малоподвижный элемент в почве. Гуминовые и фульвокислоты способны образовывать устойчивы комплексы с медью, что является важной характеристикой при извлечении его из почвы. Концентрация меди составляет 19 мг/кг.



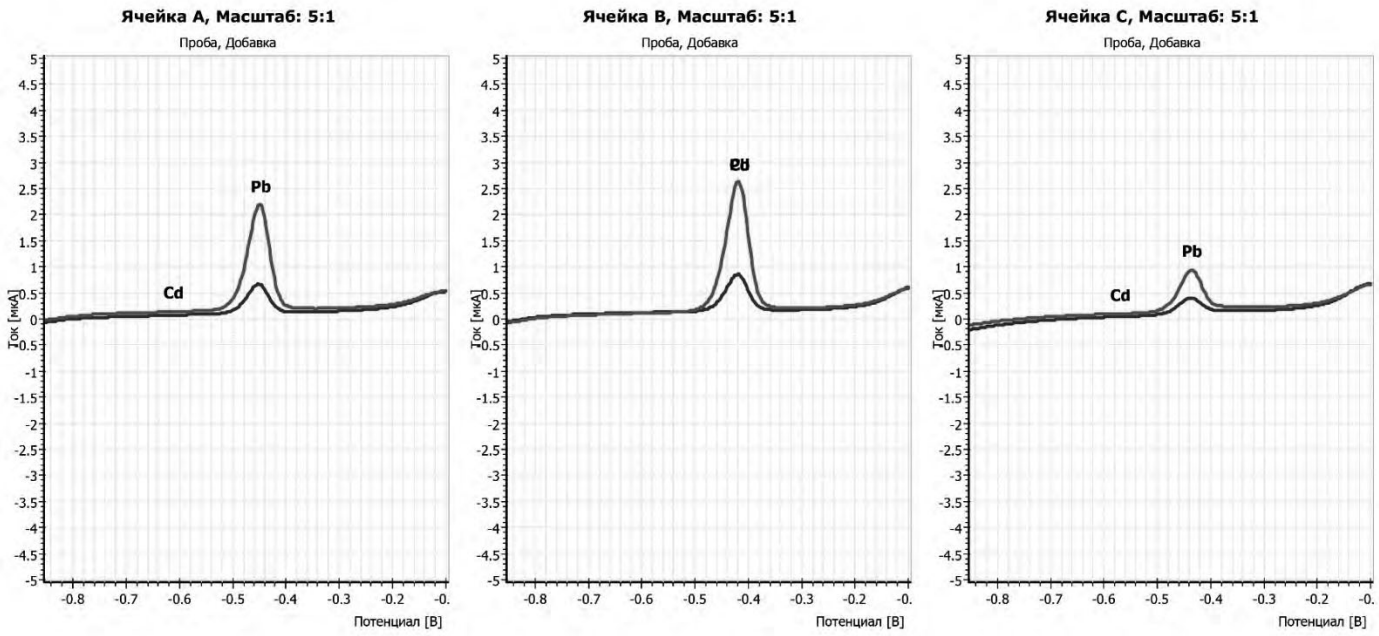
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Zn	✔ 22.1	✔ 28.6	✔ 24.7	25

Учёт фона: нет

Рисунок 23 – Определение цинка в отобранной пробе № 3

Голубовато-серый метал, на воздухе покрывается слоем оксида, который предохраняет его от окисления, оксид цинка в свою очередь рыхлый белый порошок, в процессе выветривания образуется ионы, который будет подвижен в кислых средах. В кислых средах подвижность цинка возрастает, что приводит к выщелачиванию в водной среде, при внесении орагники в почву повышается ее pH, что прямо влияет на связывание цинка и переход его в органические комплексы. Цинк по сравнению с другими тяжелыми металлами наиболее растворимый элемент в почве. Концентрация цинка в данной отобранной пробе составляет 25 мг/кг.



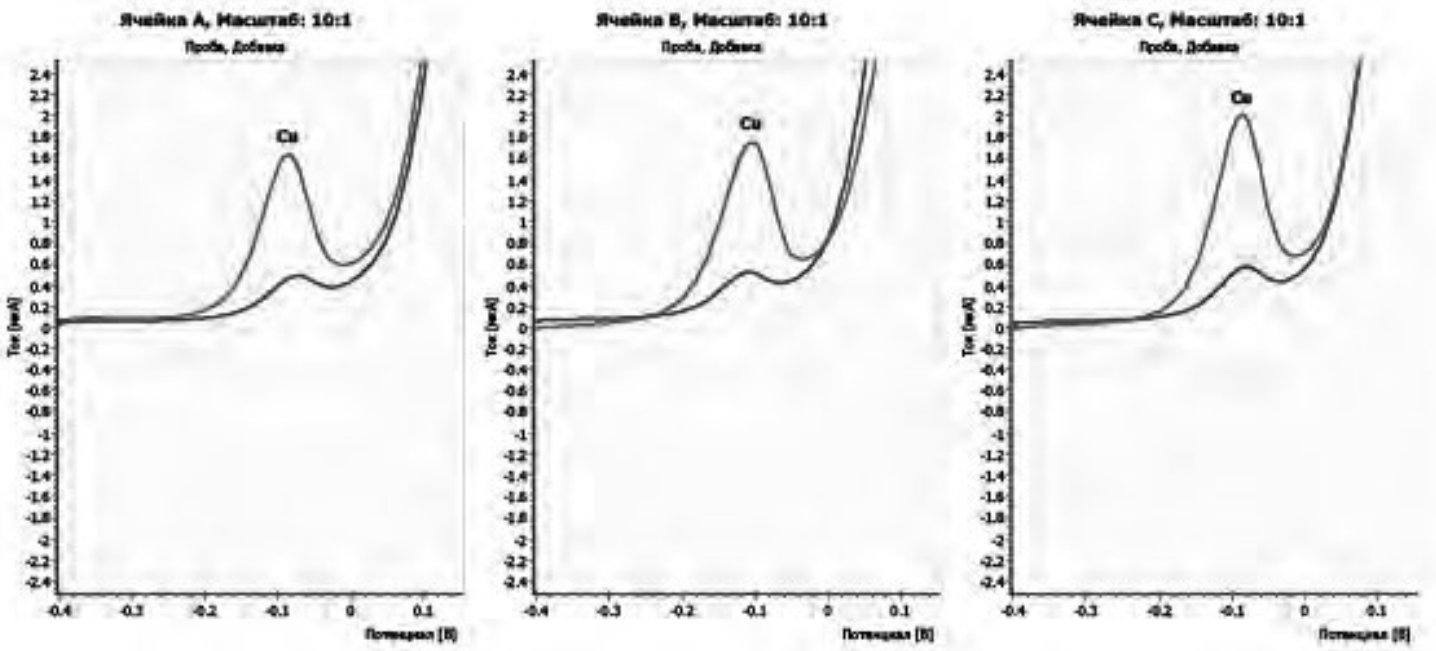
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Cd	✕ 1.18	✕ 0.159	✕ 3.26	0
Pb	✔ 15.2	✔ 15.9	✔ 13.1	15

Учёт фона: нет

Рисунок 24 – Определение свинца в отобранной пробе № 4

Содержания свинца в отобранной пробе не превышает предельно допустимую концентрацию и составляет 15 мг/кг.



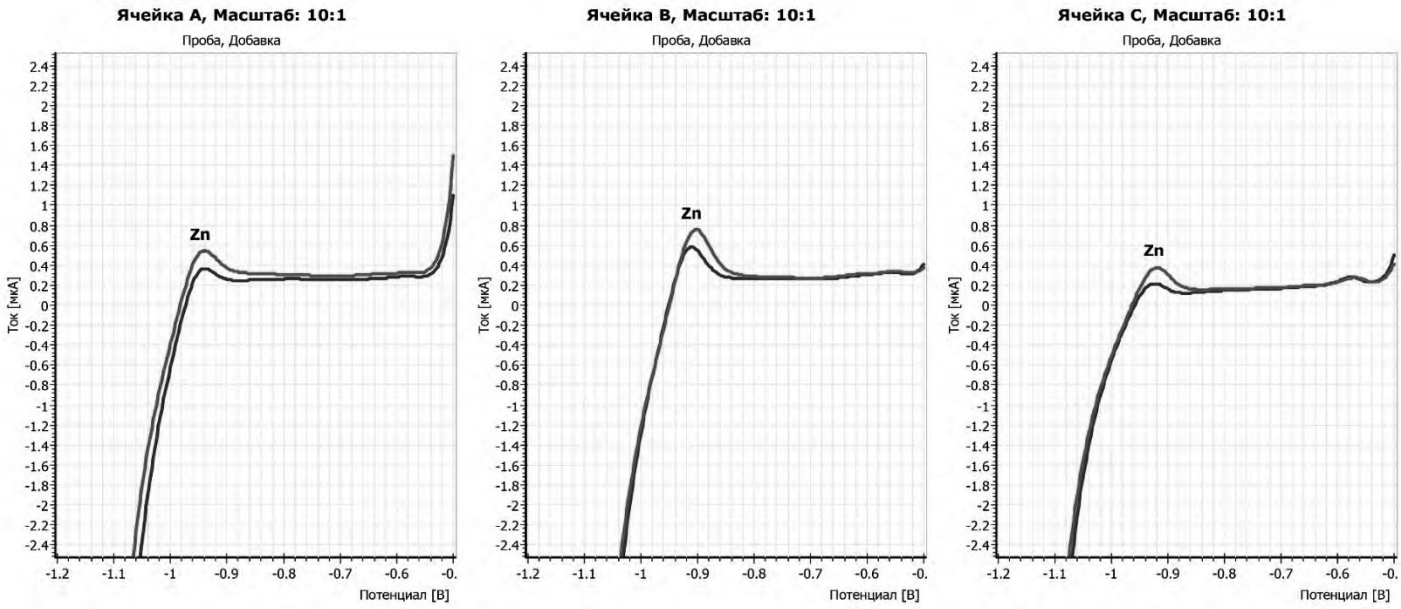
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Cu	✔ 34.4	✔ 32.0	✔ 32.6	33

Учёт фона: нет

Рисунок 25 – Определение меди в отобранной пробе № 4

Значительные концентрации выбросов промышленных предприятий, содержание большое количество тяжелых металлов и других токсичных веществ в атмосферу ведет, к тому что в почву попадают оксиды и другие химические активные вещества, что приводит к снижению плодородия и к дальнейшей эрозии почвы, медь поступает в почвы в следствии технологического рассеяна при высокотемпературных процессах черной и цветной металлургии, обжиге цементного сырья, сжигании топлива. Загрязнения почв медью могут происходить из-за пестицидов, то есть мощным источником загрязнения почв являются агротехнические мероприятия, направление на повышение урожайности сельскохозяйственных культур. Медь в организме человека образует комплексы с аминами, способствует различным процессам синтез, препятствует распаду гликогена, способствует синтезу необходимых для человека витаминов, но при высоких концентрациях медь обладает широким спектром токсического действия. Концентрации в отобранной пробе равняются 80 мг/кг



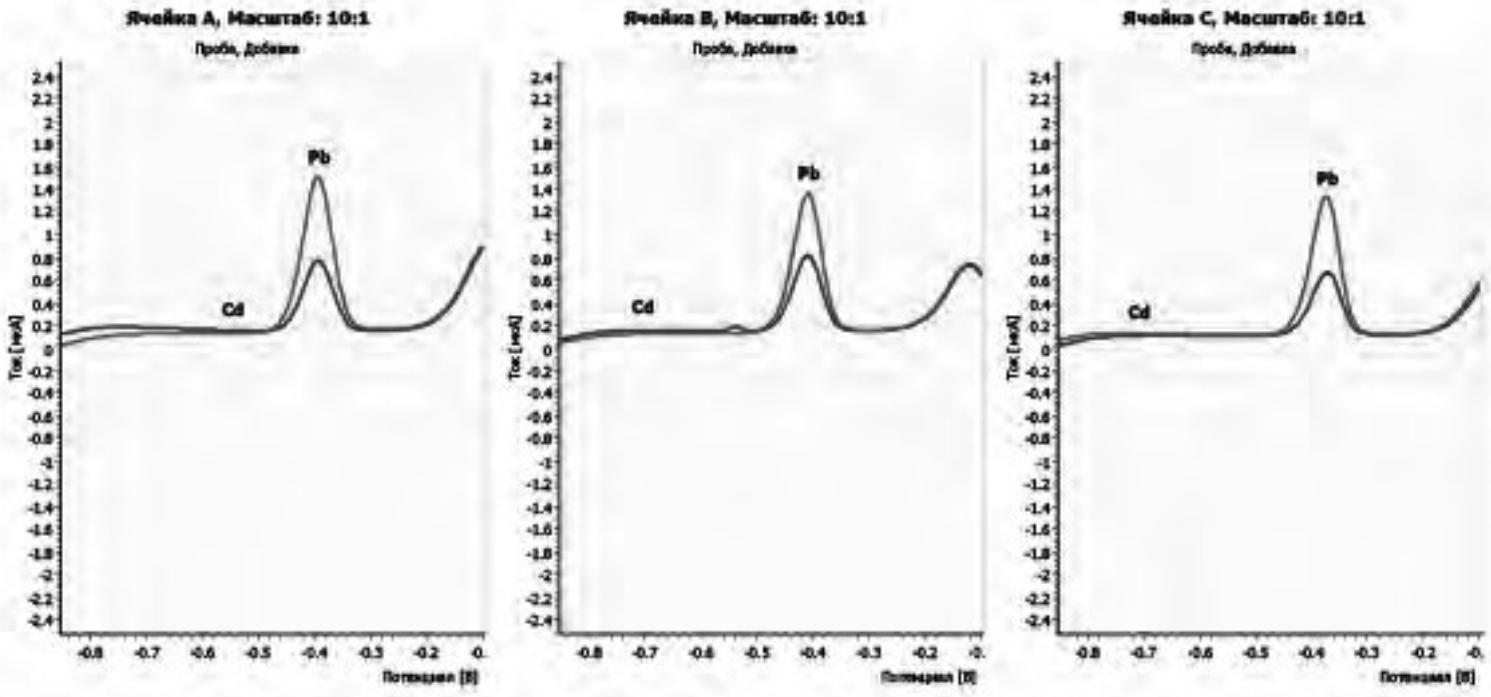
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Zn	✔ 47.7	✔ 47.7	✔ 40.7	*45,3*

Учёт фона: нет

Рисунок 26 – Определение цинка в отобранной пробе № 4

Валовое или общее содержание цинка в исследуемой пробе превышает предельно допустимую концентрацию и составляет 45, 3 мг/кг.



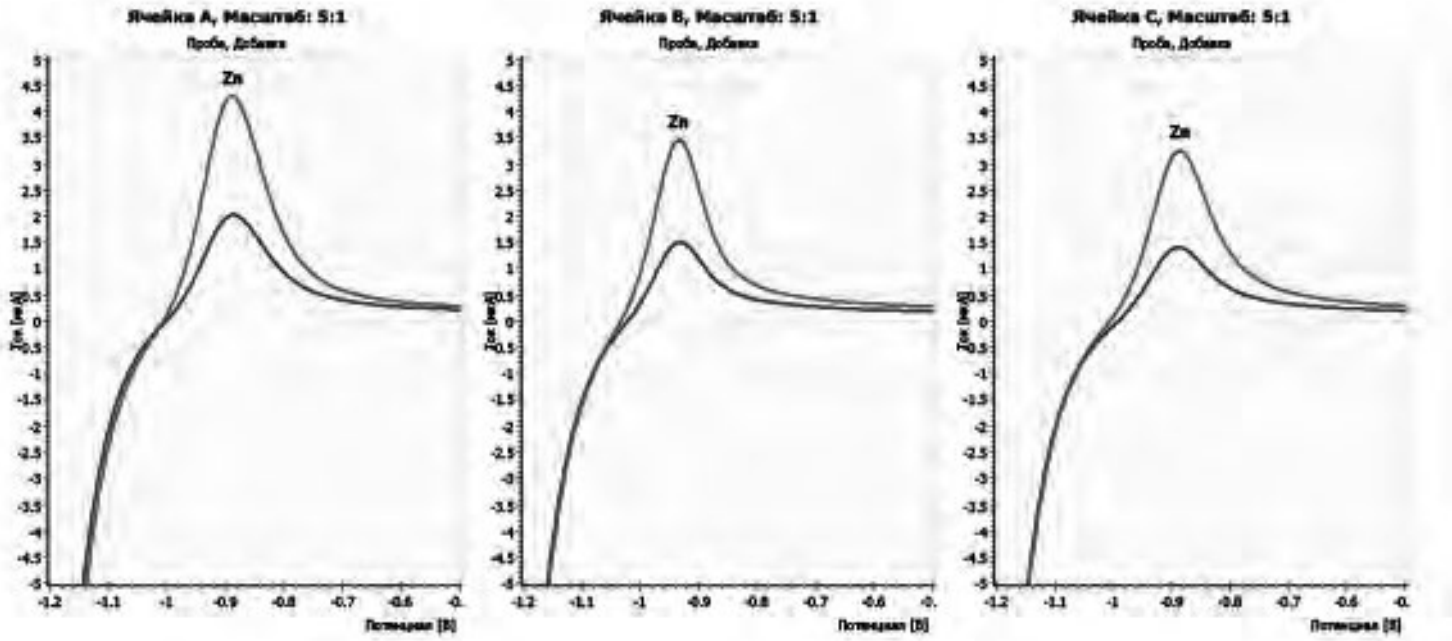
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Cd	✔ 0	✔ 0	✔ 0	0
Pb	✔ 13.4	✔ 19.2	✔ 6.71	13

Учёт фона: нет

Рисунок 27 – Определение свинца в отобранной пробе № 5

Продолжается интенсивное накопление свинца в почве, в результате работы предприятий цветной металлургии на поверхность земли поступает около 89 тысяч тон различных соединений свинца, количественная концентрация в исследуемой пробе точки № 5 составила 13 мк/кг, что близко к значение предельной допустимой концентрации в почве.



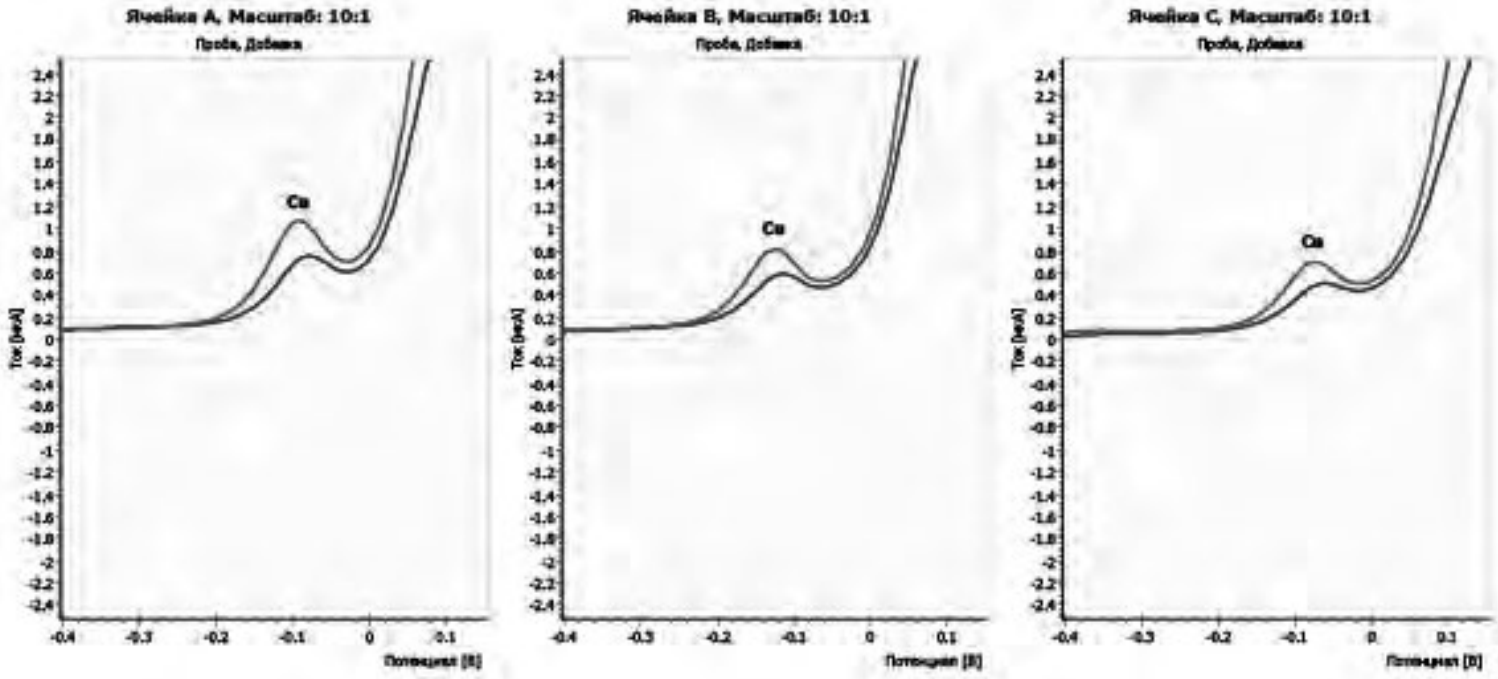
Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Zn	✔ 30.8	✔ 27.3	✔ 27.0	28

Учёт фона: нет

Рисунок 28 – Определение цинка в отобранной пробе № 5

Вместе с атмосферными осадками ежегодно выпадает на один квадратный километр поверхности земли 72 кг соединений цинка, значительно больше, чем соединений свинца и меди. Цинк может поступать в почву с твердыми отходами тепловых электростанций. Концентрация цинка в отобранной пробе составляет 27 мг/кг.



Все значения в таблице имеют размерность мг/кг

Эл-т	Результат единичного анализа			Результат анализа
	Канал A	Канал B	Канал C	
Cu	✔ 12.3	✔ 12.7	✔ 12.6	13

Учёт фона: нет

Рисунок 29 – Определение меди в отобранной пробе № 5

В результате работы металлургических и химических предприятий на поверхность Земли ежегодно поступает около 155 тысяч различных соединений меди. Содержание меди в почвах тесно связанно с содержанием в почвообразующих породах, наиболее высоким содержанием меди отличаются базальты.

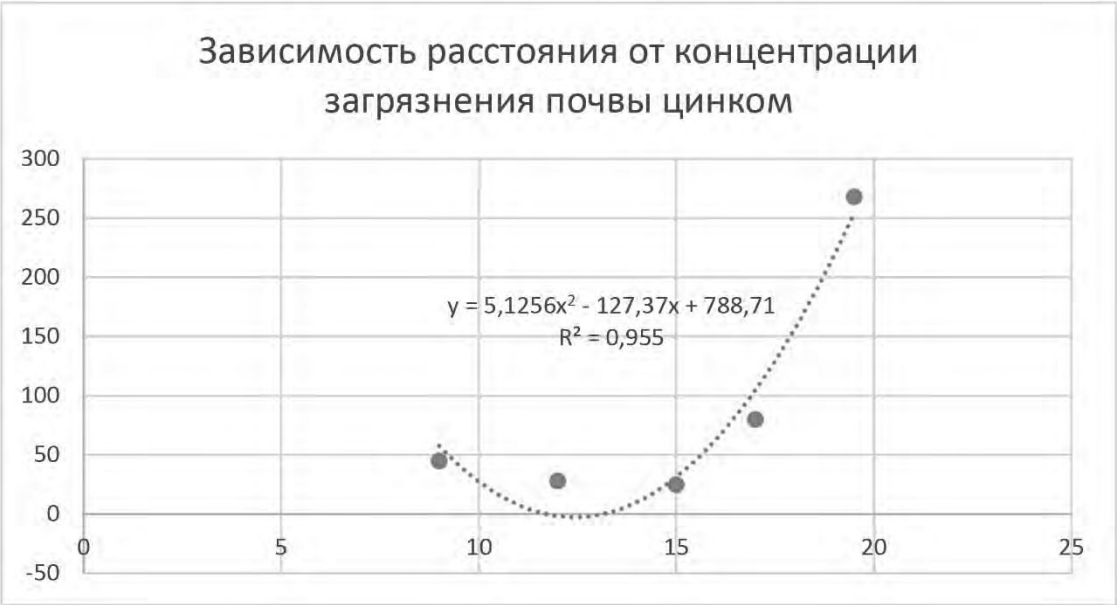


Рисунок 30 – зависимость концентрации цинка от расстояния до главного загрязнителя

Выведена зависимость концентрации цинка от расстояния до главного возможного загрязнителя

5 МЕРОПРИЯТИЯ ПО САНИТАРНОЙ ОХРАНЕ ПОЧВЫ

Санитарная охрана почвы — это комплекс мероприятий (организационных, законодательных, технологических, гигиенических или научных, санитарных, санитарно-технических, планировочных, землеустроительных, агротехнических), направленных на ограничение поступления в почву механических, химических и биологических загрязнителей до величин, которые не нарушают процессов самоочищения почвы, не приводят к накоплению в выращиваемых растениях вредных веществ в количествах, опасных для здоровья людей и животных, не приводят к загрязнению атмосферного воздуха, поверхностных и подземных водоемов, а также не ограничивают использование почвы в сельском хозяйстве.

Мероприятия по санитарной охране почвы можно подразделить на:

1) законодательные, организационные и административные;

2) технологические, направленные на создание безотходных и малоотходных технологических схем производства, уменьшающих или снижающих до минимума образование отходов, а также улучшающих технологию обезвреживания отходов

3) санитарно-технические, предусматривающие сбор, удаление, обеззараживание и утилизацию отходов, загрязняющих почву (санитарная очистка населенных мест);

4) планировочные, сущность которых заключается в выборе земельных участков для строительства очистных сооружений, научного обоснования и соблюдения величины санитарно-защитных зон (СЗЗ) между очистными сооружениями и селитебной территорией населенного пункта, жилыми и общественными зданиями и местами водозабора, выборе схем движения спецавтотранспорта;

5) научные, направленные на разработку гигиенических нормативов для оценки санитарного состояния почвы при поступлении органических, биологических (патогенные и условно-патогенные вирусы, бактерии,

простейшие, яйца гельминтов) и химических (пестициды, тяжелые металлы, бенз(а)пирен и др.) загрязнителей.

5.1 Удаление тяжелых металлов и верхних слоев почвы

Поступление цинка, меди, кадмия и свинца можно уменьшить, такими приемами как глинование, плантажная вспашка, внесением большого количества органического вещества, известкованием, фосфотированием либо комплексного использования вышеперечисленных методов, благодаря ним снижается подвижность тяжелых металлов, но их поступление в подземные воды, поверхностные воды и растения не исключается

Если глубина проникновений загрязнений не значительна то, как мероприятие можно предложить срезку верхнего слоя почвы, но эти мероприятия будут эффективны только в том случае, если источник постоянного загрязнения устранен, чтобы исключить повторное загрязнения и исключено его вторичное загрязнение.

Принцип очищения растениями почв, заключается в том, что их корни всасывают воду и химические элементы, этот процесс называется ризофильтрацией, после чего в организме растения накапливаются тяжелые металлы – фитоэкстракция, после чего химические соединения приводятся в менее подвижную форму – фитостабилизация, стимулируется развитие микроорганизмов - фитостимуляция

Эффективным методом удаления тяжелых металлов является – фиторемедиация – это очистка почв с помощью растений. Растения используемые в фиторемедиации должны иметь следующие характеристики, а именно оно должно избирательно поглощать и накапливать в себе их повышенные концентрации, иметь большую площадь охвата корневой системы, охватывающую всю загрязненную часть почвы. После этапа накопления тяжелых металлов – растения собираются и должны собираться не только стебли и листья, но и всю корневую систему, которая в свою очередь содержит значительную часть поглощённых тяжелых металлов.

Так же есть опыты при котором увеличивают эффективность фиторемедиации внесением минеральных удобрений и синтетических

комплексообразователей, которые повышают подвижность тяжелых металлов. Это будет способствовать повышению коэффициента накопления загрязняющих элементов растением, что увеличит вынос таких из почвы.

Используя методы фиторемедиации надо учитывать такие факторы, как климат, время, химический состав почвы, глубина загрязнений тяжелыми металлами и соответственно глубина корня растений и концентрации загрязнений. Есть закономерность, при которой более молодые растения быстрее, легче и эффективнее поглощают ионы тяжелых металлов чем старые.

В тоже время высокий уровень загрязнений почвы тяжелыми металлами может препятствовать росту растений и может ограничить применением метода фиторемедиации на части исследуемой области.

Основные ограничения фиторемедиации – это длительный процесс очищения участка, который занимает несколько сезонов. Так же должны проработаны методы утилизации или сжигания растений, которые сорбировали ионы тяжелых металлов.

Но в то же время фиторемедиация экономически эффективна и является экологически чистой технологией, для удаления загрязнителей в воде, почве, донных отложения. Из преимуществ можно выделить: низкую стоимость, огромный спектр поглощаемых веществ и экологичность, этот метод значительно дешевле чем физико-химические методы очистки, так как не требует дорогого оборудования.

Исследования закономерностей накопления тяжелых металлов в массе злаковых растений позволяют разработать эффективную технологию фиторемедиации водоохраной зоны Шершневского водохранилища, которая защитит водный объект от дальнейшего загрязнения ионами цинка, меди, кадмия и свинца.

Суть предлагаемой технологии заключается в том, чтобы внести сорбционно-растительные модули, которые накапливают тяжелые металлы, которые будут перехватывать поллютанты из поверхностных вод и ливневых вод. По окончанию периода накопления зеленая масса растений скашивается, после чего проводится мониторинг загрязнений почвы и скошенных растений на тяжелые металлы далее определяется их сорбционная способность, чтобы

предусмотреть эффективные методы утилизации и дальнейшего использования растительного-модуля. Растительную массу легко собрать и сжечь, что позволяет использовать ее как вторичное сырье или захоронить. Скошенную массу можно использовать, как топливо или сырье для биогаза, но должна быть исключена возможно вторичного загрязнения окружающей среды.

В настоящее время около 400 видов растений определены, как аккумуляторы тяжелых металлов и токсичных загрязнений. Некоторые из этих видов растений, имеют возникшие эволюционно устойчивые формы, которые могут не только выживать, но и процветать на почвах с критическими концентрациями тяжелых металлов. Тяжелые металлы оказывают различное действие на растения, в некоторых случаях они выступают в роли микроэлементов, без которых растение просто не способно существовать или, с другой стороны, оказывают губительное влияние. Но, с другой стороны, существующие растения аккумуляторы, которые накапливают значительное количество тяжелых металлов, имеют низкую биомассу и растут очень медленно, что для эффективной фиторемедиации просто необходимо. Травянистые растения с развитой корневой системой, чаще всего являются эффективными аккумуляторами тяжелых металлов. Очистка водоохранной зоны может быть осуществлена с помощью глауконита и некоторых растений, таких как, пырей, овсяница, календула, люпин, подсолнечник, горчица, клевер, тростник, ива, ряска. Для того чтобы определится с выбором культуры, которая будет аккумулировать тяжелые металлы, необходимо получить экспериментальный материал, который покажет как распределяются и сорбируются поллютанты.

Фиторемедиация эффективный метод, например, в США на данный момент на ее реализацию затрачивается порядка 150$ млн. в год.

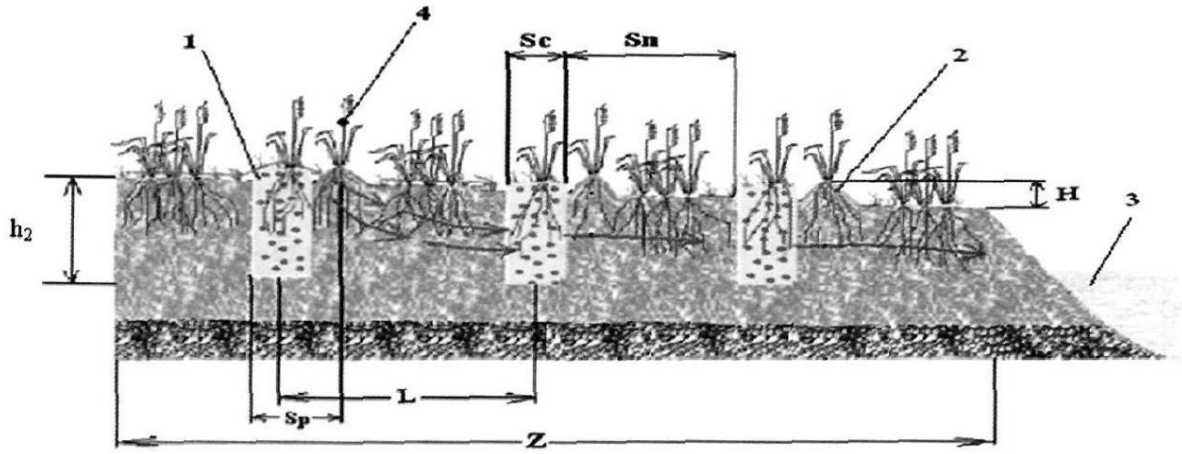


Рисунок 32 – Схема ремедиаци загрязненной территории

1 – сорбционный модуль из глауконита и зеленой массы растений

2 – стокоудерживающий отвал

3 – Шершневское водохранилище

4 – злаковые растения

Sn – зона поглощения меди и цинка растениями

Sp – зона перехода поверхностного стока в фильтрационный

Концентрация металлов в почве и воде снижается за счет прохождения воды по водосборной территории находящейся под углом a, через сорбционнорастительный модуль l, с соотношением 30%> глауконита и 70% подсушенной зеленой массы растений, расположенный на глубине h_2, с выступом на поверхность в 10 см. Благодаря наличию этого выступа, вода фильтруется в почво-грунт, образуя зону сорбции меди и цинка и биорегенерации сорбента Sc за счет выращивании растений 4 на сорбционно-растительном модуле, переходя из поверхностного стока в фильтрационный Sp. Стокоудерживающий отвал 2, располагающийся за сорбционно-растительным модулем, помогает задержать поток воды, прошедшей над сорбционным модулем 1, тем самым переместить его в зону сорбции меди и цинка Sc и обеспечить его фильтрацию через зону поглощения меди и цинка растениями Sn. Затем фильтрационный сток вновь проходит через модуль, тем самым снижая концентрацию металлов в стоке.

5.2 Снижение уровня антропогенного воздействия путем рассеивания загрязняющего вещества в воздухе

Загрязнение атмосферы и ее степень, количественно зависит от выбросов вредных веществ и их состава, а так же высоты на которой осуществляются выбросы в атмосферу, а так же климатические условия, которые определяют перенос и дальнейшее рассеивание выбрасываемых веществ.

По мощности выброса источники загрязнения делятся на мощные, крупные и мелкие, по высоте выбросов в атмосферу различаются на низкие, средние и высокие, по температуре нагретые и холодные. Самые мощные источники загрязнения — это металлургические и химические заводы, заводы строительных материалов, электростанции. К мелким источникам загрязнения относятся – котельные, пищевая промышленность, трубы печного отопления, но в случае, если количество мелких источников велико, то они вместе могут значительно загрязнять атмосферу. Низкие источники — это выбросы которых осуществляются на высоте ниже 50 метров, а высокие, соответственно, выше 50 м. Нагретые источники – у которых температура выбрасываемой газовоздушной смеси выше 50 градусов, при температуре ниже выбросы считаются холодными.

Параметры, влияющие на рассеивание загрязняющих веществ – это параметры источника загрязнения и данные метеорологические параметры. Параметры источника характеризуются количеством загрязняющего вещества, выделяемого в атмосферу. Если рассматривать пылевые загрязнения, чтобы определить осаждение и механизмы ее отложения, необходимо знать диаметр загрязняющих частиц, так как чем выше трубы, выделяющие загрязнения тем ниже поверхностная концентрация, это параметры, которые необходимо учитывать. Концентрации зависят от количества выпускаемых загрязняющих веществ, еще и от температуры и скорости. Скорость будем рассчитывать по внутреннему диаметру трубы и объему выпускаемого газа

С усилением ветром возрастает интенсивность смешивания воздушных слоев, таким образом, высокая скорость ветра способствует переносу и рассеиванию загрязнителей. При слабом ветре концентрации у земли уменьшаются за счет того, что поллютанты уносятся вверх, при высоких источниках выбросов. При сильном ветре начальный подъем выбросов

уменьшается, но скорость переноса увеличивается, перенося примеси на значительные расстояния. Максимальные концентрации фиксируются при опасной скорости, которая зависит от параметров выброса.

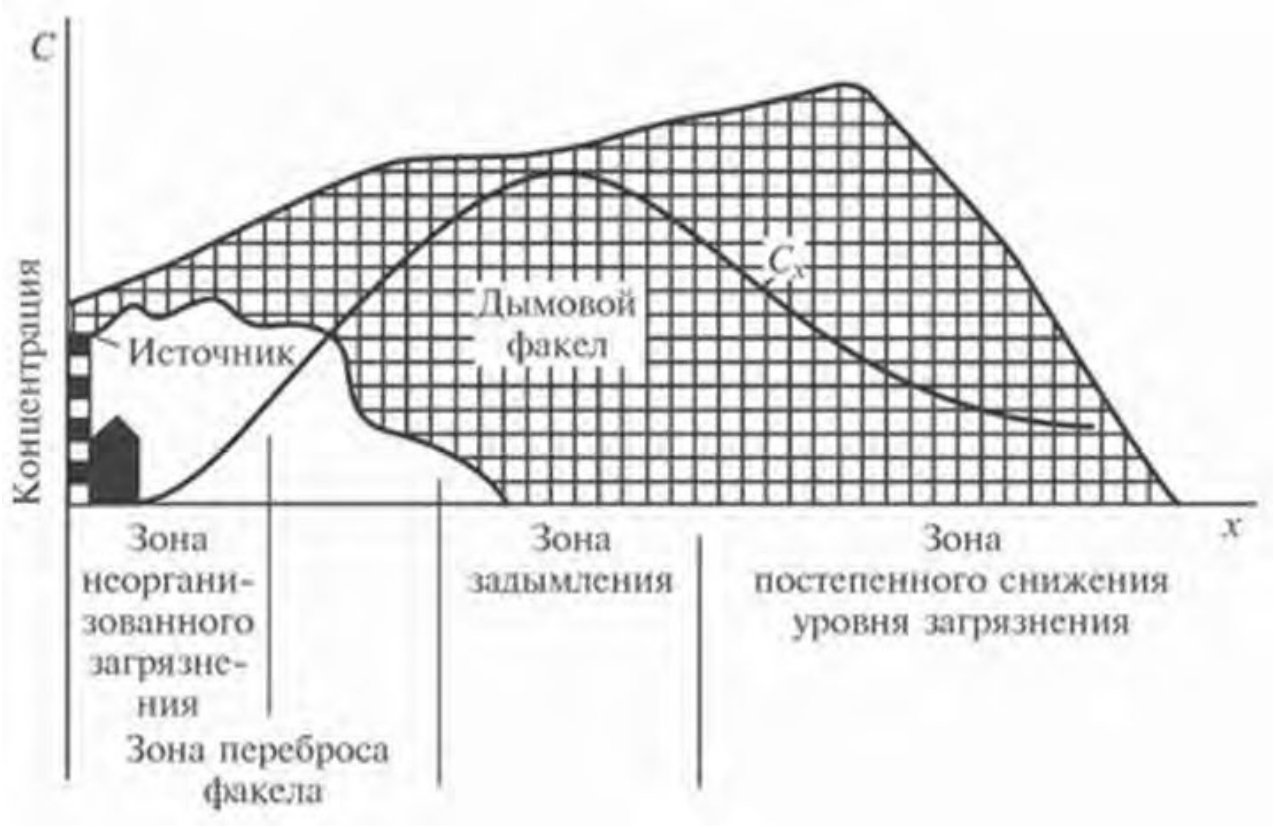


Рисунок 33 – Распределение выбросов от организованного источника

Чем выше выбросная труба, при прочих равных условиях, тем меньше содержится загрязняющего вещества в низких слоях атмосфера. Высокая труба не только является способом снизить концентрации загрязняющего вещества, но и отдалить зону задымления. После расчета необходимая высота труб должна обеспечить рассеивание в атмосферном воздухе не превышающие предельно допустимые концентрации, которые установлены нормами. Расчет будет выполнятся согласно методике, предложенной П.И. Андреевым, которая пригодна для ориентировочных расчетов газовых выбросов.

Скорость ветра на уровне дымовой трубы рассчитывается, как

$$V = \varphi v, \text{м/сек}$$

$$V = 1{,}6 \cdot 1{,}4 = 2{,}24, \text{м/сек},$$

где

v – среднегодовая скорость ветра на высоте десяти метров, м/сек, для г. Челябинска принимается значение 1,4 м/сек

φ- коэффициент, учитывающий изменение скорости ветра с высотой

Таблица 10 – Коэффициент, учитывающий изменение скорости ветра с высотой

Высота	60	80	100	120	140	160	180	200
$\boldsymbol{\varphi}$	1,4	1,46	1,5	1,54	1,57	1,6	1,63	1,65

Эффективная высота выброса газов, расстояние от земли до горизонтальной оси газовых потока

$$\boldsymbol{H = h + h_d},$$

где

h – высота дымовой трубы, м

$$\boldsymbol{H = 160 + 24 = 184}$$

h_d- возвышение струи газов над трубой, м.

$$\boldsymbol{h_d = \frac{1{,}9 \cdot Dw}{\varphi \cdot v}},$$

где

D – диаметр устья дымовой трубы, м

W –скорость выхода газов из дымовой трубы, м/сек

$$\boldsymbol{h_d = \frac{1{,}9 \cdot 7 \cdot 4}{1{,}6 \cdot 1{,}4} = 24}$$

Расстояние от трубы до места у поверхности земли, где возникает максимальная концентрация

$$Xm = 20H,$$

где

Xm – расстояние от трубы, м

$$Xm = 20 \cdot 184 = 3680$$

Максимальная концентрация загрязнителя определяется по формуле См, мг/м3

$$\text{См} = \frac{\mathbf{94}\boldsymbol{G}}{\boldsymbol{vH^2}}$$

$$\text{См} = \frac{\mathbf{94}\ \cdot \mathbf{740}}{\mathbf{2,24} \cdot \mathbf{184}} = \mathbf{1,5}$$

В том случае если выброс в атмосферу производится через несколько труб, расположенных в непосредственной близости друг от друга, то их считают за один источник той же высоты с суммарным количеством выбросов. В том случае если выбросы в атмосферу осуществляются трубами расположенные далеко друг от друга, то расчет загрязнения производится отдельно, а полученные результаты суммируются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках выполненной работы, был проведено комплексное исследование содержания тяжелых металлов в почве водоохраной зоны Шершневского водохранилища, в работе приведена краткая характеристика объекта, гигиеническое значение почвы, проработана методика отбора проб почвы и ее подготовки для химического анализа, так же проработана методика выполнения измерений массовой концентрации тяжелых металлов, а именно цинка, меди, кадмия и свинца. Исследования показали, что часть водоохраной зоны подвержена высокому антропогенному воздействию и отмечено превышение предельно допустимых концентраций тяжелых металлов, в связи с этим, предложен ряд комплексных мероприятий по санитарной охране и снижению антропогенного, техногенного воздействия на почвы водоохраной зоны Шершневского водохранилища, путем ремедиации и путем рассеивания загрязняющего вещества в воздухе, с помощью увеличения высоты выброса поллютантов из трубы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

2. ГОСТ Р 53123-2008 Качество почвы. Отбор проб. Часть 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы

3. МУ 31-11/05 Определение цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка и ртути в почве

4. Водный Кодекс Российской Федерации. Федеральный закон от 16 ноября 1995 г. № 167-ФЗ // Российская газета - 17 ноября 1995 г.

5. Пряхин Е.А., Ячменев В.А., Дерябина Л.В., Тряпицына Г.А., Андреев С.С., Сафонова Е.В., Устюгова Т.Ю., Чернов К.С., Бурмистрова А.Л. Токсические свойства цианобактерий Шершневского водохранилища. Тезисы конференции «Экологические проблемы Челябинской области». Челябинск. 2004. С. 15-16.

6. Дерябина Л.В., Сафонова Е.В., Богданов Г.О., Андреев С.С., Ячменев В.А., Пряхин Е.А. Биологическая оценка состояния Шершневского водохранилища в 2007 году. Вестник Челябинского государственного университета. 2008. Биология. вып.1. С.128-130.

7. В. Глазычев, И. Стародубровская и др. Челябинская агломерация: потенциал развития [Текст] / В. Глазычев, И. Стародубровская и др. – Челябинск, 2008.

8. Ляпкало А.А., Гальченко С.В. Эколого-гигиенические аспекты загрязнения почвы тяжёлыми металлами // Гигиена и санитария. 2005. № 1. С. 8–11.

9. Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Очистка почв от тяжёлых металлов с помощью растений // Вестник Российской академии наук. 2008. Т. 78. № 3. С. 247–249.

10. Ульрих Д.В., Денисов С.Е. Физико-химическое обоснование технологии экологической реабилитации водосборной территории и охраны водных объектов от загрязнения// Международная научно-практическая конференция «Планирование восстановления, использования и охраны водных ресурсов речных бассейнов»: Екатеринбург, 2009. - С. 20 – 23

11. Ульрих Д.В., Денисов СЕ. Поглощение катионов меди и цинка черноземом обыкновенным У/Журн. «Сорбционные и хроматографические процессы». Т9. №5.-2009.-С. 722-725.

12. Ульрих Д.В. Оценка состояния водосбора и поверхностного стока на территориях электрометаллургических предприятий города Челябинска// Журн. «Экология урбанизированных территорий» № 3. - 2009 - С. 44-46.

13. Портнова А.В., Вольхин В.В. Восстановление почвы, загрязненной тяжелыми металлами, с помощью гуминовой кислоты и магнийаммонийфосфата. // Экология и научно-технический прогресс: VII Международная научнопрактическая конференция: тез. докл. Пермь, 25-26 ноября 2008 г. - Пермь, ПГТУ, 2008, с. 204-208.

14. Митрохин О.В. Оценка транслокального загрязнения как составная часть социальногигиенического мониторинга / О.В. Митрохин // Здоровье населения и среда обитания. 2001. - № 9. - С. 11- 14.

15. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях // Л: Агропромиздат, 1987

16. Большаков В.А. Загрязнение почв и растительности тяжѐлыми металлами / В.А Большаков, Н.Я Гальпер, Г.А. Клименко, Т.И.. Лыткина, Е.В. Башта // М., 1978, 52 с.

17. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / Новосибирск: Наука, 1991

18. Савич В.И., Федорин Ю.В. и др. Почвы мегаполисов, их экологическая оценка, использование и создание (на примере г. Москвы). М.: Агробизнесцентр, 2007. 660 с.

19. Иванова Е.М., Волков К.С., Холодова В.П. и др. Новые перспективные виды растений в фиторемедиации загрязнённых медью территорий. // Вестник РУДН. Серия «Агрономия и животноводство». 2011. № 2. С. 28–37

20. Доржонова В.О., Убугунов В.Л., Убугунов Л.Л. Фиторемедиация загрязненных кадмием почв г. Закаменска (Юго-Западное Забайкалье) // Матлы VI съезда Об-ва почвоведов им. В. В. Докучаева: сб. научн. тр. – Петрозаводск, 2012. – С. 265-267.

21. Ходоровская Н.И, Дерябина Л.В., Крайнева С.В., Утопленникова А.Ю. Оценка экологического состояния Шершневского водохранилища в современных условиях // Вестник Челябинского университета. 2013. №7(298). С. 165-167.

22. Ходоровская Н.И., Еремкина Т.В., Антипова В.А. Современное состояние Шершневского водохранилища в условиях антропогенного эвтрофирования // Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы. Борок, 2011. Ч. 2. С. 177–181

23. Дерябина Л.В., Сафонова Е.В., Пряхин Е.А. и др. Биологическая оценка состояния Шершневского водохранилища в 2007 г. // Вестник Челябинского университета. 2008. №4 (105). Экология. Природопользование. Вып. 1. С. 128-131.

24. Ульрих Д.В. Изучение миграции тяжелых металлов от газопылевых выбросов ЧМЭК и Цинкового завода в реку Миасс // Охрана водных объектов Челябинской области. Проблемы и пути их решения в условиях современного законодательства: Челябинск, 2007. - С. 103 - 106.

25. Ульрих Д.В., Ускова СВ. Проблемы водных ресурсов и разработка метода биохимической очистки природных и сточных вод от солей тяжелых металлов // Охрана водных объектов Челябинской области. Современные технологии водопользования: Челябинск, 2008. - С. 189 - 192.

26. Денисов С.Е., Ульрих Д.В. Роль водосбора в процессе формирования качества водных ресурсов Челябинской области»// Международной научнопрактической конференции «Экватэк-2008»: Москва, 2008. - С. 382-386.

27. Большаков В.А., Водяницкий Ю.Н., Борисочкина Т.И., Кахнович З.Н., Мясников В.В. Методические рекомендации по оценке загрязненности городских почв и снежного покрова тяжелыми металлами. 1999. 31 с

28. Галиулин Р.И., Галиулина Р.А. Фитоэкстракция тяжелых металлов из загрязненных почв // Агрохимия. 2003. № 3. С. 77–85

29. Галиулин Р.И., Галиулина Р.А., Возняк В.М. Фитоэкстракция меди и никеля из загрязненного выщелоченного чернозема // Агрохимия. 2004. № 12. С. 36–40.

30. Нестеренко В.С. Природноэкономические и социальные аспекты проблемы загрязнения природной среды на Южном Урале тяжелыми металлами // Проблемы экологии Южного Урала. 1995. № 1. С. 35–43.