

ДЕРЖАВНИЙ ЗАКЛАД «ДНІПРОПЕТРОВСЬКА МЕДИЧНА АКАДЕМІЯ
МІНІСТЕРСТВА ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ»

На правах рукопису

Кулагін Олександр Олександрович

УДК 614.77:504.5:543.275.2:614.78/.79.

**ЕКОЛОГО-ГІГІЄНИЧНА ОЦІНКА ТА РЕГЛАМЕНТАЦІЯ ВМІСТУ
НАФТОПРОДУКТІВ У ЧОРНОЗЕМНОМУ ҐРУНТІ І ШЛЯХИ ЙОГО
БІОЛОГІЧНОЇ РЕМЕДІАЦІЇ**

03.00.16 – екологія (медичні науки)

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата
медичних наук

Науковий керівник:

Шевченко Олександр Анатолійович

доктор медичних наук, професор

Дніпро – 2017

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ НАФТОПРОДУКТАМИ ТЕРИТОРІЙ НАСЕЛЕНИХ МІСЦЬ, ЕКОЛОГО-ГІГІЄНІЧНІ АСПЕКТИ (огляд літератури).....	12
1.1 Характеристика нафти та нафтопродуктів.....	12
1.2 Джерела та сучасний стан забруднення ґрунту нафтопродуктами....	14
1.3 Негативний вплив нафти та нафтопродуктів на ґрунти.....	19
1.4 Гігієнічна оцінка методів очистки ґрунту від забруднення нафтою та нафтопродуктами.....	25
1.5 Методи контролю та визначення нафтопродуктів у ґрунті.....	32
1.6 Проблеми регламентування нафтопродуктів у ґрунті.....	35
РОЗДІЛ 2 ПРОГРАММА, МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	39
РОЗДІЛ 3 ОЦІНКА ЗАБРУДНЕННЯ НАФТОПРОДУКТАМИ ЗЕМЕЛЬ РІЗНИХ ЗА ЦІЛЬОВИМ ПРИЗНАЧЕННЯМ (на прикладі м. Дніпро).....	50
3.1 Коротка характеристика м. Дніпро.....	50
3.2 Оцінка забруднення нафтопродуктами земель промислового призначення.....	53
3.3 Оцінка забруднення нафтопродуктами земель рекреаційного призначення.....	55
3.4 Оцінка забруднення нафтопродуктами земель житлового призначення.....	57
РОЗДІЛ 4 ОБҐРУНТУВАННЯ ГРАНИЧНО ДОПУСТИМИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ НАФТОПРОДУКТІВ У ЧОРНОЗЕМНОМУ ҐРУНТІ	62

4.1 Вивчення стабільності окремих видів моторного пального у ґрунті...	62
4.2 Оцінка фітотоксичної дії дизельного палива у біологічному тесті з використанням тест-рослин.....	75
4.3 Вивчення впливу дизельного палива на мікробіоценоз чорнозему звичайного в лабораторному експерименті.....	87
4.4 Вивчення водно-міграційних властивостей дизельного палива в лабораторному експерименті.....	90
4.5 Обґрунтування гігієнічного нормативу дизельного палива у чорноземі звичайному.....	93
РОЗДІЛ 5 ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ КОМБІНОВАНИХ СОРБЕНТІВ ПРИ ЗАБРУДНЕНІ ҐРУНТІВ НАФТОПРОДУКТАМИ.....	99
5.1 Оцінка ефективності використання біопрепарату в натурних умовах.....	99
5.2 Оцінка ефективності використання біопрепарату в умовах лабораторного експерименту.....	102
РОЗДІЛ 6 АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	108
РЕКОМЕНДАЦІЇ З ПОЛІПШЕННЯ СТАНУ ҐРУНТІВ, ЩО ЗАБРУДНЕНІ НАФТОПРОДУКТАМИ.....	119
ВИСНОВКИ.....	123
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	127
ДОДАТКИ.....	156

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

АЗС	– автозаправна станція;
БЗК	– безпечна залишкова кількість;
ГДК	– гранично допустима концентрація;
ГДК _{вв}	– гранично допустима концентрація у воді водойм;
ГДРВ	– гранично-допустимий рівень внесення;
ГХ	– газова хроматографія;
ДМА	– ДЗ «Дніпропетровська медична академія МОЗ України»;
ДП	– дизельне паливо;
ЕХР	– екзогенні хімічні речовини;
ж/м	– житловий масив;
ЗМЧ	– загальне мікробне число;
КУО	– колоній утворюючі одиниці;
МВВ	– методики виконання вимірювань;
МО	– моторна олива;
НП	– нафтопродукти;
НС	– навколишнє середовище;
ОДК	– орієнтовано допустима концентрація;
СЗЗ	– санітарно захисна зона;
ТО	– трансформаторна олива.

ВСТУП

Актуальність. З розвитком суспільства збільшуються об'єми використання нафтопродуктів (НП) [1]. Промисловість, транспорт, оборонний комплекс – практично всі ланки економічної інфраструктури стикаються з проблемою забруднення навколишнього середовища НП в процесі їх виробництва з сирової нафти, зберігання, транспортування та подальшого використання. Ґрунтовий покрив – один із найважливіших компонентів навколишнього природного середовища, що відчуває на собі негативний вплив НП [2]. Ґрунти під впливом забруднення НП відновлюються набагато гірше, ніж водне і повітряне середовище, оскільки вони здатні акумулювати і закріплювати токсичні речовини. НП володіють високим ступенем токсичності, що в свою чергу несе значну небезпеку як для людини, так і для біосфери в цілому [3].

Забруднення ґрунту НП може призвести до цілого ряду негативних наслідків, зокрема: порушення екологічної рівноваги в ґрунтовому біоценозі; пригнічення життєдіяльності живих організмів ґрунту; знищення або деградації рослинного покриву; зміни структури ґрунту; зменшення аерації та дренажу; зниження продуктивності сільськогосподарських земель тощо [4].

Джерелами забруднення ґрунту НП можуть бути об'єкти нафтопродуктозабезпечення, тобто всі підприємства, що пов'язані з видобуванням, зберіганням та очищенням нафти і стоків, переробкою нафти, транспортуванням нафти і НП та їх споживанням, а також майже всі види сучасного автомобільного, водного, повітряного, залізничного транспорту. При цьому вважається, що основна частина забруднень пов'язана з процесами транспортування нафти. Загалом, втрати нафти та НП при видобуванні, переробці, транспортуванні, використанні складають близько 45 млн. т на рік, тобто майже 2-3 % від усього видобутку нафти та НП [5, 6]. Пов'язане з цим забруднення довкілля характерно, в тому числі, і для

великих міст, що мають розвинуту транспортну індустрію, об'єкти виробництва, зберігання та використання НП у різних галузях. Існує стала думка [7], що сучасні масштаби споживання нафтопродуктів у містах обумовлюють розростання площ забруднених ґрунтів з «традиційних» територій – промислових і транспортних зон, на ділянці сельбищної території та рекреаційні об'єкти. Ґрунт рекреаційних зон, розташованих поблизу водоймищ, забруднюється в результаті руху автотранспорту по розташованим вздовж них автомобільним дорогам та через надходження у водойми неочищених поверхневих стоків з території міста. Відсутність у великих містах України достатньої мережі облаштованих об'єктів паркування приватного автотранспорту призводить до організації масових стоянок безпосередньо на прибудинкових територіях, що погіршує стан ґрунту також у житлових районах [8].

Разом з тим, об'єктивна оцінка ступеню та небезпеки такого забруднення є проблематичною, оскільки в Україні на сьогодні не встановлені гігієнічні регламенти вмісту нафти та продуктів її переробки у ґрунтах. Вплив НП на ґрунтову систему є доволі специфічним, що створює труднощі при виробленні критеріїв їх допустимого вмісту та примушує дотепер обмежуватись лише орієнтовно допустимими концентраціями, розробленими для об'єктів нафтовидобування у 80-х роках минулого століття [9, 10, 11].

Природне відновлення ґрунтових екосистем, забруднених нафтою та НП, є довготривалим і складним процесом. Пошук ефективних методів для прискорення ремедіації таких ґрунтів залишається актуальною науковою задачею для фахівців з ґрунтознавства, екології, хімії, гігієни [12]. Серед існуючих на сьогоднішній день методів очищення ґрунту від нафти та НП (механічних, фізичних, хімічних, біологічних) найбільш перспективними з точки зору реабілітації забрудненого об'єкту визнано біологічні та комплексні методи. Але неоднорідність ґрунтів, умов і обставин їх забруднення, різні кількісні та якісні характеристики нафтопродуктів-

забруднювачів обумовлюють необхідність вибору найбільш доцільних схем біологічної ремедіації з урахуванням зазначених факторів [13, 14].

Отже, обґрунтування та розробка гігієнічних регламентів НП у ґрунті для адекватної оцінки ступеню та небезпеки забруднення території сучасних промислових міст і подальшого проведення ефективної біологічної ремедіації ґрунтів є актуальною науково-практичною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є самостійною науково-дослідницькою роботою, яку виконано в рамках ініціативної НДР кафедри гігієни та екології ДЗ «Дніпропетровська медична академія МОЗ України»: «Наукове обґрунтування еколого-гігієнічних заходів щодо попередження негативного впливу техногенних факторів на довкілля та стан здоров'я населення» (№ держреєстрації 0108U011276).

Мета дослідження: еколого-гігієнічна оцінка контамінації нафтопродуктами земель на території великого індустріального міста та наукове обґрунтування гігієнічного нормативу дизельного палива і оптимальних методів біологічної ремедіації забруднених ґрунтів.

Завдання дослідження:

1. Узагальнити наукову інформацію щодо сучасних еколого-гігієнічних проблем, пов'язаних з обігом нафтопродуктів на урбанізованих територіях в Україні та за кордоном.

2. Вивчити просторові особливості та кількісні параметри забруднення нафтопродуктами земель різних цільових категорій в умовах великого індустріального міста (на прикладі м. Дніпро).

3. Визначити пріоритетний продукт нафтопереробки для гігієнічного нормування в ґрунті населених місць на підставі дослідження стабільності найбільш поширених видів автомобільного палива в умовах лабораторного експерименту.

4. Встановити порогові концентрації обраного продукту нафтопереробки в лабораторному експерименті за фітотоксичною дією, за

загальносанітарним та водно-міграційним показниками шкідливості та обґрунтувати гігієнічний норматив продукту нафтопереробки у чорноземі звичайному малогумусному на лесі.

5. Оцінити ефективність біологічної ремедіації ґрунтів, забруднених нафтопродуктами, при використанні комбінованих сорбентів в натурних та лабораторних умовах.

6. Запропонувати систему еколого-гігієнічних попереджувальних та реабілітаційних заходів з охорони ґрунту населених місць від забруднення нафтопродуктами.

Об'єкт дослідження: забруднення нафтопродуктами земель різного цільового призначення в умовах індустріального міста, поведінка нафтопродуктів у системі «ґрунт – суміжні середовища», відновлення забруднених ґрунтів з застосуванням комбінованих сорбентів.

Предмет дослідження: вміст нафтопродуктів у ґрунтах сельбищних, рекреаційних та промислових зон індустріального міста, вплив дизельного палива на мікроорганізми ґрунту, вертикальна міграція дизельного палива в чорноземі звичайному та його фітотоксична дія на тест-рослини, вплив комбінованих сорбентів на вміст нафтопродуктів у ґрунті.

Методи дослідження: бібліографічний метод, методи лабораторного та натурального гігієнічних експериментів, при проведенні яких використані метод біологічного тестування, фізико-хімічні (гравіметричний та флуориметричний методи), санітарно-мікробіологічні та санітарно-статистичні методи.

Наукова новизна дослідження. У результаті проведеного дослідження вперше:

- здійснено еколого-гігієнічну оцінку рівнів забруднення нафтопродуктами ґрунтів різного функціонального призначення на території великого індустріального міста, показано, що забруднення нафтопродуктами природних, або відновлених до природного стану ґрунтів в межах окремих функціональних зон міста, ґрунтів промислових територій та санітарно-захисних зон є допустимим;

- обґрунтовано гігієнічний норматив нафтопродуктів у ґрунті – 1000 мг/кг на підставі встановлення особливостей негативного впливу дизельного пального на чорноземи звичайні малогумусні на лесі за фітотоксичним, загальносанітарним, водно-міграційним показниками шкідливості;
- отримано нові данні щодо ефективності застосування комплексних біопрепаратів на основі різних культур мікроорганізмів-біодеструкторів в натурних та експериментальних умовах, конкретизовано оптимальні умови застосування біопрепаратів у фіксованому та рідкому стані;
- на підставі встановленого гігієнічного нормативу науково обґрунтовано показники гігієнічної оцінки ступеню забруднення ґрунту нафтопродуктами для прогнозування можливості його ремедіації та способу подальшого використання забруднених ділянок.

Практичне значення отриманих результатів. На підставі результатів роботи:

- подано для затвердження МОЗ України проект гігієнічного нормативу нафтопродуктів у ґрунті;
- для впровадження в профілактичну роботу органів місцевого самоврядування, Держпродспоживнагляду, Центрів громадського здоров'я видано інформаційні листи «Методика оцінки забруднення нафтопродуктами ґрунту населених місць для розробки профілактичних та реабілітаційних заходів» (№ 94-2017) та «Використання комплексних біопрепаратів для реабілітації забруднених нафтопродуктами ґрунтів в умовах населених місць» (№ 95-2017);
- для користування структурами Міністерства екології та природних ресурсів України та підприємств екологічного спрямування запропоновано систему комплексних еколого-гігієнічних попереджувальних та реабілітаційних заходів з охорони ґрунту населених місць в залежності від інтенсивності забруднення нафтопродуктами.

Результати роботи впроваджені у діяльність органів місцевого самоврядування Дніпропетровської області, науковий та педагогічний процес

вищих медичних закладів України: ДЗ «Дніпропетровська медична академія МОЗ України», Національного медичного університету імені О. О. Богомольця, Харківського національного медичного університету, Вінницького національного медичного університету імені М. І. Пирогова, Запорізького державного медичного університету, Тернопільського державного медичного університету імені І. Я. Горбачевського, Української медичної стоматологічної академії (акти впровадження від 30 березня 2017 року).

Особистий внесок здобувача. Автором особисто проведений патентно-інформаційний пошук, складений аналітичний огляд вітчизняної та іноземної літератури, сформульовані мета та завдання дослідження; здійснена еколого-гігієнічна оцінка рівнів забруднення нафтопродуктами ґрунтів різних функціональних зон м. Дніпро; проведена переважна більшість експериментальних досліджень з вивчення стабільності нафтопродуктів у ґрунті, закономірностей міграції дизельного палива в системі «ґрунт – ґрунтові води», фітотоксичної дії дизельного палива на тест-рослини, впливу дизельного палива на мікробіоценоз ґрунту, біоремедіації забрудненого нафтопродуктами ґрунту; обґрунтовано гігієнічний норматив дизельного палива в чорноземі звичайному малогумусному на лесі; проведено статистичну обробку матеріалів, аналіз та узагальнення отриманих результатів, обґрунтування висновків та написання всіх розділів роботи.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідались на науково-практичних конференціях з міжнародною участю «Довкілля та здоров'я» (Тернопіль, 2016), «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування» (Трускавець, 2016), «Профілактична медицина: здобутки сьогодення та погляди у майбутнє» (Дніпропетровськ, 2016), «Наука України: проблеми сьогодення та перспективи розвитку» (Київ, 2016), «Актуальні питання діагностики, лікування і профілактики професійних захворювань в Україні» (Кривий Ріг, 2016), «XV–е читання В. В. Подвысоцкого» (Одеса, 2016), на пленумі «Методологические

проблемы изучения, оценки и регламентирования химического загрязнения окружающей среды и его влияние на здоровье населения» (Москва, 2015).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 12 наукових праць. Серед них – 5 статей у фахових виданнях, з яких 4 – у наукових фахових виданнях інших держав або наукометричних виданнях України, та 7 тез доповідей на конференціях, з'їздах і конгресах. Матеріали дисертації відображені у 2 інформаційних листах.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, які включають огляд літератури, опис матеріалів і методів досліджень, результати власних досліджень, їх аналіз і узагальнення; висновків, списку використаних джерел із 271 найменувань, у тому числі 70 іноземних, 4 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 172 сторінки комп'ютерного тексту, який містить 123 сторінки основного змісту. Цифрові дані подано у 28 таблицях, проілюстровано в 50 рисунках.

РОЗДІЛ І
СУЧАСНИЙ СТАН ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ
НАФТОПРОДУКТАМИ ТЕРИТОРІЙ НАСЕЛЕНИХ МІСЦЬ,
ЕКОЛОГО-ГІГІЄНИЧНІ АСПЕКТИ
(огляд літератури)

В останні десятиліття в усьому світі загострилися проблеми, пов'язані зі станом навколишнього середовища (НС). Використовуючи природні багатства, людство повертає природі велику кількість відходів. Біля великих міст та промислових підприємств накопичуються гори сміття, перетворюючи місцевість в звалища. Люди, отримуючи необхідні продукти, товари, енергію, неминуче виробляють сотні тисяч тонн шкідливих речовин і відходів, котрі потрапляють в атмосферу, водойми, ґрунти, живі організми, в тому числі і в організм людини [15, 16].

Під забрудненням НС слід розуміти «зміни властивостей середовища (хімічних, механічних, фізичних, біологічних і пов'язаних з ними інформаційних), що відбуваються в результаті природних або штучних процесів і призводять до погіршення функцій середовища по відношенню до будь-якого біологічного або технологічного об'єкту» [17].

Однією з найважливіших екологічних проблем сьогодення є забруднення довкілля нафтою та НП. Враховуючи дуже стрімкий розвиток промисловості, збільшення транспортного навантаження, світовий видобуток нафти кожного року в середньому зростає майже на 2 %. Втрати нафти та НП при видобуванні, переробці, транспортуванні, використанні складають близько 45 млн. т на рік, майже 2-3 % від усього видобутку нафти та НП. З них 22 млн. т потрапляють на суходіл, 7 млн. т в море, 16 млн. т в атмосферне повітря [18, 19, 20, 21].

1.1 Характеристика нафти та нафтопродуктів

На кінець минулого сторіччя запаси нафти в світі склали 137 млрд. т, газу – 141 трлн. м³ [22]. У світовій нафтовій економіці за одиницю виміру обсягу нафти прийнятий 1 барель (159 л). Передбачається, що у 2020 році обсяг світового споживання нафти складе 110 млн. барелів на добу, що на 35 млн. барелів вище нинішнього рівня [23]. Існує три гіпотези походження нафти: органічного, неорганічного, комплексного походження. Найбільш поширеною є сучасна гіпотеза органічного (біогенного) походження, згідно якої нафта утворилася з останків рослин та тварин, які накопичилися в осадових породах морів та океанів. Опинившись в надрах землі, вони на протязі мільйонів років зазнавали складних хімічних змін за умов високих температур і тиску в присутності різних природних каталізаторів [24].

Нафта – в'язка, масляниста рідина з характерним запахом, темно-бурого або чорного кольору, відноситься до каустобіолітів, або викопного палива. У нафті встановлено більш ніж 450 індивідуальних сполучень. Елементний склад нафти відносно постійний і коливається в межах 4-5 % за кожним компонентом. Основними компонентами нафти є вуглець (83-87 %) та водень (12-14 %), також можуть бути присутні в незначних концентраціях сірка, кисень, азот [25, 26]. Густина нафти складає 760-990 кг/м³ [27]. В складі нафти розрізняють наступні вуглеводні: аліфатичні (метанові), циклічні насичені (нафтеніві), циклічні ненасичені (ароматичні) та змішані (метаново-нафтеніві, нафтеніві-ароматичні) [28, 29]. При хроматографічних дослідженнях всі нафти розподіляють на дві групи: нафти категорії А, на хроматограмах яких проявляються піки нормальних та ізопреноїдних алканів, і нафти категорії Б, на хроматографах яких ці піки відсутні [30]. Нафти типу А містять в собі більшу кількість бензинових фракцій з відносно низькою смолистістю, де в складі насичених вуглеводнів значну роль відіграють аліфатичні (метанові) вуглеводні, склад яких у перерахунку на насичену частину фракції складає 40-70 %. Нафти типу Б містять в собі мало легких фракцій; в їх складі превалюють нафтеніві та парафіно-нафтеніві вуглеводні з високим вмістом циклоалканів (60-70 %) [31, 32, 33].

Серед основних фізичних властивостей нафти слід виділити її густину та розчинність. Густина сирої нафти залежить від її складу та впливу на нафту повітря та світла. Знаходячись на відкритих поверхнях під дією повітря за декілька днів нафта може втратити близько 35 % своєї ваги при звичайній температурі навколишнього середовища. Що стосується розчинності вуглеводнів нафти у воді, то вона коливається в межах 10-20 мг/дм³ і знижується у наступній послідовності: ароматичні – нафтеніві – метанові [34].

В наш час із нафти отримують велику кількість продуктів, віднесених до наступних груп: палива (бензини, керосини, реактивні, дизельні, котельні палива), нафтові масла, парафіни, церуїни, вазеліни, нафтові бітуми, освітлюючі керосини, розчинники та інші НП (кокс, сажа, мазут, органічні кислоти і т.д.) [35, 36].

1.2 Джерела та сучасний стан забруднення ґрунту нафтопродуктами

Джерелами забруднення довкілля нафтою та НП можуть бути об'єкти нафтовидобування та нафтопереробки, нафто трубопроводи, нафтобази, автозаправні станції, всі види транспорту які використовують та перевозять нафту та НП. Причинами забруднення НС слугують різні види аварій при транспортуванні, видобутку, зберіганні та переробці нафти та НП, неналежне поводження з нафтовміщуючими промисловими відходами, викиди та стічні води підприємств нафтопереробної та нафтохімічної промисловості, викиди двигунів автотранспорту (табл. 1.1) [37, 38, 39, 40, 41, 42].

Щорічне зниження цін на нафту призводить до збільшення її видобутку. Держави, які займають перші місця по видобутку нафти, є й першими по забрудненню території нафтою та НП. Однією з таких держав є Росія, де втрати під час видобування, транспортування та зберігання нафти і НП сягають десятки млн т на рік [43, 44, 45].

Таблиця 1.1

Джерела забруднення навколишнього середовища нафтою та НП

Підприємства та споруди	Джерела забруднення	Основні причини забруднення	Забруднююча речовина
Нафтопромисли	Свердловини	Пропускання під час ремонту, порушення герметичності арматури, аварійні викиди	Сира та товарна нафти, мінералізовані води
	Трубопроводи	Корозія та механічне пошкодження труб	NaCl, CaSO ₄ та інш.
	Збиральні пункти, нафтоосховища	Випаровування вуглеводнів в атмосферу, витоки в результаті порушення герметичності ємкостей	Конденсати
	Пункти первинної підготовки нафти	Теж, що й на збиральних пунктах і трубопроводах; скидання стічних вод	Конденсати, сажа, канцерогенні вуглеводні
	Факели	Неповне згорання НП, конденсація в повітрі стравлених вуглеводнів	Конденсати, сажа, канцерогенні вуглеводні, сирнисті сполучення
Транспортування	Нафтопроводи, авто-, авіа-, залізничний та морський транспорт	Аварії, порушення герметичності ємкостей, наливально-зливальні операції, механічне пошкодження труб, корозія	Товарна нафта, рідкі НП
Нафтопереробка, нафтоосховища	Очисні споруди, каналізація	Аварії, розгерметизація сполучень трубопроводів, випаровування НП в атмосферу	Стічні води з нафтою та НП
	Резервуари для зберігання нафтопродуктів	Викиди в атмосферу при надмірному тиску парів, порушення герметичності резервуарів	Легкі вуглеводні, мазути, дизельне та інші види палива
	Технологічні установки	Викиди через запобіжні клапани	Вуглеводні, сірководні

Найбільш активне забруднення нафтою та НП відбувається на нафтопромислах, експлуатаційних та розвідувальних свердловинах; при аваріях на свердловинах та нафтопроводах; в місцях переробки і реалізації НП. В районах видобутку НП основною забруднюючою речовиною є сира нафта та високомінералізовані нафтові та стічні води, продукти згорання супутніх газів [46, 47, 48, 49].

Вважається, що під кожним об'єктом в майбутньому утворюється зона забруднення ґрунту та ґрунтових вод НП [50, 51, 52]. Основна маса нафти втрачається при транспортуванні, де відбувається пошкодження магістральних трубопроводів відкладаннями смол та парафінів, що в свою чергу викликають внутрішню корозію труби, в результаті чого відбувається аварія, яка призводить до викиду нафти на поверхню землі. При прориві нафтопроводу в середньому втрачається 2-3 т нафти, забруднюючи при цьому більш ніж 1000 м³ землі [53, 54, 55, 56].

Так, при щорічному видобутку у РФ нафти в кількості 400 млн. т, обсяг її витоків становить 15-20 млн. т за рік [57]. Тільки на території Пермського краю РФ за 2012 рік було добуто близько 13,3 млн. т нафти і з них на сушу при аварійних ситуаціях потрапили приблизно 400 тис. т (3 %) [58, 59]. Сильний вплив нафтового забруднення відчувають на собі болотні ландшафти Західної Сибірі на кордоні Ханті-Мансійського автономного округу Югри. В даний час в цьому регіоні добувається близько 65 % від загального об'єму російської нафти. Загальна площа забруднення становить 40 тис. га, з вмістом нафти 70-80 % в болотному торфі [60]. В результаті аварії 1994 року на нафтопроводі «Возей-Головні споруди», республіка Комі, залиті нафтою площі становили 648 тис. м² (враховуючи береги річок), при цьому товщина нафти в окремих місцях досягала 40 см, кількість нафти, яка знаходилась на поверхні ґрунту, становила близько 103 тис. т [61]. Так, наприклад у період з 2003 по 2013 роки у Саратовській області РФ було зафіксовано 98 випадків аварій та інцидентів різного рівня, в результаті яких в НС потрапило млн. т нафти та НП при цьому забруднивши сотні тис. га землі [62, 63, 64]. За даними на 2006 рік, в Сумській області видобуток нафти складав 50 % від усього видобутку в Україні, а площа ґрунтів забруднених нафтою складала 14-15 га, із яких 5,8 га землі сільськогосподарського призначення [65]. Слід зауважити, що найбільша кількість неконтрольованих аварій пов'язана з викраданням нафти при транспортуванні. За даними однієї з нафтопромислових компаній РФ, в період з 2003 по 2013 роки на об'єктах

підприємства було зафіксовано 4779 несанкціонованих врізань в магістральні нафтопроводи, що складало близько 70 % загальної кількості крадіжок [66].

Чималої шкоди завдається довкіллю під час транспортування, зберігання та реалізації НП на автозаправних станціях. Близько 70 % товарної нафти, світлих НП та мазуту перевозяться залізничним та автомобільним транспортом. Лише при виконанні зливально-наливальних операції із залізничних цистерн втрачається до 0,36-0,44 мг/м³, автомобільних – до 0,42-0,6 мг/м³ НП [67, 68, 69]. За даними досліджень, проведених в м. Києві, встановлено, що рівень забруднення ґрунтів на території автозаправних станцій (АЗС) досліджуваних районів порівняно з орієнтовано допустимимомою концентрацією (ОДК) (0,2 г/кг) становить від 0,6 до 5,3 частки, що безумовно свідчить про високий рівень забруднення [70].

Суттєве забруднення НП довкілля також здійснюється за рахунок автотранспорту. Основна причина забруднення при цьому полягає в неповному та нерівномірному згоранні палива. Вважається, що на рух автомобіля витрачається всього 15 % палива, а 85 % – викиди в довкілля. Автотранспорт відповідає приблизно за 39 % викидів вуглеводнів в індустріально розвинених країнах [71, 72, 73, 74].

За даними Коваль Н.М. [75] забруднення ґрунту НП на території лікарні м. Кременчук Полтавської обл. становило 1007,2-1306,6 мг/кг; у регіоні розміщення Кременчуцького НПЗ АТ «УКРТАТНАФТА» (ставок випаровування та прилеглі до нього території) вміст НП коливався в межах 280,0-1760,0 мг/кг; на територіях м. Київ, прилеглих до автодоріг різної категорії концентрації НП знаходились у межах 1269,0-8006,0 мг/кг; на території проммайданчиків підприємств у різних регіонах України (мм. Київ, Рівне, Кременчук) вміст НП становив 2022,5-2560,4 мг/кг.

За даними Михайлової Л.С. [76] при дослідженні ділянки придорожного простору 6 автодоріг м. Харкова та 3 автодоріг Харківської області з різною інтенсивністю руху авто- мобільного транспорту: вул. Шевченка (2680-2940 авт./год.), вул. Ак. Павлова (1800-2050 авт./год.), вул.

Блюхера (1210-1430 авт./год.), Пр. Тракторобудівників (990-1120 авт./год.), вул. Пушкінська (700-960 авт./год.), вул. Артема (354-400 авт./год.), М03 «Київ-Должанська» (1052 авт./год.), М18 «Харків-Сімферополь-Алушта-Ялта» (575 авт./год.), Р-46 «Харків-Охтирка» (587 авт./год.), встановлено, що з відстанню від дороги та з глибиною ґрунтового профілю концентрація НП знижується, досягаючи в окремих випадках (60-100 м від дороги) екологічно безпечного рівня (ОДК - 200 мг/кг). Концентрація НП у ґрунтах поблизу (1 м) досліджуваних автодоріг в 3-24 рази перевищує значення ОДК. Швидкість накопичення НП у поверхневому шарі ґрунтів найближчого придорожного простору автодороги (з інтенсивністю руху 1120 авт./год.) ≈ 110 (мг·рік)⁻¹.

Дослідження, що були проведені на прикладі різних функціональних зон м. Архангельськ свідчать про те, що середній вміст НП у ґрунтах міста становить 213 ± 80 мг/кг, у землях житлового призначення вміст НП коливається від 10 до 720 мг/кг, середня концентрація НП у ґрунтах несанкціонованих стоянок складає 319 ± 117 мг/кг, середній вміст НП придорожного простору автодоріг становить 453 ± 158 мг/кг [77].

Інтенсивному забрудненню НП піддається Світовий океан, до якого щорічно надходить до 10 млн. тонн нафти та НП, при чому 1 тonna нафти може забруднити до 12 км^2 водної поверхні, а загальна площа забруднення може скласти 120 млн. км^2 , або 1/6 (за іншими джерелами – до 30 %) усієї поверхні океану. За даними супутникової фотозйомки, нафтовою (майже мономолекулярною) плівкою покрита вже третина поверхні Світового океану. Через наявність цієї плівки порушується контакт поверхні води з повітрям, зменшується вміст розчиненого у воді кисню, внаслідок чого і гинуть численні види макро- та мікрофлори. Крім того, плівка на поверхні океану уповільнює випаровування води, внаслідок чого повітряні маси недостатньо насичаються водяними парами і несуть на континенти менше опадів. Таким чином, тоненька нафтова плівка на поверхні Світового океану може змінити клімат цілих материків [78, 79, 80, 81]. За існуючими міжнародними нормативами аварія на морі визначається такою при витoku

понад 50 тонн нафти. За статистикою до 1985 року, в Світовому океані 2 % нафтового забруднення припадало на видобуток нафти на шельфі; 9 % – на природні джерела, 13 % – на атмосферні опади; 46 % – на побутові та індустріальні стічні води (включаючи розчинені нафтові вуглеводні, принесені зі стоком рік) і 30 % - на транспортування і позаштатні ситуації [82, 83, 84]. В даний час частка забруднень НП, яка припадає на транспортування, скоротилася до 24 %, а частка, що припадає на побутові та індустріальні стічні води, зросла до 50 %. У світі щорічно виникає понад 60 потужних аварій та близько 20 тис. випадків, пов'язаних із забрудненням НП довкілля [85, 86, 87].

Таким чином, перелік джерел забруднювачів довкілля нафтового походження різноманітний, це підприємства промисловості, насамперед нафтодобувної та нафтопереробної, теплоенергетики (викиди, скиди, відходи); місця зберігання нафтопродуктів; автотранспорт (викиди, бруд автомобілів, протоки, розливи нафтопродуктів при технічних несправностях); дорожні покриття (нафтові бітуми, дощові стоки); несанкціоновані автостоянки і місця для миття та ремонту автотранспорту. Внаслідок негативного впливу нафти та НП на довкілля спостерігається забруднення усіх його компонентів: атмосферного повітря, підземних та поверхневих вод, ґрунту.

1.3 Негативний вплив нафти та нафтопродуктів на ґрунти

Ґрунт традиційно прийнято розглядати як особливу природну оболонку, здійснюючу взаємодію між біосферою, гідросферою та атмосферою землі. Ґрунтовий покрив здійснює вплив і здебільшого визначає багато процесів, які відбуваються в біосфері. В навколишньому середовищі він відіграє роль буфера – поглинач, руйнівника та нейтралізатора різних забруднень [88, 89, 90]. Ґрунт – це найважливіша складова наземних екосистем, яка визначає характер та швидкість потоків речовини та енергії,

колообіг елементів у біосфері. Він виконує головну роль в забезпеченні продуктами харчування та піддається найбільш інтенсивному впливу зі сторони людини [91].

Майже 50 % нафти від усіх втрат потрапляє у ґрунт. У ґрунтах НП можуть знаходитися в наступних формах:

- у пористому середовищі – в пароподібному і рідкому легкорухомому стані, у вільній, розчиненій водній, або водно-емульсійної фазі;
- у тріщинах – у вільному нерухомому стані, граючи роль в'язкого або твердого цементу між частинками і агрегатами ґрунту, в сорбованому стані на частинках ґрунту, в тому числі – гумусу;
- у поверхневому шарі ґрунту у вигляді щільної органо-мінеральної маси [92, 93, 94, 95].

Забруднення ґрунту НП може призвести до цілого ряду негативних еколого-гігієнічних наслідків: порушення екологічної рівноваги в ґрунтовому біоценозі; негативному впливу на живі організми в ґрунті; пригнічення або деградації рослинного покриву; зміни структури ґрунту, його аерації та водоемності; зниження продуктивності сільськогосподарських земель та ін. [96, 97, 98, 99, 100]. Забруднення НП ґрунтів впливає на всі складові екосистеми: ґрунтову мікрофлору, рослинний та тваринний світ [101]. Полікомпонентність нафти та мінливість її складу обумовлюють різнобічність негативної дії на ґрунти. Основними механізмами деградації ґрунту при забрудненні нафтою є: безпосереднє пригнічення біологічних процесів токсичними компонентами; зменшення вологості ґрунту та заблокування поживних речовин внаслідок гідрофобізації поверхні важкими вуглеводнями; диспергація ґрунту одновалентними катіонами супутніх солей [102, 103, 104, 105]. НП, завдяки високій адсорбційній здатності ґрунту, довгий час зберігаються в ньому, змінюючи його фізико-хімічні та біологічні властивості. При дії НП рН ґрунтового розчину збільшується у лужну сторону. Склеювання структурних частин ґрунту нафтою призводить до зростання в'язкості та щільності ґрунтової маси, що погіршує його

повітряно-водний режим [106, 107, 108, 109]. Ґрунти, просочені НП, втрачають здатність вбирати і затримувати вологу. Через забруднення ґрунтового покриву НП створюються анаеробні умови, змінюється окисно-відновний потенціал, порушується вуглецево-азотний баланс, змінюється вміст поглинутих основ кальцію і магнію, внаслідок цього ґрунт втрачає свою родючість, стає гідрофобним, підвищується ерозія, вивітрювання [110, 111, 112, 113].

Основним фізико-хімічним механізмом негативної дії нафтових вуглеводнів є створення стійкої гідрофобної плівки на поверхні ґрунтових часточок. Під впливом техногенних потоків нафти значно змінюється морфологічний вигляд ґрунтів. Їх забарвлення стає більш темним. У ґрунтовому профілі забруднених нафтою ґрунтів відзначається тенденція збільшення потужності гумусового горизонту. Збільшується кількість вохристих, іржаво-бурих плям, примазок, залізо-марганцевих плівок по гранях окремих структур, зростає ступінь сегрегації заліза. З часом морфологічні ознаки ґрунту при забрудненні нафтою і НП змінюються [114, 115, 116, 117]. В результаті закупорки капілярів ґрунту нафтою суттєво порушується аерація, створюються анаеробні умови, порушується окислювально-відновлювальний потенціал. У складі ґрунтового повітря превалюють легкі токсичні фракції нафти, шкідливі як для рослин, так і для багатьох мікроорганізмів [118, 119]. Ґрунт стає гідрофобним, а при потужному забрудненні – водонепроникним. Під впливом нафтового забруднення ґрунт втрачає водопідіймальну здатність, різко знижується його водоемність. Нафта та НП, потрапляючи в ґрунт з певними кислотно-лужними умовами, порушують рівновагу природних процесів: відбувається лужнювання, що зумовлено додаванням нафти, що має нейтральну або слаболужну реакцію середовища. Під дією нафти відбувається перебудова ґрунтового поглинаючого комплексу. Переважання хлоридно-натрієвого складу супутніх нафті мінералізованих вод визначає переважне використання катіонів натрію в ґрунтовій воді, збільшуючи ємність катіонного обміну,

кількість поглинених катіонів і ступінь солонцюватості ґрунтів, що є специфічною особливістю нафтозабруднених ґрунтів в техногенний період [120, 121, 122, 123]. Під впливом забруднювачів у ґрунті збільшується як загальний вміст органічного вуглецю за рахунок вуглецю нафтового походження, так і частка залишку в результаті включення продуктів біорозпаду аліфатичних компонентів нафти до складу гумінових кислот. Це підтверджується підвищенням активності деяких ферментів (поліфенолоксідази), що беруть участь у процесах гуміфікації. Забруднення ґрунтів нафтою викликає депресію процесу нітрифікації і різке зменшення нітратів, що пояснюється зниженням парціального тиску кисню. Факт зменшення рухомого азоту з біохімічної точки зору пояснюється наступним: при надлишку вуглецевмісних сполук енергійно розмножуються ті мікроорганізми, які активно засвоюють рухливий азот [124, 125, 126]. Таким чином, забруднення ґрунтів нафтою, її продуктами значно змінює його морфологічний вигляд, водно-фізичні властивості, кислотність, комплекс обмінних процесів, гумусний стан ґрунтів, азотний, фосфатний і калійний режими. Порушення властивостей ґрунту пов'язане зі зміною його структури, повітряного режиму, буферності. Таким чином, нафта, потрапляючи в ґрунт, призводить до значних, а часом і до незворотних змін, при цьому посилюються небажані природні процеси, такі як: ерозія ґрунтів, дефляція, кріогенез [127, 128, 129].

У залежності від ряду факторів: хімічних і фізичних властивостей забруднюючої речовини, водного режиму і гранулометричного складу ґрунту, рівня і терміну забруднення, вплив вуглеводнів на властивості ґрунту значно різниться. Набуті зміни можуть мати сталий характер, можуть зменшуватися з часом, а можуть проявлятися лише в окремі, несприятливі за зволоженням роки [130]. Гідрофобні властивості ґрунтів, що зазнали вуглеводневого забруднення, значною мірою визначені концентрацією забруднюючої речовини та її якісним складом. Легкі фракції нафти та відповідні НП (бензин, гас) впливають на ці властивості ґрунту слабо і

короткочасно, а гідрофобізуюча дія мазуту та інших важких НП є дуже сильною і не зникає принаймні протягом п'яти років спостережень [131, 132]. В цей період час всмоктування краплі води у ґрунт, забруднений бензином, гасом та дизпаливом, на цей період становив 3-5 секунди, мазутом – 20-30 секунд, а у дуже забруднений бітумізований ґрунт – більше 10 хвилин [133]. Отже, вирішальне значення у тривалості негативної дії забруднення має створення гідрофобних умов важкими вуглеводнями. Внаслідок цього, найбільшу небезпеку становлять мазут, гудрон, бітум та інші стійкі до розкладу НП. Природне відновлення ґрунтових екосистем, забруднених нафтою, довготривалий і складний процес [134].

Крім впливу на фізико-хімічні властивості ґрунту, НП негативно впливають на біологічні властивості ґрунту. Загальна особливість всіх нафтозабруднених ґрунтів – зміна чисельності та обмеження видової різноманітності ґрунтової мікрофауни і мікрофлори [135]. Крім того, нафтове забруднення пригнічує фотосинтетичну активність рослин. Під впливом нафти та її компонентів при концентраціях нафти більше 1-5 г/кг змінюється чисельність мікроорганізмів основних фізіологічних груп, погіршуються агрофізичні, агрохімічні властивості ґрунту, знижуються активність окисно-відновлювальних гідролітичних ферментів, забезпеченість ґрунту рухомими формами азоту і фосфору. На розкладання нафти в ґрунті головним чином впливає функціональна активність комплексу ґрунтових мікроорганізмів, які забезпечують повну мінералізацію нафти і НП до вуглекислого газу і води [136, 137]. На першій стадії спостерігається масова загибель фауни; на другій стадії – підвищена мікробіологічна активність спеціалізованих мікроорганізмів з подальшою поступовою еволюцією біоценозу. Нафтове забруднення ґрунту пригнічує мікробіологічні та біохімічні процеси, викликає зміну структури біоценозів, активності та спрямованості ґрунтоутворювального процесу. Забруднення нафтою істотно змінює комплекс ґрунтових актиноміцетів, знижуючи їх чисельність і збіднюючи видовий склад. Крім того, в забрудненому нафтою ґрунті зростає число

фітопатогенних і фітотоксичних видів мікроскопічних грибів. Розвиток фітотоксичних форм грибів може посилити негативний вплив на ґрунт нафтового забруднення [138, 139]. Показано, що забруднення нафтою призводить до суттєвого (на два порядки) зниження чисельності гетеротрофної частини мікробного комплексу, зазначеного на початкових етапах впливу нафти. Через три місяці відбувається відновлення чисельності гетеротрофів. Спочатку, в інтервалі концентрацій нафти, відповідних зоні гомеостазу (до 1 г/кг), вона виступає як біологічний стимулятор. Більш високі дози (зона стресу 1-30 г/кг) призводять до незворотних змін мікробіологічних властивостей ґрунту, а в подальшому, – до порушення його водно-повітряного режиму. Потім, в зоні резистентності, пригнічується життєдіяльність інших гетеротрофних мікроорганізмів, рослин і тварин. Нарешті, при ще більших дозах, в зоні репресії, нафта виступає як інгібітор біологічної активності ґрунту. Зміни мікробіологічних параметрів ґрунту можна розглядати як суттєві екологічні порушення. Вони зафіксовані при концентраціях нафти більше 1-5 г/кг залежно від типу ґрунту [140, 141].

Процес природного фракціонування і розкладання нафти починається з моменту її надходження на поверхню ґрунту. Виділяють три найбільш загальних етапи трансформації нафти в ґрунтах: 1) фізико-хімічне і частково мікробіологічне розкладання аліфатичних вуглеводнів; 2) мікробіологічне руйнування головним чином низькомолекулярних структур різних класів, новоутворення смолистих речовин; 3) трансформація високомолекулярних сполук; смол, асфальтенів, поліциклічних вуглеводнів [142, 143]. Вказані процеси розглядаються як складові самоочищення і відновлення. Самоочищення ґрунтів від забруднення НП залежить від ступеню забруднення, природно-кліматичних умов, фізико-хімічних характеристик ґрунтів. Процес самоочищення може займати від одного до кількох десятків років. Завдяки високій адсорбуючій здатності ґрунту НП тривалий час зберігаються в ньому, змінюючи при цьому його фізико-хімічні та біологічні властивості. За цей час відбувається зміна складу нафти за рахунок

випаровування легких компонентів, деградації в результаті хімічного окислення, розкладання мікроорганізмами її органічних складових. Мікробіологічне розкладання визначає остаточний результат утилізації складових нафти в ґрунті. Самоочищення ґрунту від НП обумовлено комплексним впливом фізичних, хімічних і біологічних факторів. При забрудненні поверхневого шару ґрунту виділяють наступні етапи трансформації нафти: випаровування або вивітрювання легких компонентів; незворотна сорбція вуглеводнів частинками ґрунту; хімічні та біохімічні процеси деградації ґрунту [144, 145, 146, 147].

Таким чином, при забрудненні ґрунту НП здійснюється комбінований вплив на усі його властивості, проявляються певні закономірності цього впливу, трансформації та самоочищення ґрунту, завдяки чому може бути обґрунтовано гранично допустимі концентрації (ГДК) НП у різних типах ґрунтів.

1.4 Гігієнічна оцінка методів очистки ґрунту від забруднення нафтою та нафтопродуктами

Природне відновлення ґрунтових екосистем, забруднених нафтою та НП, є довготривалим і складним процесом [8, 13]. Ґрунти під впливом забруднення нафтопродуктами відновлюються набагато гірше, ніж водне і повітряне середовище, оскільки вони здатні акумулювати і закріплювати токсичні речовини [148, 149, 150]. Досліджено, що природна трансформація нафтопродуктів у ґрунті в результаті аварійних виливів доволі тривала у часі і становить 45 і більше років [151]. Отже, питання відновлення ґрунтів забруднених нафтопродуктами є надзвичайно актуальним.

На сьогоднішній день існує декілька методів очищення ґрунту забрудненого нафтою та НП, застосування яких залежить від умов регіону, характеру та рівня забруднення. Застосовують наступні основні методи: механічні, фізико-хімічні, біологічні та комплексні.

Механічні методи. Використовуються зазвичай при значних забрудненнях ґрунту нафтою (аварійні розливи). Механічна рекультивація передбачає собою засипання нафтової плями ґрунтом, або видалення найбільш забрудненого шару землі з подальшим вивозом на полігони відходів, або переміщення та змішування забруднених шарів ґрунту з незабрудненими землями в результаті зорювання. Для ліквідації нафтового забруднення використовують також центрифуги. Як правило, на першому етапі проводять локалізацію розлитої нафти шляхом утворення за допомогою бульдозеру земляного вала біля метра заввишки. Після чого, якщо дозволяють місцеві умови, поруч з містом розливу нафти споруджують котлован-відстійник, який встеляють нафтонепроникною плівкою. Потім з міста локалізації нафту перекачують в котлован, а вже з нього нафту або відправляють на товарний склад, або переправляють на подальшу переробку. Для видалення нафти використовують центрифуги ОГШ-132 та ОГШ-502 [152, 153, 154, 155, 156].

Фізико-хімічні методи. Засновані на використанні фізико-хімічних властивостей речовин та їх здатності до взаємодії з нафтою та НП. Найбільш поширеними з них є реагентна нейтралізація нафтозабруднених ґрунтів, спалювання нафти, екстракція паром, відновлення територій за допомогою ініційованого гумінового сорбенту, промивання забрудненого нафтою ґрунту, використання активованого торфу, очищення твердих поверхонь за допомогою гідрофобного органомінерального нафтового сорбенту, використання твердих сорбентів, сорбентів на основі жирних кислот [157, 158, 159]. Суть локалізації нафтовуглеводневого забруднення з використанням фізико-хімічних методів полягає в екрануванні поверхні розлитого НП; перетворенні його на гелеподібний або твердий стан, що необхідно для забезпечення запобігання його випаровуванню та загоранню. Для перетворення нафтопродукту на гелеподібний, загущений або твердий стани розроблені спеціальні структуроутворювачі та інші хімічні речовини. Інтенсивність випаровування можна зменшити або майже повністю

виключити, покриваючи поверхню забруднювача шаром піни з поверхнево-активних речовин [160, 161, 162]. Для цього створені спеціальні піноутворювачі. Збір розлитих рідких НП з поверхні ґрунту механічним методом, у більшості випадків, проводиться за допомогою спеціальних насосів – мулозбірників. Застосування сорбентів ефективно тільки при зборі невеликих кількостей нафтопродукту з ґрунту, а тому при великих виливах він може використовуватися на етапі «дозбирання» палива після застосування збираючого устаткування. Використання сорбентів потребує детальних досліджень для кожної окремої території. Відомо, що ґрунти мають різну будову та біохімічний склад, і відповідно, по-різному будуть поводитися із забрудненням [163, 164]. Так, торф'яні ґрунти відразу вбирають нафту і НП (кілограм торфу може утримувати від 100 до 500 грамів НП), піщані та глинисті ґрунти утримують приблизно в 100 разів менше, і у разі розливу нафтова пляма майже повністю залишається на поверхні. Сорбенти поділяють на неорганічні (вуглецеві, не вуглецеві), природні органічні і органо-мінеральні, також синтетичні та біосорбенти. До природних віднесені сапропельні (торф'яний мох, сорбенти на основі торфу та на основі сапропелю), сировина рослинного та тваринного походження, целюлозовмісні (відходи целюлозного виробництва, відходи деревини, целюлозовмісні матеріали). Наразі використовується близько 200 видів сорбентів для ліквідації забруднень нафтового походження, які можна класифікувати за різними ознаками: походженням, дисперсністю, призначенням, за способом утилізації [165]. Якість сорбентів визначається їх ємністю по відношенню до нафти, ступенем гідрофобності, плавучістю після сорбції нафти або нафтопродуктів, можливістю десорбції, регенерації або утилізації сорбенту.

Як неорганічні сорбенті використовуються також відходи виробництва та матеріали природного походження. До таких сорбентів можна віднести глини різних видів, діатомітові породи, цеоліти, туфи, пемзу та інше. Разом з цим, вони мають дуже низьку ємність (70-150 % по нафті) і

абсолютно не утримують леткі фракції бензину, гасу, дизельного палива. При ліквідації розливів нафтопродуктів на воді неорганічні сорбенти тонуть разом з поглинутою речовиною, не вирішуючи проблеми очищення води від забруднень. Практично єдиними методами утилізації цих сорбентів є їх промивання екстрагентами або водою з поверхнево-активними речовинами, а також випалювання [92, 166].

Синтетичні сорбенти виготовляються на основі гідратцелюлози, поліуретану в губчастому або гранульованому виді, також поліпропіленових волокон, формованих в неткані рулонні матеріали різної товщини, застосовується також формований поліетилен з полімерними наповнювачами та інші види пластиків (США, країни ЄЕС, Японія). Синтетичні матеріали, як правило, мають високу нафтоємність, проте більшість з них токсичні (що обмежує їх використання у вигляді тонких порошоків), особливо у разі загоряння. Найбільш перспективними для ліквідації вуглеводневих забруднень є природні органічні та органо-мінеральні сорбенти. Найчастіше застосовують деревну тріску і ошурки, модифікований торф, висушені зернові продукти, шерсть, макулатуру, відходи виробництва льону. Одним з кращих природних сорбентів, схожих за своєю здатністю до поглинання на модифікований торф, є шерсть. Вона може поглинути до 8-10 кг нафти на тону своєї маси, при цьому природна пружність шерсті дозволяє віджати велику частину летких нафтових фракцій. Проте після декількох таких віджимань шерсть стає непридатною для подальшого використання. Висока вартість шерсті, недостатня її кількість і високі вимоги до зберігання (шерсть притягує гризунів, комах, зазнає біохімічного перетворення) не дозволяють вважати її перспективним сорбентом [167, 168, 169]. Окрім шерсті ефективним сорбентом є ошурки, які добре і швидко поглинають забруднення, але ще краще вбирають вологу, тому для ефективного їх застосування потрібне попереднє їх насичення водовідштовхувальними речовинами, наприклад, жирними кислотами. Утворене гідрофобне покриття забезпечує гарну якість нафтових сорбентів, але є дуже недовготривалим.

Аналогічною є ситуація по відношенню до торфу, який набагато перевершує по своїй потенційній сорбційній здатності ошурки і навіть шерсть. В Україні широко використовується високоефективний сорбційний матеріал Екоморф для ліквідації аварійних розливів нафти і нафтопродуктів на основі екологічно чистої природної сировини – торфу. Адсорбенти на основі торфу здатні зібрати розливи з будь-якої поверхні та утримувати їх, не даючи повторно поширюватися [170, 171]. Для сорбенту Екторф величина ємності за сирію нафтою складає 3-5 г/кг. При обробці спеціальними модифікаторами нафтоємність торф'яних сорбентів може бути збільшена. При цьому плавучість в насиченому стані складає від 2 до 10 діб завдяки невеликій величині водопоглинення (70-100 %). При товщині плівки забруднень 0,1 см і температурі навколишнього середовища 12-15 °С витрата при аварійних розливах складає 0,2-0,3 кг/м². Сорбент характеризується простотою нанесення і збору вручну з використанням підсобних механічних пристосувань, або із застосуванням спеціальних нагнітальних і всмоктуючих устаткувань, авіаційної техніки.

Утилізація нафтонасичених сорбентів здійснюється або спалюванням, або компостуванням з ґрунтом. На основі деструкторів вуглеводнів і нафтопоглинаючих сорбентів в Україні створені препарати Еколан і Родойл для очищення ґрунту і води від нафтових забруднень. Використання препаратів не спричиняє негативного впливу на гідробіонтів прісноводних екосистем. Головною перевагою даних сорбентів є здатність практично повністю ліквідувати нафтопродукти безпосередньо на місці застосування. При цьому, як сам сорбент, так і продукти його взаємодії з нафтопродуктами є екологічно нешкідливими і не вимагають спеціальної утилізації. Використання вище розглянутих сорбентів полягає в їх розсіюванні вручну, механічними або пневматичними пристроями. Вилучення поглинутої речовини із сорбентів може відбуватися компресійними методами (віджимання на фільтр-пресах, центрифугах) чи термічними методами. (відгін летких фракцій шляхом нагріву сорбентів без доступу повітря до 250-

300 °C). Проте при використанні компресійних методів порушується структура сорбентів та їх ємність, що призводить до збільшення кратності їх регенерації при подальшому використанні. Ці методи можна використовувати лише з урахуванням термостійкості сорбційного матеріалу [172, 173, 174, 175].

Існуючі механічні та фізико-хімічні методи очищення ґрунту від нафтового забруднення є дуже коштовним та ефективні тільки при певному рівні забруднення (не менше 1 % нафти в ґрунті), що пов'язано з додатковим занесенням забруднення та не забезпечує повного очищення. В наш час, найбільш перспективним методом для очистки нафтозабруднених земель, як в економічному, так і в екологічному плані є біологічний метод.

Біологічні методи. Суть їх полягає у застосуванні мікроорганізмів-деструкторів (нафтоокислювальних бактерій). Використовуються також поверхнево-активні речовини мікробного походження (біоПАР, біосурфактанти) – продукти синтезу нафтоокиснювальних бактерій, механізм дії яких полягає в десорбції та солюбілізації вуглеводнів, а також – у стимуляції активності деструкторів нафти [176, 177, 178, 179, 180]. Існує досить велика група вуглеводнеокислювальних мікроорганізмів, які включають в себе бактерії родів *Arthrobacter*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, гриби родів *Trichoderma*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mortirella* і дріжджі *Aureobasidium*, *Candida*, *Rhodotorula*, а також різні актиноміцети [181, 182, 183, 184, 185]. *Біоремедіація* включає в себе два головних підходи для очищення забруднених нафтою та НП земель: біостимуляція – активізація деградуючої властивості мікроорганізмів, які знаходяться безпосередньо в забрудненому ґрунті, шляхом внесення біогенних елементів, різних субстратів кисню; біодоповнення – інтродукція природних мікроорганізмів, попередньо модифікованих або виділених з різних забруднених джерел [186, 187, 188, 189, 190].

Як показують дослідження, направлені на вивчення впливу біопрепаратів на ґрунтові процеси, застосування мікроорганізмів в декілька разів інтенсифікує метаболізм нафтозабрудненого ґрунту, зменшуючи час повного розкладання нафти на безпечні для оточуючого середовища речовини до декількох місяців [145, 191].

В наш час також широко застосовуються методи фітореMediaції. При використанні цього методу застосовуються нафтотолерантні рослини, здатні накопичувати ксенобіотики у своїй масі, піддавати їх метаболічним перетворенням, або просто сорбувати на своїй поверхні [192, 193, 194, 195]. Принцип відновлення ґрунтів за допомогою вищих рослин полягає в тому, що рослинні організми покращують фізико-хімічні властивості забрудненого ґрунту і таким чином сприяють деструкції нафти відповідними мікроорганізмами [196, 197, 198]. Перспективними методами є поєднання фіто- та біореMediaції з метою очищення ґрунту від забруднення нафтою. Для зазначеного застосовуються рослини сої щетинистої з родини бобових та люцерни, для яких встановлено толерантність до умов ґрунту, забрудненого нафтою. Вказані рослини формують потужні кореневі системи з численними бічними коренями, що сприяє розпушенню забрудненого ґрунту [199, 200].

Одною з форм фітореMediaції є фітофлавононізація, за рахунок якої НП або продукти їх трансформації, що надійшли через кореневу систему, виділяються в атмосферу завдяки транспірації. Однак у фітофлавононізації виявлено ряд обмежень: нетрансформовані токсиканти, що виділилися в атмосферу, можуть бути залучені в харчовий ланцюг і стати причиною вторинного забруднення НС. Для фітофлавононізації використовуються дерева роду тополя, жито посівне, сорго, конюшину, люцерну [201, 202, 203, 204]. Розроблено метод очищення нафтозабруднених ґрунтів за допомогою рослин *Carex hirta* (осока шершаволиста), який дозволяє у короткі терміни знижувати рівень вмісту нафти й НП у ґрунті, покращувати його біологічні та фізико-хімічні властивості. У той же час цей метод є екологічно безпечним і дешевим способом фітореMediaції та рекомендується для використання під

час реалізації програм загальнодержавного та регіонального рівнів для боротьби з деградацією земель в Україні відповідно до затверджених Кабінетом Міністрів України першочергових заходів, спрямованих на виконання положень Конвенції ООН щодо боротьби з деградацією земель [205].

Комплексні методи. Вони являють собою сукупність засобів для поліпшення стану ґрунтів і усунення нафтового забруднення, що реалізуються шляхом застосування механічних, фізико-хімічних і біологічних методів очищення в комплексі з агротехнічними і (фіто) меліоративними роботами [206].

На підставі отриманих даних слід розробити конкретні спеціальні методи і технології реабілітації ґрунтів від нафтопродуктів. Оцінку ефективності реабілітації ґрунтів слід проводити у порівнянні з гігієнічними нормативами: ГДК або орієнтовно допустимі концентрації (ОДК).

1.5 Методи контролю та визначення нафтопродуктів у ґрунті

При здійсненні еколого-гігієнічної оцінки рівня небезпеки НП для довкілля необхідно мати інформацію за такими характеристиками: вміст НП в окремих компонентах, швидкість їхньої хімічної та біологічної деструкції, рівень токсичності НП стосовно живих організмів [207]. На основі хімічного аналізу забруднених ґрунтів отримують дані про вміст НП у них. Водночас для вивчення потенційного впливу на екосистему необхідною є оцінка через серію біотестів. У біотестуванні основним критерієм оцінки забруднення виступає не концентрація поллютанта, а реакція та відповідь живого організму [208, 209, 210]. Перевагою біотестування токсичності забрудненого середовища є урахування впливу антагоністичних і синергічних взаємодій поллютантів, сумісної біологічної активності впливу фізико-хімічних факторів на біоту. Крім того, методи біотестування, які ґрунтуються на вивченні характеру зворотної реакції тест-організмів, характеризуються простотою і

доступністю досліджень, оперативністю, повторюваністю й достовірністю отриманих результатів, економічністю. При відборі тест-об'єктів суттєвим є використання високочутливих до дії забруднювальних компонентів організмів. Також важливою вимогою є обов'язкова зворотна реакція тест-організму на дію токсиканта [211, 212, 213]. Рослини є первинними ланками трофічних ланцюгів, виконують важливу роль у поглинанні різноманітних забруднювачів і постійно зазнають їхнього впливу внаслідок закріплення на субстраті. Саме тому рослини вважають найбільш зручними об'єктами для біомоніторингу ґрунтів. Оперативну інформацію про фітотоксичність забрудненого ґрунту можна отримати, використовуючи тест-об'єкти (насіння і проростки рослин) і різноманітні тест-функції (динаміка проростання насіння, відсоток схожості, довжина головного і бічних коренів, висота пагона тощо). Відомо, що рослинні об'єкти відрізняються за фізіологічними характеристиками і біохімічним складом, їхня реакція значно залежить від умов середовища, умов проведення експерименту. У зв'язку з цим при застосуванні кожної рослинної тест-системи необхідним є етап калібрування – випробовування даної тест-системи з використанням різних концентрацій забруднювачів. Проведення оцінки токсичності нафтозабруднених ґрунтів методами фітотестування і встановлення залежності „доза-ефект” із подальшим обґрунтуванням методичних рекомендацій для розробки експрес-методу кількісного визначення відповідних концентрацій нафти у ґрунті запропоновано на підставі різних видів рослин – льону звичайного (*Linum usitatissimum* L.), соняшника однорічного (*Helianthus annuus* L.), ріпаку озимого (*Brassica napus* L.), проса дикого (*Panicum miliaceum* L.), крес-салату (*Lepidium sativum* L.), огірка звичайного (*Cucumis sativus* L.) на основі аналізу схожості насіння, довжини кореня і висоти пагона, коефіцієнтів варіації морфометричних параметрів [214, 215, 216, 217, 218, 219].

Однак, зазначені методи широко не застосовуються тому, що не дають відповіді на питання про рівень та ступінь забруднення ґрунту НП. Для попередження критичного забруднення слід своєчасно та регулярно

проводити моніторинг вмісту у ґрунті НП. Визначення нафти і НП у ґрунті можна здійснювати диференціальними (газова, газорідина і високоефективна рідина хроматографія, хромато-маспектрометр) або інтегральними (гравіметрія, УФ- та ІЧ-спектрофотометрія, люмінесценція) методами.

Гравіметричний метод. Полягає у попередній екстракції НП з проби органічними розчинниками (хлороформом, гексаном, пентаном); очищенням екстракту від полярних речовин шляхом пропускання його через колонку з сорбентом (оксид алюмінію II ступеня, що містить 3% H_2O), силікагелем, флоросилом (основний силікат магнію); видаленням екстрагенту шляхом його випарювання та зважування залишків для визначення маси суми НП. Недоліком цього методу є його невисока точність та низький поріг виявлення [220, 221, 222].

Інфрачервона (ІЧ) спектрофотометрія. Один з найбільш інформативних методів. Він заснований на екстракції НП з проби чотирьоххлористим вуглецем або хлоридом, очищенням екстракту від полярних сполук методом колонкової хроматографії на оксиді алюмінію і подальшій реєстрації поглинання вимірювання в області спектру $4000-600\text{ см}^{-1}$ [7, 223, 224].

Флуориметричний метод. Заснований на екстракції НП гексаном, очистці при необхідності екстракту з наступним виміром інтенсивності флюоресценції екстракту, що виникає в результаті оптичного збудження. Слід зауважити, що у формуванні аналітичного сигналу приймають участь тільки ароматичні вуглеводні. Метод відрізняється високою чутливістю та експресністю [225, 226, 227].

Хроматографічні методи. Найбільш перспективними методами для моніторингу НП з одночасною ідентифікацією та розшифруванням хімічного складу є: газова хроматографія (ГХ) та тонкошарова хроматографія. Найбільш розповсюджений метод ГХ, особливо в поєднанні з ІЧ спектрометрією, який дає змогу визначити індивідуальні компоненти в

суміші НП. Сам метод ГХ заснований на розділенні вуглеводнів нафти на неполярній фазі в режимі програмування температури. НП екстрагуються із проби органічними розчинниками, екстракт очищають оксидом алюмінію та аналізують. ГХ дає змогу встановити як сумарний склад, так і окремі типи НП [228, 229, 230, 231]. Метод тонкошарової хроматографії в основному використовується для ідентифікації мазуту, моторних масел, паливних змазок, вугільних залишків, які входять до складу сирової нафти. Метод заснований на розділенні компонентів суміші на окремі зони на пластинці з сорбентом в процесі руху по ній органічного розчинника. Візуалізацію та кількісний розрахунок проводять шляхом опромінення пластинки УФ-світлом. Також основною перевагою хроматографічних методів є виявлення не тільки НП, а й джерел їх надходження [232, 233].

Враховуючи вищесказане слід зауважити, що ІЧ-спектрометрія, флуориметричні та хроматографічні методи обмежені в використанні внаслідок високої вартості, а основним на сьогоднішній день є гравіметричний метод, який не дає точної характеристики складу та вмісту НП у ґрунті. Тому в майбутньому слід звернути увагу на розробку більш інформативних та менш коштовних методів визначення НП у ґрунті.

1.6 Проблеми регламентування нафтопродуктів у ґрунті

На сьогоднішній день в вітчизняній та світовій науці та практиці розглянуто багато питань про нормування та забруднення ґрунту НП. Але низка питань залишаються не вирішеними. Наприклад, для нафти, бензину, дизельного палива (ДП), моторної оливи (МО), трансформаторної оливи (ТО) та інших НП, не встановлені ГДК, як загальнодержавні, так і регіональні або локальні з урахуванням місцевих еколого-геохімічних умов. Відсутність науково обґрунтованих та затверджених ГДК, ускладнює планування та проведення рекультиваційних робіт, що в свою чергу ускладнює розрахунок шкоди, яка наноситься забрудненням ґрунту нафтою

та НП [234, 235]. В даний час серед країн найближчого зарубіжжя ГДК НП у ґрунтах затверджено у чинному порядку у Татарстані, Республіці Коми, Ханті-мансійському автономному окрузі РФ, де ГДК становить 1,5 г/кг за лімітуючим транслокаційним показником шкідливості [236, 237]. В Білорусії ГДК нафтопродуктів у ґрунті встановлюється в залежності від категорії земель: землі сільськогосподарського призначення – 50 мг/кг, землі населених пунктів, садівничих товариств, дачних кооперативів – 100 мг/кг, землі промисловості, транспорту, зв'язку, енергетики, оборони та іншого призначення – 500 мг/кг, землі природоохоронного, оздоровчого, рекреаційного, історико-культурного призначення, землі лісного та водного фонду, землі запасу – 50 мг/кг [238].

Загалом в ряді випадків багато країн орієнтуються на фонові значення вмісту НП у ґрунті. Так, наприклад, для деяких регіонів РФ встановлено регіональні ОДК нафтопродуктів: де ведеться видобуток нафти – на рівні 100 мг/кг, де не ведеться – 40 мг/кг [239]. За даними літературних джерел у багатьох закордонних країнах безпечні рівні вмісту НП у ґрунті значуще відрізняються в залежності від кліматичних умов та ґрунтових відмінностей районів досліджень, і коливається в межах від 5000 до 75000 мг/кг. У Нідерландах для оцінки забруднення ґрунтів застосовують три рівні: фоновий з вмістом НП – 50 мг/кг, підвищеного забруднення – 1000–5000 мг/кг, високого забруднення – 5000 мг/кг. У Німеччині та деяких західних країнах вміст НП на рівні 2000 мг/кг вважається малим забрудненням [144]. У Росії, де не встановлено регіональних ОДК, забруднення ґрунту НП оцінюється за рівнями: допустимий – до 1000 мг/кг, низький – 1000–2000 мг/кг, середній – 2000–3000 мг/кг, високий – 3000–5000 мг/кг, дуже високий – понад 5000 мг/кг [241]. В Україні ГДК нафти і продуктів її переробки в ґрунті не визначені, а відповідні дослідження найчастіше посилаються на ОДК (200 мг/кг) [9].

Враховуючи вищесказане очевидно, що ГДК нафти та НП в ґрунті не може бути єдиним для всіх видів НП, типів ґрунтів та природних зон. ГДК

повинно залежати від факторів, які визначають вплив речовини на властивості и склад ґрунту та рослин, від потенціалу самоочищення ґрунту та від даного виду забруднення. Тому на сьогоднішній день регіональна регламентація вмісту НП у ґрунті є дуже актуальною.

В и с н о в к и

Результати досліджень вітчизняних та зарубіжних авторів свідчать про те, що навіть, у містах де не ведеться видобуток і переробка нафти та НП, відбувається постійне забруднення ґрунтів цими речовинами. Разом з тим дані щодо його характеру та масштабів на території великих промислових міст є доволі суперечливими, до кінця не з'ясовані особливості такого забруднення для різних функціональних зон, тому ці питання потребують подальшого вивчення.

Натепер не існує єдиних гігієнічних регламентів вмісту НП у ґрунті, а ГДК, що існують у зарубіжних країнах є доволі різноманітними. Наприклад, у Татарстані ГДК для НП у ґрунті складає 1500 мг/кг за лімітуючим транслокаційним показником шкідливості для всіх типів ґрунтів. В Білорусі ГДК нафтопродуктів у ґрунті встановлюється в залежності від категорії земель и коливаються в межах від 50 до 500 мг/кг. В Україні за роки незалежності системні дослідження з цього питання не проводилися, що робить проблематичним адекватну оцінку існуючих рівнів забруднення для розробки профілактичних заходів. В світлі теорії гігієнічного нормування ЕХР у ґрунті академіка Гончарука Є. Г., яка передбачає необхідність визначення регіональних регламентів для умов конкретного ґрунтово-кліматичного регіону, актуальною є розробка гігієнічних регламентів НП, зокрема для доволі поширених в Україні чорноземів звичайних.

При відновленні забруднених НП ґрунтів загально визначеними є переваги методів біологічної ремедіації. Поряд з цим оптимальні способи застосування

нових типів комбінованих сорбентів для різних параметрів забруднення потребують подальшого вивчення в натурних та експериментальних умовах.

РОЗДІЛ 2

ПРОГРАММА, МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для вирішення задач, які поставлені в роботі, проведено комплексні натурні та лабораторні експериментальні дослідження. При реалізації програми даної роботи були використані наступні методи: лабораторного та натурального гігієнічних експериментів, біологічного тестування, фізико-хімічні, мікробіологічні, санітарно-статистичні методи. Робота проводилася в 6 етапів (рис. 2.1).

На першому етапі проведено аналіз вітчизняної та зарубіжної літератури для вивчення сучасного стану забруднення ґрунтів нафтою та НП в Україні та світі в цілому. Проаналізовано джерела та шляхи потрапляння нафти та НП у навколишнє середовище. Розглянуто методи контролю та ремедіації ґрунту забрудненого НП ґрунту. Вивчено методики визначення НП у ґрунті та проаналізовано сучасні підходи щодо регламентації нафти та НП у ґрунті з метою визначення актуальності теми, мети і завдань дослідження, а також методів для їх вирішення.

На другому етапі наукової роботи були обрані території для оцінки фактичного забруднення ґрунту НП в межах великого індустріального міста. Вміст НП у ґрунті визначали диференційовано за функціональними зонами (сельбищні, промислові та рекреаційні) м. Дніпро. Дослідження проведено з урахуванням екологічної та санітарно-гігієнічної ситуації, що обумовлена місцевими природно-кліматичними та геохімічними особливостями, інтенсивним багаторічним розвитком промислового виробництва різних галузей, а також системою планування та житлової забудови, що історично склалася на території міста. У вибраних зонах спостереження здійснювали системний відбір проб ґрунту на подвір'ях багатоквартирних житлових будинків міста, в межах санітарно захисних зон (СЗЗ) промислових підприємств, в місцях відпочинку, зокрема на пляжах та у паркових зонах з розташованими неподалік потенційними джерелами забруднення НП –

автозаправними станціями та автомобільними дорогами, а також уздовж автомобільних доріг сельбищних зон м. Дніпро.

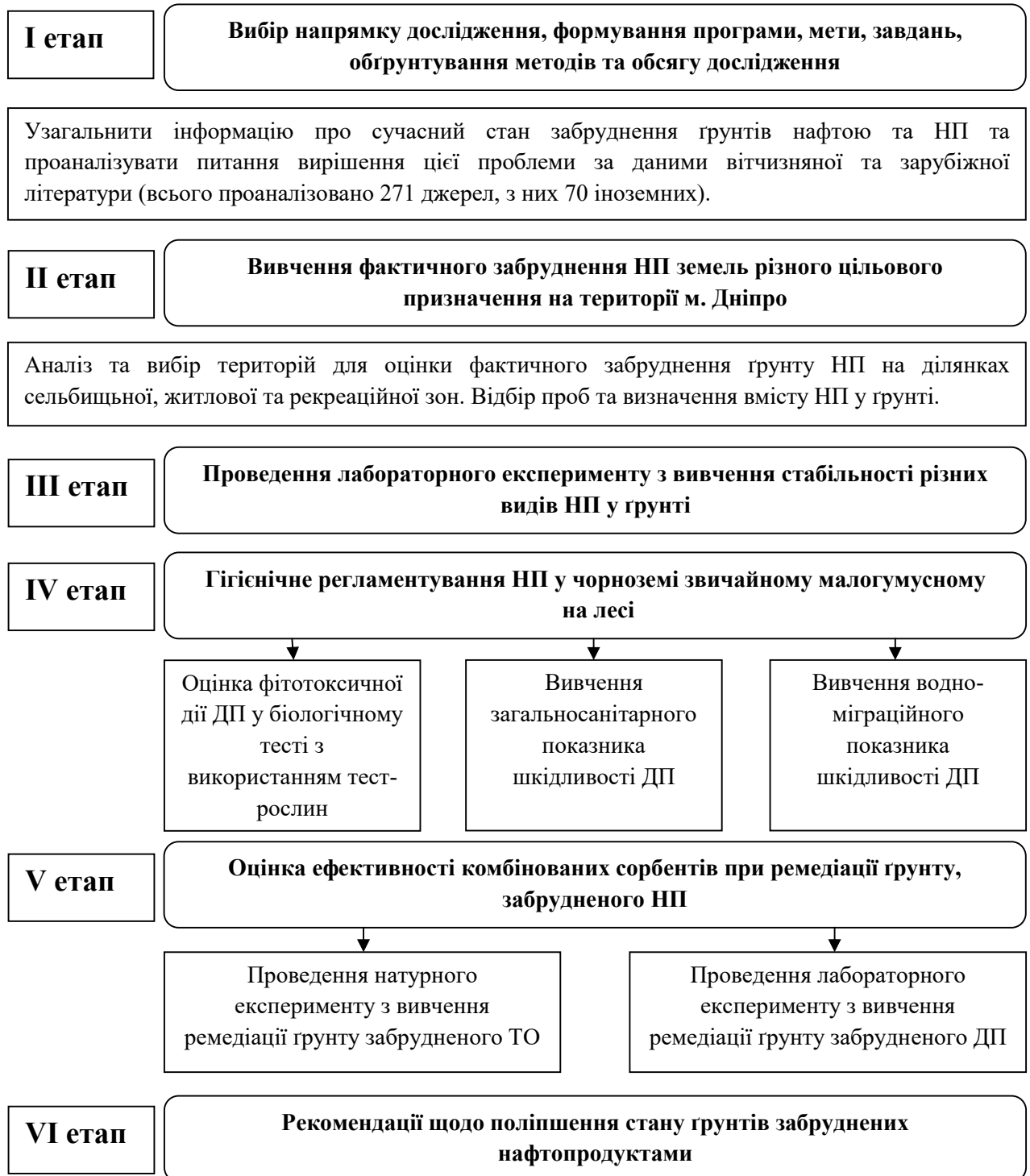


Рис. 2.1 Програма та матеріали дослідження

Відбір проб проводили відповідно до вимог ДСТУ ISO 10381-1:2004 «Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 1. Настанови щодо складання

програм відбирання проб» [242], підготовку проб – відповідно до вимог ГОСТ 17.4.3.01.-86 «Охрана природы. Почвы. методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» [243]. Проби ґрунту у серпні-вересні 2014 р. відбирали із глибини 0-15 см «конвертом» з майданчиків розмірами 5,0 на 5,0 м. Відібрані точкові проби перемішували та формували середню пробу масою 1 кг, яку уміщували у поліетиленовий пакет з відповідним маркуванням номеру, місця і часу відбору. Для досягнення єдиних погодних умов у межах місцевого клімату проби відбирали влітку за короткий проміжок часу (2 тижні). При відборі проб свідомо уникали ділянок з технологічними проливами НП (трамвайні колії і т. п.). Відібрані проби висушували, розминали у ступці та просіювали через сито з діаметром отворів 1 мм. Масову частку НП у ґрунті визначали за допомогою методики виконання вимірювань (МВВ) № 081/12-0116-03. «ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки нафтопродуктів гравіметричним методом» [244], що базується на екстракції органічних речовин із наважки ґрунту хлороформом, видаленні хлороформу, розчинені залишки у гексані, відділені полярних сполук на колонці з оксидом алюмінію, видаленні гексану та гравіметричному вимірюванні маси залишку.

На ділянках відбору проб ґрунту, розташованих вздовж узбіччя автомобільних доріг, розраховували також транспортне навантаження. При розрахунку інтенсивності транспортного потоку враховували кількість транспортних засобів, які проїждять за 1 годину. Підрахунки проводили о 8.00, 12.00, 18.00 та 22.00 годині. Надалі враховували середнє значення транспортного навантаження за годину.

На третьому етапі проводили лабораторний експеримент з визначення стабільності окремих видів НП у ґрунті з використанням дизельного палива (ДП) згідно з ДСТУ 4840:2007 «Паливо дизельне підвищеної якості. Технічні умови» та бензину марки А-92 згідно з ДСТУ 4839:2007 «Бензини автомобільні підвищеної якості. Технічні умови» [245, 246].

В пластмасові стакани місткістю 500 мл вносили по 100 г чорнозему

звичайного. Ретельно перемішуючи додавали по 1,0, 5,0, та 10,0 г кожного палива у трьох паралелях. Визначення НП у ґрунті проводили на 3, 7, 14, 30 та 60 добу за допомогою гравіметричного методу [244].

На четвертому етапі було проведено оцінку фітотоксичної дії ДП у біологічному тесті з використанням тест-рослин, а також вплив ДП на ґрунт за загально-санітарним та водно-міграційним показником шкідливості.

Оцінку фітотоксичної дії ДП у біологічному тесті з використанням тест-рослин проводили у двох різних лабораторних експериментах.

У першому лабораторному експерименті у якості тест-претендентів за умови моделювання максимального впливу ДП використовували 2 рослини: пшеницю озиму та редис скоростиглий, що відносяться до двох різних родин (Злакових та Хрестоцвітів), значно поширені на території України, мають досить короткий вегетаційний період і є достатньо чутливими до дії ДП. Для проведення лабораторного експерименту використовували ДП згідно ДСТУ 4840:2007 [245]. Вивчення фітотоксичності ДП проводили згідно з «Методичними рекомендаціями» [247]. При оцінці фітотоксичної дії ДП враховували динаміку пророщення, схожість та довжину коренів рослин.

На дно чашки Петрі клали два шари фільтрувального паперу і вносили по 15 мл дистильованої води з додаванням дози речовини, яка розраховувалась на з 50 г на 1 кг сухого ґрунту. Рівномірно вносили по 25, 50, 75, 100, 200 та 300 мг ДП, що в перерахунку на 50 г сухого ґрунту дорівнює 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 4,0 та 6,0 г/кг. Надалі висіювали в кожену чашку по 30 насінин пшениці озимої і редису скоростиглого торгової марки «Яскрава» та вкривали їх 50 г шаром чорнозему звичайного малогумусного на лесі (в подальшому чорнозем звичайний), доведеного до 60 % від повної вологомісткості. В ході експерименту на 3, 4, 5, 6 та 7 добу після сходження насіння рахували відсоток пророщення паростків рослин. В кінці експерименту робили заміри довжини коренів (см) за допомогою лінійки вимірювальної металевої 150 мм згідно з ДСТУ ГОСТ 427:2009 «Лінійки вимірювальні металеві. Технічні умови».

Враховуючи відомі фізико-хімічні особливості ДП (гідрофобність та летючість) і для отримання більш об'ємної інформації, у другому лабораторному експерименті було застосовано модифікацію стандартної методики. В якості фітотесту обрана зернова культура – пшениця. На відміну від першого експерименту було змінено тару і кількість ґрунту: чашки Петрі замінені на пластикові пляшки, які містили 0,5 кг чорнозему звичайного, доведеного до 60 % від повної вологомісткості. У пляшки з дослідними зразками ґрунту додавали 1, 2, 4, 8, 10, 12, 14 г/кг ДП згідно ДСТУ 4840:2007. Потім проводили посів насіння пшениці (20 зерен). Експеримент тривав 30 діб. Облік результатів дослідження проводився на 3, 7, 15, 20, 30 добу спостереження. Протягом експерименту оцінювали візуальне пророщення тест-рослин за кількістю проростків пшениці. В кінці експерименту робили заміри довжини коренів за допомогою лінійки виміральної металевої 150 мм згідно з ДСТУ ГОСТ 427:2009 «Лінійки вимірвальні металеві. Технічні умови».

Гігієнічне обґрунтування впливу ДП на мікробіоценоз чорнозему звичайного при визначенні загальносанітарного показника шкідливості, який характеризує зміни біологічної активності ґрунту та визначає його самоочищувальну здатність, проводили за методикою (Е. И. Гончарук, Г.И. Сидоренко, 1986) [248], що характеризує зміни біологічної активності ґрунту та визначає його самоочищувальну здатність. За порогову концентрацією ДП за загальносанітарним показником шкідливості приймали максимальну кількість речовини, яка спричиняла зміни загального числа ґрунтових мікроорганізмів не менше ніж на 50 % тривалістю не більше 5–7 діб. В пластмасові пляшки вносили по 500 г чорнозему звичайного доведеного до 60 % від повної вологомісткості. Ретельно перемішуючи, додавали наступні кількості ДП: 0 (контроль); 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 7,5; 15,0 г, що у перерахунку на 1 кг ґрунту дорівнювало: 0 (контроль), 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 15,0; 30,0 г/кг у трьох повторностях. В ході експерименту на 1, 5, 7, 15, 20 та 30 добу визначали загальне мікробне число

(ЗМЧ) згідно з «Методическими указаниями по санитарно-микробиологическому исследованию почвы» [249].

При вивченні водно-міграційного показника шкідливості в лабораторному експерименті використовували ДП згідно з ДСТУ 4840:2007 [245]. Роботу проводили в два етапи. На першому етапі експеримент проводили у 5 фільтраційних колонах висотою 1,10 м та діаметром 0,25 м, які пристосовані для забезпечення вільної фільтрації води. На другому етапі для проведення експерименту обрали модифікований варіант. Колони відрізнялися від попередніх зменшеним діаметром і висотою та замість модельного ґрунтового еталону (піску) були заповнені чорноземом звичайним з метою відтворення реальних ґрунтових умов степової зони Придніпров'я. Вивчення міграції ДП в системі «ґрунт – ґрунтові води» здійснювали у таких фільтраційних колонах за умови забезпечення вільної фільтрації рідини. Під час експерименту було застосовано 7 фільтраційних колон діаметром 10 см, заповнених шарово: гравієм дрібнозернистим – 2 см; кварцовим піском, виготовленим за ТУ У 14.5-14355988-2001 «Кварцити Васильківського родовища для фільтрів міських водозаборів і водозабірних свердловин» – 2 см; чорноземом звичайним – 30 см. Кожна колона містила 3 кг ґрунту.

На кожен із фільтраційних колон щоденно подавали половину середньої поливної норми води (80 мл) із розрахунку на середньорічну кількість опадів у Дніпропетровській області (400 мм). Після накопичення фільтрату об'ємом 1 дм³ проводили визначення вмісту ДП за допомогою МВВ 99-12-98 «Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації нафтопродуктів в пробах питних, природних і стічних вод на аналізаторі рідини "Флюорат-02"». Методика заснована на екстракції НП гексаном, очистці екстракту за необхідності та наступному вимірюванні інтенсивності флюоресценції екстракту з автоматичним визначенням вмісту НП за допомогою градуйованої

залежності, закладеної в пам'яті аналізатора. Межа кількісного визначення методу складала $0,005 \text{ мг/дм}^3$ [250].

У кожному із колон додавали по 9,0, 18,0, 30,0, 39,0, 51,0 та 60,0 г ДП, що у свою чергу з розрахунку на 1 кг сухого ґрунту забезпечувало наступні концентрації ДП: 3,0, 6,0, 10,0, 13,0, 17,0 та 20,0 г/кг.

На п'ятому етапі проводили оцінку ремедіації забрудненого НП ґрунту в натурних та лабораторних умовах:

Для проведення натурального експерименту з вивчення ремедіації ґрунту, забрудненого трансформаторною оливою (ТО), використовували біопрепарат згідно ТУ У 24.6-35780370-001-2009, який містить іммобілізовані на нафтопоглинальному сорбенті (подрібнене деревне вугілля, фракція 1-5 мм) активні штами вуглеводнеокислювальних актинобактерій, що належать до видів *Dietzia maris*, *Gordonia rubripertincta*, *Rhodococcus erythropolis*.

Деструктивну активність препарату вивчали на промислових майданчиках силових електростанцій у м. Дніпро, які були забруднені ТО в результаті зливно-наливальної операції та витіку ТО через шпарину у місцях з'єднання окремих частин агрегатів (рис. 2.2).

До внесення біопрепарату було відібрано 9 усереднених проб (27 точок) для визначення концентрації НП у забруднених землях промислових майданчиків. В середині вересня 2015 року розпочато експеримент по очищенню забрудненої ділянки ТО, в ході якого було скопано (спушено) забруднені ділянки на глибину 40 см та зволожено їх поверхню. В процесі скопування вносили біопрепарат в розрахунку 2–4 кілограми на 1 м^2 . Через вісім місяців – у середині травня 2016 року, було відібрано повторно 9 усереднених проб ґрунту (27 точок) для встановлення концентрації НП. Визначення вмісту НП проводили за методикою МВВ № 081/12-0116-03 [244].



Рис. 2.2. Ділянка забруднена ТО

При проведенні лабораторного експерименту з ремедіації забрудненого ДП ґрунту було обрано рідкий біопрепарат за ТУ У 37.2-30171732-001: 2008, який створено на базі авірулентних нафтоокислюючих бактерій роду *Pseudomonas fluorescens*.

В ході проведення дослідження використовували 3 варіанти експериментального забруднення ґрунтів з кількістю ДП 6,0, 12,0 та 22,0 г/кг. Кожен із варіантів був розміщений у окремому ящику, який, в свою чергу, розподіляли на чотири комірки розміром 20×15×15 см, куди засипали по 3,0 кг ґрунту (рис. 2.3). Експеримент проводили з використанням чорнозему звичайного, відібраного з незабрудненої природної ділянки, віддаленої від автодоріг та будь-яких інших можливих джерел забруднення нафтою та НП. Після розподілення у окремих комірках ґрунту, забрудненого ДП, одну в кожному ящику залишали без додавання препарату (контроль), а в усі інші вносили рідкий препарат бактерій-деструкторів у кількості 30, 60 та 90 мл (10, 20, 30 мл/кг) з одночасним додаванням 10 г торфу за ГОСТ Р 51661.3-2000 «Торф для улучшення почвы» [251]. Надалі ґрунт, препарат та ДП ще

раз ретельно перемішували і зволожували до 60 % від повної вологомісткості. Контроль вмісту ДП проводили на 1, 15, 30 та 60 добу за допомогою згаданого вище методу.



Рис. 2.3. Ящики з забрудненим ґрунтом для проведення лабораторного експерименту

В експериментах використано чорнозем звичайний малогумусний на лесі, який є типовим для природних ділянок м. Дніпро. Вміст гумусу в орному шарі становить 3,8 %, а в шарах 20-40 і 40-60 см знижується з 3,7-2,8% до 2,2-1,4% відповідно. Чорнозем малогумусний звичайний порівняно з іншими чорноземами, зумовлює більшу фільтрувальну, меншу сорбційну здатності, меншу самоочищувальну активність, що дозволяє певною мірою поширити отримані результати на інші типи чорноземів.

Фізико-хімічні, мікробіологічні, флуорометричні дослідження здійснено за участю фахівців Дніпропетровського обласного лабораторного центру Держсанепідслужби у Дніпропетровській області (договір № 2425 від 02.07.2015 р.) та «Придніпровського регіонального центру з питань еколого-гігієнічної та медико-біологічної оцінки об'єктів навколишнього

середовища» ДЗ «ДМА МОЗ України» (Свідоцтво з акредитації МОЗ України № 142 від 29.06.2016 р., Свідоцтво про атестацію вимірювальної лабораторії ДП «Дніпростандартметрологія» № ПЧ 07-0/1260-2015 від 05.01.2015 р.).

Узагальнена інформація про етапи, методи та обсяг досліджень наведена у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Етапи, методи та обсяг натурних та лабораторних досліджень

№ з/п	Етап досліджень	Методи досліджень	Обсяг досліджень, спостережень
1.	Дослідження вмісту НП у ґрунті на території різних функціональних зон м. Дніпро	Фізико-хімічні	400
2.	Вивчення стабільності НП у ґрунті	Фізико-хімічні	90
3.	Вивчення загально-санітарного показника шкідливості	Мікробіологічні (ЗМЧ)	180
4.	Вивчення водно-міграційного показника шкідливості	Флюорометричний	90
5.	Вивчення фітотоксичної дії ДП на тест-рослини	Біологічного тестування	1260
6.	Вивчення ремедіації забрудненого НП ґрунту у натурному та лабораторному експерименті	Фізико-хімічні	200

Статистичну обробку та аналіз результатів дослідження проведено за допомогою методів варіаційної статистики з використанням пакетів програм Microsoft Excel-2007 [252] та STATISTICA 6.1. (StatSoftInc., серійний № AGAR909E415822FA).

Основні статистичні характеристики включали число спостережень (n), середню арифметичну (M), стандартну похибку (m), медіану (Me), інтерквартильний розмах (IP) (25 % -75 %). Серед абсолютних показників враховували кількість пророщених паростків пшениці та редису, середню

довжину коренів пшениці та редису, см. До відносних показників включали зміни кількості пророщених паростків пшениці та редису порівняно до контролю, зміни середньої довжини коренів пшениці та редису порівняно до контролю, зміни концентрації НП за період спостереження, %. Для оцінки достовірності розходжень між досліджуваними вибірками, зважаючи на їх відносно невеликий розмір, були використані 2 критерії: непараметричний U-критерій Мана-Уїтні та параметричний t-критерій Ст'юдента. За рівень статистичної значимості приймався $p < 0,05$, $p < 0,01$.

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА ЗАБРУДНЕННЯ НАФТОПРОДУКТАМИ ЗЕМЕЛЬ РІЗНИХ ЗА ЦІЛЬОВИМ ПРИЗНАЧЕННЯМ (на прикладі м. Дніпро)

3.1 Коротка характеристика м. Дніпро

Місто Дніпро розташоване у південно-східній частині України, у степовій зоні. Ріка Дніпро розділяє місто на дві частини: правобережну та лівобережну. Правобережна частина розташована на Придніпровській височині (займає дві третини території міста), лівобережна частина – на Придніпровській низовині. У межах міста у Дніпро впадає річка Самара. Місто розташоване у помірних широтах. Щодо екватора – у північній півкулі, щодо Гринвіцького (нульового) меридіану – у східній півкулі. Географічні координати міста $48^{\circ}27'58''$ північної широти, $35^{\circ}01'31''$ східної довготи. Площа міста – 410 км^2 , довжина міста з півночі на південь – 22 км, а з заходу на схід – 32 км. Територія м. Дніпро поділена на 8 районів (Амур-Нижньодніпровський, Бабушкінський, Жовтневий, Індустріальний, Кіровський, Красногвардійський, Ленінський та Самарський). Кількість населення у м. Дніпропетровську – 986,3 тис. чоловік (станом на 2015 рік). Щільність населення досить висока та складає 2405,6 осіб на 1 км^2 .

Клімат Дніпропетровщини помірно континентальний, характеризується чітко означеною посушливістю. Середньорічна температура повітря становить $8,5^{\circ}\text{C}$, середня температура у липні – 23°C , у січні – $-5,5^{\circ}\text{C}$. Абсолютний максимум ($40,1^{\circ}\text{C}$) зафіксовано у 1930 році, абсолютний мінімум ($-38,2^{\circ}\text{C}$) – у 1940 році. Тривалість безморозного періоду від 114 до 166 днів на рік створює сприятливі умови для вегетації рослин. Середньорічна кількість опадів – 400–490 мм атмосферних опадів, найменше – у березні та жовтні, найбільше – у червні та липні.

Найбільша швидкість вітру у січні–лютому, найменша – влітку. У січні вона в середньому становить 5,4 м/с, у липні – 3,7 м/с. Найменша хмарність спостерігається в серпні, найбільша – у грудні.

Найбільша тривалість сонячного сяйва сягає 280–310 годин, яка відмічається у червні-серпні місяці. У грудні місяці зафіксована найменша тривалість сонячного сяйва, яка становить 30–40 годин. Взимку щомісячно спостерігається 15–20 похмурих днів, влітку 1–2.

Тривалість зими складає 3–3,5 місяці. Найнижчі температури спостерігаються в січні. Середньомісячна температура цього місяця – -4–6 °С. Характерною особливістю зимового сезону є часта відлига, коли температура повітря підіймається вище нуля. Як правило, відлига пов'язана з винесенням теплого повітря з Атлантики, Середземного і Чорного морів. За сезон у середньому відмічається 6–8 відлиг до 5 днів, а також до 4 % днів з опадами. Загальна кількість опадів доходить до 100–110 мм, що складає 20–25 % від річної кількості. Висота сніжного покриву частіше за все не перевищує 10–15 см. Переважають вітри південно-східного напрямку.

З початком весни відмічається інтенсивне розтавання снігу до якого приєднуються опади в вигляді дощу з мокрим снігом. Починаючи з середини весни і майже до кінця періоду розвивається грозова діяльність. Середня кількість опадів за весняний сезон складає 100–110 мм.

Влітку превалює малохмарна погода з середньодобовою температура найтеплішого місяця – липня 26,5° С. Найбільш дощовим місяцем літа є червень – середня кількість опадів перевищує 60 мм, а в окремі роки може збільшуватися до 180–200 мм, або зменшуватися практично до нуля. У цілому, погодні умови літнього сезону відрізняються значним підвищенням температури за рахунок прогрівання земної поверхні, великою повторюваністю ясних днів, збільшенням кількості опадів і активною грозовою діяльністю. Нерідкі засухи і суховії.

Атмосферні процеси восени схожі на весняні, але розвиваються у зворотному порядку. Починаючи з жовтня, відзначається велика кількість

туманів (у середньому до 44 днів за рік) і масових ожеледей. Часто спостерігається мрячна погода.

Територія м. Дніпро знаходиться у межах зчленування Середньопридніпровського блоку Українського щита (більша частина міста) з Дніпровсько-Донецькою западиною. На півночі границя між цими структурами проходить по лінії Лівобережний – Ювілейний – Самаровка, де породи кристалічного фундаменту поступово занурюються на північ та північний схід. Кристалічний фундамент складають переважно граніти і мігматит дніпропетровського комплексу середнього архею. Серед гранітоїдів дніпропетровського комплексу зустрічаються останці славгородської товщі (у лівобережній частині міста), складені біотит-амфіболовими гнейсами та амфіболіти базавлуцької товщі нижнього архею.

У м. Дніпро налічується більше 1 100 великих і середніх підприємств, серед яких близько 240 промислових. Промисловий сектор міста представлений підприємствами металургії, будматеріалів, машинобудівної, енергетичної, хімічної, поліграфічної, харчової галузей тощо. Провідною галуззю міста за обсягами виробництва продукції є металургія. У м. Дніпро діє міжнародний аеропорт, який постійно здійснює авіасполучення з десятьма населеними пунктами, дев'ять з яких знаходяться за кордоном. Місто, як провідний логістичний центр України, є перехрестям щільної мережі залізниць, автодоріг і повітряного транспорту. Дніпро є центром Придніпровської залізниці. Основними транспортними потоками, що проходять через Дніпро, є напрями Донбас – Західна Україна, Київ – Крим та Одеса – Москва [253].

Таким чином слід зауважити, що нафтодобувна та нафтопереробна промисловості у м. Дніпро не розвинуті, але джерелами забруднення ґрунту вуглеводнями можуть слугувати авто-, авіа- та залізничний транспорт, АЗС, нафтобази, дорожні покриття, автостоянки та інше.

3.2 Оцінка забруднення нафтопродуктами земель промислового призначення

Для оцінки фактичного забруднення ґрунту НП земель промислового призначення нами було обрано 3 території, які прилягають до нафтобази «Нефтек», ВАТ завод «Дніпропрес» та заводу ВАТ «Інтерпайп НТЗ».

Нафтобаза «Нефтек» розташована на правому березі міста по вул. Пресовій, 69. Резервуарний парк нафтобази складає 6 тис. т НП. Відбір проб проводили за територією підприємства в межах СЗЗ (100 м). Проби відбирали систематично по типу правильної сітки. Оскільки існує пряма залежність між оптимальною відстанню між точками відбирання проб і поширенням забруднення, інтервал між точками становив 5–3 м, глибина відбору 10–15 см (рис 3.1).



Рис. 3.1 Місця відбору проб ґрунту (нафтобаза «Нефтек»)

ВАТ завод «Дніпропрес» розташований на правому березі міста на проспекті Богдана Хмельницького, 139. Підприємство відноситься до машинобудівної галузі. ВАТ завод «Дніпропрес» – це комплекс виробництва та інженерний центр, що спеціалізується на проектуванні, виготовленні і

введенні в експлуатацію гідропресового устаткування. У складі заводу ведеться виробництво важких пресів і гірничо-металургійного устаткування, виробництво середніх пресів і насосного устаткування, розташовані цех зварних конструкцій, заготівельна дільниця, корпус інструментального цеху [254]. Відбір проб проводили за територією підприємства в межах СЗЗ (500 м). Проби відбирали на глибині 10–15 см вздовж паркану по типу лінійного джерела забруднення, інтервал між точками становив 5–7 м (рис. 3.2).



Рис. 3.2 Місця відбору проб ґрунту (ВАТ завод «Дніпропрес»)

ВАТ «Інтерпайп НТЗ» розташований на лівому березі міста по вул. Столетова, 21. Підприємство спеціалізується на виробництві безшовних та зварних труб для видобутку та транспортування продуктів в нафтогазовидобувній галузі, труб спеціального призначення для машинобудування та енергетичної промисловості, труб загального призначення для використання в інших промислових галузях, а також колес та бандажів для залізничного транспорту. ВАТ «Інтерпайп НТЗ» має у своєму складі шість товаровиробничих цехів, до складу яких входять трубопрокатні цехи № 1, 3, 4, 5, трубоелектрозварювальний,

колесопрокатний, мартенівський, сталевасоноливарний, автотранспортний та залізничний цехи [255]. Відбір проб на ВАТ «Інтерпайп НТЗ» проводили в межах СЗЗ (500 м) за територією підприємства, систематично по типу правильної сітки. Інтервал між точками становив 3–5 м, глибина відбору 10–15 см (рис. 3.3).

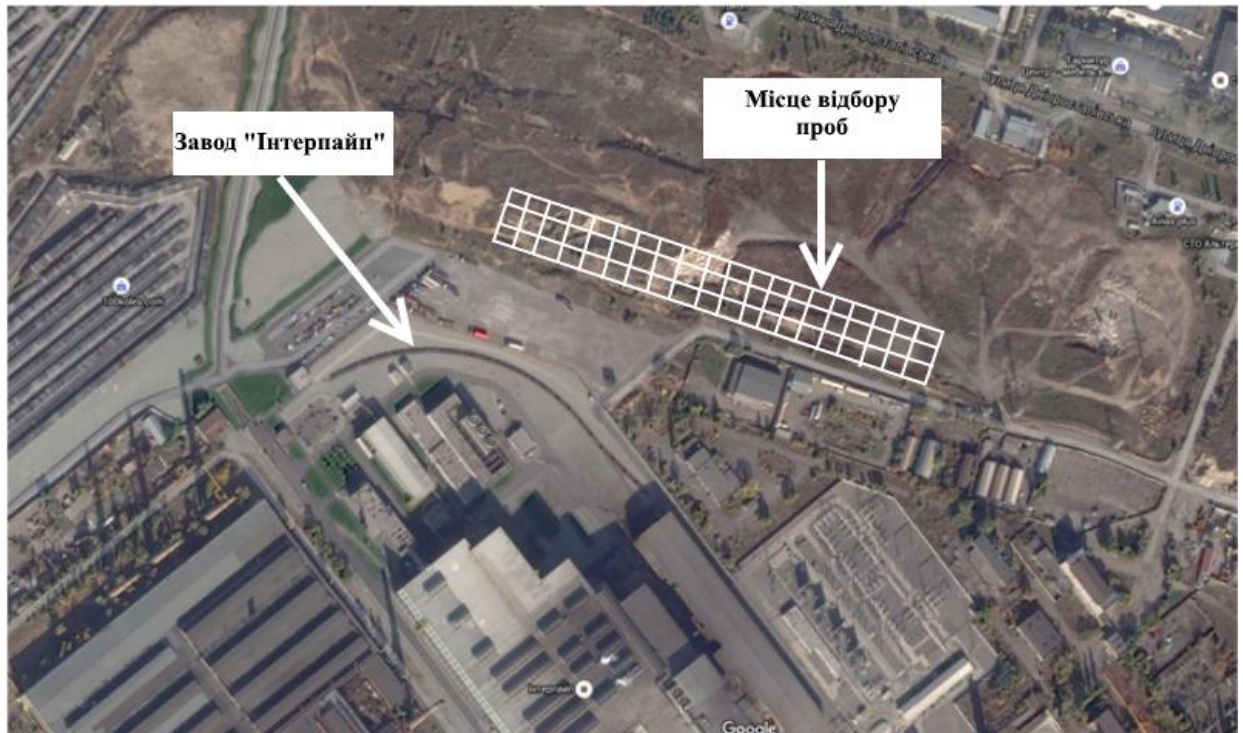


Рис. 3.3 Місця відбору проб ґрунту (ВАТ «Інтерпайп НТЗ»)

Результати лабораторних досліджень показали, що в усіх без винятку пробах ґрунту (150 проб), що були відібрані з територій промислового призначення (нафтобаза «Нефтек», ВАТ завод «Дніпропрес», ВАТ «Інтерпайп НТЗ»), вміст НП був нижчим за чутливість методу – 20,0 мг/кг, тобто складав < 0,1 ОДК.

3.3 Оцінка забруднення нафтопродуктами земель рекреаційного призначення

Для оцінки фактичного забруднення НП земель рекреаційного призначення нами було обрано 2 об'єкти досліджень: пляж на житловому масиві (ж/м) Фрунзенський та паркова зона на ж/м Сонячний.

Пляж розташований уздовж берегів каналу, який було збудовано в середині 80-х років ХХ століття при будівництві ж/м Фрунзенський. В процесі будівництва мікрорайону реконструювалося озеро Московське, в результаті чого був прокладений водовідвідний канал до річки Дніпро. Для нас цей пляж цікавий насамперед тим, що неподалік від нього розташована АЗС та автодорога з транспортним навантаженням 3000 од/год. Відбір проб проводили за парканом АЗС на відстані 50 м від автодороги. Проби відбирали в межах СЗЗ (50 м) по типу накладання правильної сітки, на глибині 10–15 см з інтервалом між точками 3–5 м (рис. 3.4).



Рис. 3.4 Місця відбору проб ґрунту (пляж ж/м Фрунзенський)

На початку 70-х років почалося будівництво ж/м Сонячний, що знаходиться на лівому березі м. Дніпро. Разом з ним було збудовано чудову паркову зону, яка розташована між ж/м та р. Дніпро. Вибір цього місця зумовлений тим, що уздовж паркової зони пролягає автодорога. Тому відбір

проб ми проводили на парковій алеї вздовж узбіччя проїжджої частини по вул. Маршала Малиновського впродовж 300 м на відстані 1 м від дороги з транспортним навантаженням 2200 од/год. Проби відбирали по типу лінійного джерела забруднення на глибині 10–15 см з інтервалом між точками 10–12 м (рис. 3.5).



Рис. 3.5 Місця відбору проб ґрунту (парк ж/м Сонячний)

Результати лабораторних досліджень показали, що в усіх без винятку пробах ґрунту (60 проб), що були відібрані з територій рекреаційного призначення (пляж ж/м Фрунзенський, парк ж/м Сонячний), вміст НП був нижчим за чутливість методу – 20,0 мг/кг, тобто складав < 0,1 ОДК.

3.4 Оцінка забруднення нафтопродуктами земель житлового призначення

Для оцінки забруднення земель житлового призначення нами було обрано 3 об'єкти: території житлових будинків по просп. Героїв, придорожні алеї по вул. Робоча та проспекту Дмитра Яворницького.

Проспект Героїв розташований на правому березі міста на ж/м Перемога 4. Будівництво цього району припадає на кінець 70-х середину 80-х років, в результаті чого утворився самий великий ж/м м. Дніпро. На просп. Героїв розташована відома «китайська стіна» – це 30-ти під'їзний житловий будинок, який простягається майже на кілометр. Відбір проб проводили на прибудинкових територіях житлових будинків по просп. Героїв № 4, 6, 10, на глибині 10–15 см по типу накладання правильної сітки з інтервалом між точками 5–7 м (рис. 3.6).

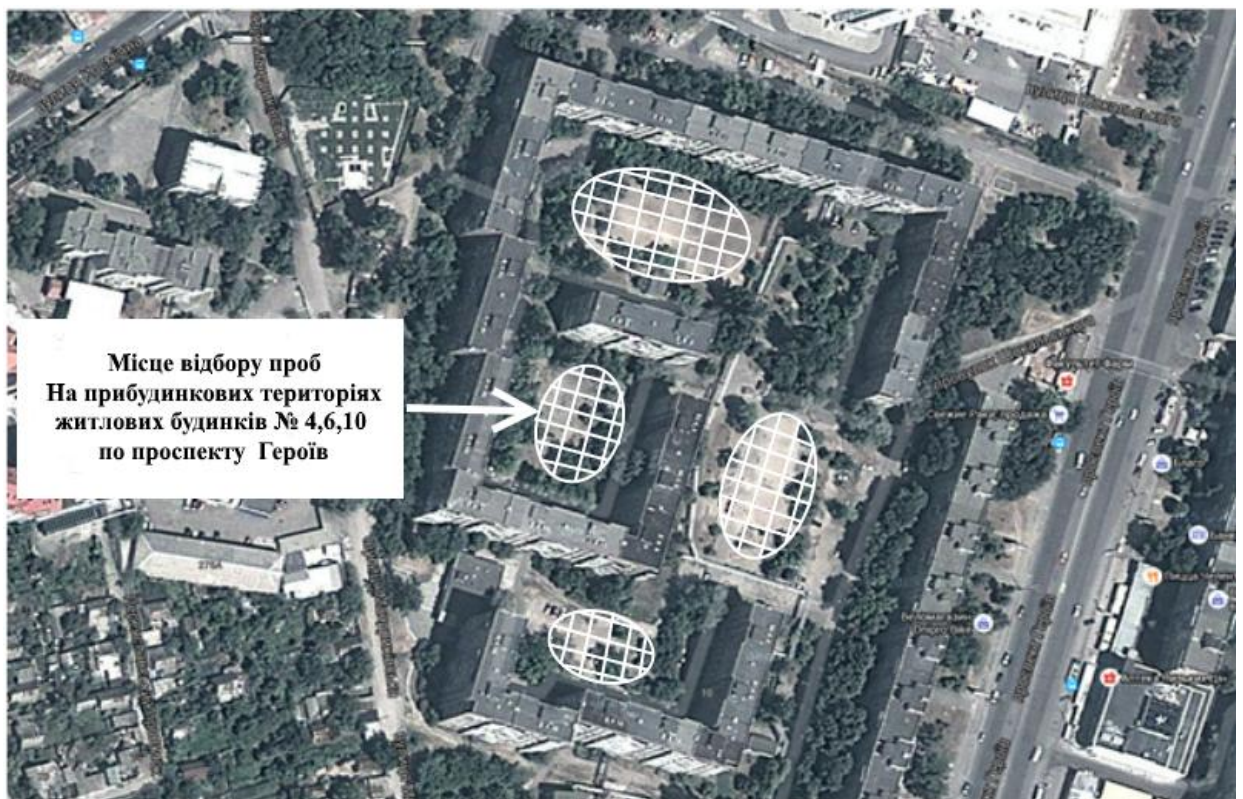


Рис. 3.6 Місця відбору проб ґрунту (просп. Героїв № 4, 6, 10)

Вулиця Робоча розташована на правому березі міста та відноситься до територіального устрою Чечелівського району. Вона слугує основним з'єднанням між містом та найбільшим в Україні машинобудівним заводом (Південний машинобудівний завод). По вул. Робочій функціонує два напрями руху, які розділені трамвайними коліями та пішохідною алеєю. Відбір проб по вул. Робочій проводили впродовж 300 м вздовж узбіччя, на відстані 0,5 м від дороги з транспортним навантаженням 1500 од/год. Проби

відбирали по типу лінійного джерела забруднення на глибині 10–15 см з інтервалом між точками 8–10 м (рис. 3.7).

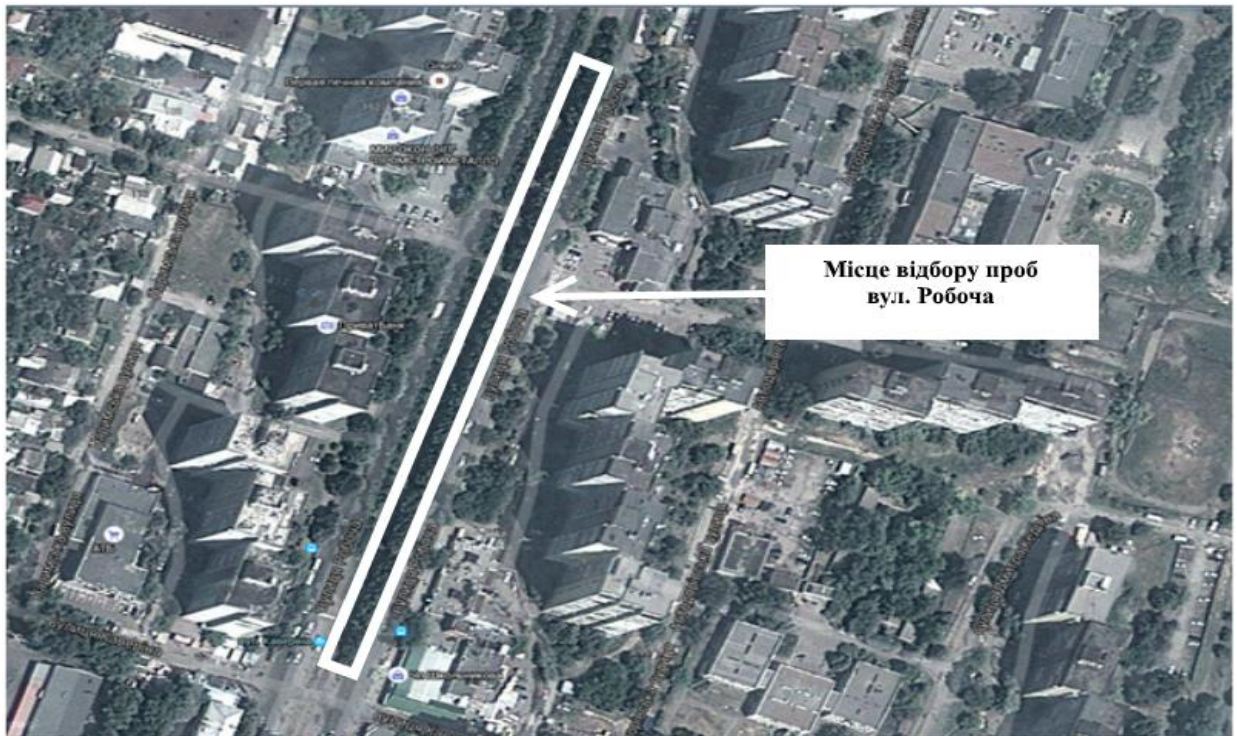


Рис. 3.7 Місця відбору проб ґрунту (вул. Робоча)

Проспект Дмитра Яворницького розташований на правому березі міста та проходить через декілька районів м. Дніпро. Проспект слугує з'єднанням між авто-, залізничним вокзалами та центром міста. На проспекті також присутні трамвайні колії та пішохідна алея. По просп. Дмитра Яворницького відбір проб проводили впродовж 350 м вздовж узбіччя на відстані 1,5 м від дороги з транспортним навантаженням 2000 од/год. Проби відбирали по типу лінійного джерела забруднення на глибині 10–15 см з інтервалом між точками 8–10 м (рис. 3.8).

Результати лабораторних досліджень показали, що в усіх без винятку пробах ґрунту (190 проб), що були відібрані з територій житлового призначення м. Дніпро (просп. Героїв, вул. Робоча, проспект Дмитра Яворницького), вміст НП був нижчим за чутливість методу – 20,0 мг/кг, тобто складав < 0,1 ОДК.



Рис. 3.8 Місце відбору проб ґрунту (проспект ім. Дмитра Яворницького)

В и с н о в к и

1. При оцінці фактичного забруднення НП земель різного цільового призначення на прикладі м. Дніпро встановлено, що концентрація НП у поверхневому шарі ґрунту знаходиться в межах, нижчих за чутливість методу ($< 20,0$ мг/кг). Це обумовлює необхідність диференційованого підходу до вивчення і оцінки забруднення НП з урахуванням типу ґрунтів міських територій, а саме: природних, або відновлених до природного стану ґрунтів (міські сквери, парки, зелені частини бульварів та придорожніх територій); штучних насипних ґрунтів промислових територій; твердого покриття проїжджих частин та пішохідних зон; ґрунтів в місцях технологічних або аварійних втрат НП.

2. Попри традиційне уявлення про стале забруднення НП ґрунтів великих промислових міст, отримані данні свідчать, що ділянки природних, або відновлених до природного стану ґрунтів в межах досліджених житлових, рекреаційних та промислових (навіть поблизу нафтових підприємств) територій не містять нафтопродуктів у кількостях, які

б свідчили про їх небезпечне забруднення, а фактичний вміст НП складає < 0,1 ОДК.

Результати дослідження опубліковані у періодичних фахових виданнях, затверджених ДАК України, а також у збірках тез доповідей науково-практичних конференцій:

1. Шевченко О. А. Оцінка забруднення нафтопродуктами земель різного цільового призначення (на прикладі м. Дніпропетровськ) / О. А. Шевченко, О. О. Кулагін // Експериментальна і клінічна медицина – № 2 (71). – Харків, 2016. – С. 228–231.
2. Шевченко О. А. Оцінка забруднення нафтопродуктами земель різного цільового призначення (на прикладі м. Дніпропетровськ) / О. А. Шевченко, О. О. Кулагін // Бюллетень матеріалів научної конференції [XV-е читання В. В. Подвысоцкого], (Одесса, 26-27 мая 2016 г.). – Одесса, 2016. – С. 221–222.

РОЗДІЛ 4
ОБҐРУНТУВАННЯ ГРАНИЧНО ДОПУСТИМИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ
НАФТОПРОДУКТІВ У ҐРУНТІ
(на прикладі чорноземних малогумусних Ґрунтів)

4.1 Вивчення стабільності окремих видів моторного пального у Ґрунті

Одним з базових постулатів методології гігієнічного нормування ЕХР у Ґрунті є обов'язкове визначення фізико-хімічних властивостей досліджуваних речовин, зокрема їх стабільності. Багатьма попередніми дослідженнями показано, що чисельні чинники процесів самоочищення Ґрунту (мікробіоценоз, Ґрунтове повітря та Ґрунтові розчини, УФ-опромінення сонця і т.д.) можуть значно скорочувати час існування у ньому складних органічних речовин у їх первинному вигляді. Продукти деструкції, що утворюються з нативних речовин, як правило мають значно меншу токсичність і здатні до подальшого руйнування аж до утворення простих (неорганічних) сполук, які можуть бути залученні до природного колообігу речовин у Ґрунті.

У окремому випадку наших досліджень як базові речовини ми обрали НП, що мають найпоширеніше застосування у населених пунктах – моторні палива (бензин та дизельне пальне). Проведення лабораторного експерименту з визначення стабільності різних видів моторного пального, окрім суто методичних завдань, допомогло би також з'ясувати можливі причини незначної кількості НП у Ґрунтах ділянок, що межують з автомагістралями з інтенсивними транспортними рухом, що було показано у Розділі 3. Дослідження проводили для трьох концентрацій ДП та бензину А-92 – 1,0 г/100 г; 5,0 г/100 г та 10,0 г/100 г, що за окремими літературними джерелами [241] відповідає низькому, високому та дуже високому рівню забруднення Ґрунту.

В ході проведення експерименту встановлено, що значне зниження концентрацій у ґрунті бензину А-92 відбувається вже на 3 добу: $0,1 \pm 0,057$, $0,1 \pm 0,057$ та $0,833 \pm 0,484$ г/100 г при внесеній кількості 1,0; 5,0 та 10,0 г/100 г ґрунту відповідно (табл.4.1).

Таблиця 4.1

Зміни концентрацій НП у ґрунті в динаміці експерименту (n=3)

Види НП, вихідна концентрація г/100 г	статистичні показники	Концентрація НП (г/100 г) в термін спостереження (доба)				
		3	7	14	30	60
А-92 1	M±m	$0,1 \pm 0,057$	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
	Me	0,1	0	0	0	0
	IP (25%-75%)	(0,05-0,15)	(0-0)	(0-0)	(0-0)	(0-0)
А-92 5	M±m	$0,1 \pm 0,057$	$0,1 \pm 0,057$	$0,1 \pm 0,057$	$0,033 \pm 0,033$	$0,033 \pm 0,033$
	Me	0,1	0,1	0,1	0	0
	IP (25%-75%)	(0,05-0,1)	(0,05-0,1)	(0,05-0,1)	(0-0,05)	(0-0,05)
А-92 10	M±m	$0,833 \pm 0,484$	$0,7 \pm 0,550$	$0,6 \pm 0,4$	$0,566 \pm 0,417$	$0,466 \pm 0,417$
	Me	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1
	IP (25%-75%)	(0,35-1,1)	(0,15-1)	(0,2-0,8)	(0,15-0,8)	(0,05-0,7)
ДП 1	M±m	$0,633 \pm 0,033$	$0,633 \pm 0,033$	$0,6 \pm 0,057$	$0,573 \pm 0,008$	$0,546 \pm 0,031$
	Me	0,6	0,6	0,6	0,57	0,55
	IP (25%-75%)	(0,6-0,65)	(0,6-0,65)	(0,55-0,65)	(0,565-0,58)	(0,52-0,575)
ДП 5	M±m	$3,566 \pm 0,176$	$3,0 \pm 0,152$	$2,966 \pm 0,176$	$2,966 \pm 0,176$	$2,833 \pm 0,066$
	Me	3,5	3,1	2,9	2,9	2,9
	IP (25%-75%)	(3,4-3,7)	(2,9-3,15)	(2,8-3,1)	(2,8-3,1)	(2,8-2,9)
ДП 10	M±m	$6,666 \pm 0,448$	$5,9 \pm 0,642$	$5,7 \pm 0,568$	$5,633 \pm 0,425$	$5,366 \pm 0,788$
	Me	6,9	6,1	6,0	5,9	6,0
	IP (25%-75%)	(6,35-7,1)	(5,4-6,5)	(5,3-6,25)	(5,35-6,05)	(4,9-6,15)

Вже починаючи з 7 доби і до кінця експерименту при вихідній концентрації А-92 1 г/100 г його вміст був нижче чутливості методу (20,0 мг/кг). Починаючи з 7 доби за весь період експерименту при вихідній концентрації бензину 5 г/100 г його середній вміст у ґрунті коливався в межах (0,1–0,033) г/100 г, а при концентрації 10 г/100 г середні показники становили (0,70–0,47) г/100 г.

На відміну від бензину дизельне пальне значно довше затримувалось в ґрунті. На 3 добу експерименту концентрації ДП становили $0,633 \pm 0,033$

г/100 г, $3,566 \pm 0,176$ г/100 г та $6,666 \pm 0,448$ г/100 г при внесенні 1,0; 5,0 та 10,0 г/100 г відповідно. Починаючи з 7 доби і до кінця експерименту середні концентрації ДП знижувались у межах (0,633–0,546) г/100 г; (3,566–2,833) г/100 г та (6,666–5,366) г/100 г при внесенні 1,0; 5,0 та 10,0 г/100 г відповідно. Більш наочно динаміка залишкових кількостей бензину А-92 та ДП у ґрунті відображена у табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Динаміка залишку НП у чорноземі звичайному

Види НП / вихідна концентрація, г/100 г	Залишок НП (% від вихідної концентрації) в термін спостереження (доба)				
	3	7	14	30	60
А-92 / 1	10	0	0	0	0
А-92 / 5	2,0	2,0	2,0	0,7	0,7
А-92 / 10	8,3	7,0	6,0	5,7	4,7
ДП / 1	63	63	60	57	55
ДП / 5	71	60	59	59	57
ДП / 10	67	59	57	56	54

Відомо [248], що для засобів захисту рослин, які вносяться у ґрунт цілеспрямовано та можуть спричиняти шкідливу дію на організм працівників при сільгоспроботах (Гончарук Е.И., Сидоренко И.Г., 1986), стабільність вивчається у різних ґрунтово-кліматичних умовах для подальшого розрахунку гранично-допустимого рівня внесення (ГДРВ) та безпечної залишкової кількості (БЗК). В цьому разі інтерес становить період напіврозпаду речовини (T_{50}) та період повного її зникнення (T_{99}), що надалі є підґрунтям для розрахунку часу безпечного виходу працівників на оброблені сільгоспділянки. В нашому випадку НП потрапляють у ґрунт суто техногенним шляхом і найбільш важливим є з'ясування періоду повної їх деструкції внаслідок дії комплексу різних факторів (самоочищення ґрунту, зовнішніх погодних умов, типу НП і т.д.).

Порівняння залишкових кількостей ДП (у % від вихідної концентрації) у різні терміни спостереження (рис. 4.1) свідчить про їх майже цілковиту

тотожність для різних початкових кількостей забруднювача. Стосовно бензину А-92 було визначено, що вже на 7 добу експерименту при вмісті 1,0 г/100 г та 5,0 г/100 г його залишкові концентрації склали $\leq 2,0$ % від початкових. З огляду на це подальші розрахунки стабільності проведено нами для найбільшої концентрації ДП та бензину А-92 – 10,0 г/100 г.

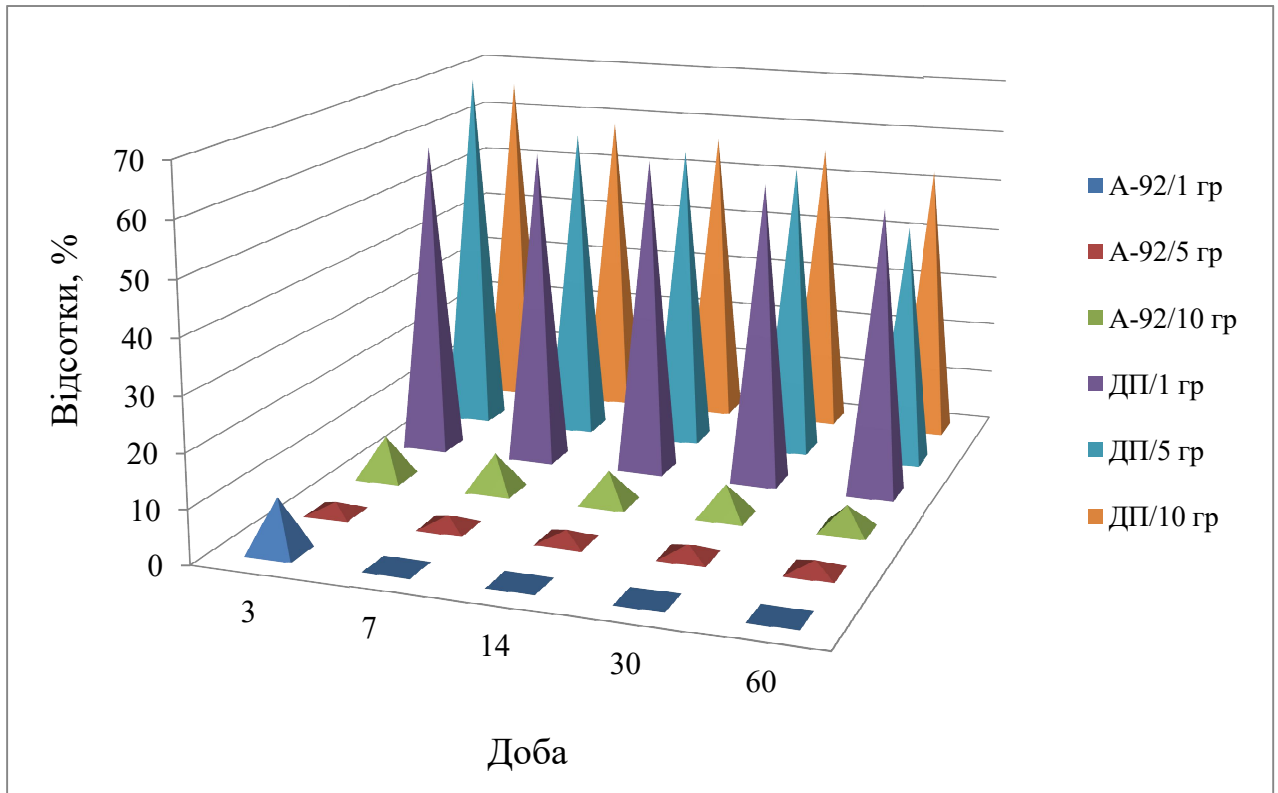


Рисунок 4.1 Динаміка залишку ДП та бензину А-92 у чорноземі звичайному (% від початкової концентрації)

Для розрахунку T_{99} нами було використано підхід запропонований академіком Є.Г. Гончаруком [248]. Період майже повного зникнення речовини був розрахований для найбільших концентрацій ДП та бензину – 10 г/100 г.

Відомо, що зниження вмісту ЕХР в ґрунті взагалі підпорядковується експоненціальній залежності, яка виражається формулою:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}, \quad (3.1)$$

де C_t – вміст шкідливої речовини в період часу t ; C_0 – вихідний вміст речовини; k – постійна швидкості протікання процесу (руйнування); t – час експонування; e – основа натурального логарифму (2,718).

T_{99} – період майже повного зникнення (розпаду) речовини розраховують, використовуючи формули, що отримані логарифмуванням рівняння (3.1):

$$\ln C_t = \ln (C_0 e^{-kt}) \quad (3.2)$$

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt \quad (3.3)$$

Оскільки на момент T_{99} залишається 1 % від початкової кількості речовини, яка становить 100 %, то $C_{99} = 1$; $C_0 = 100$; $\ln C_{99} = \ln 1 = 0$; $\ln C_0 = \ln 100 = 4,6$, а рівняння (3.3) прийме вид: $0 = 4,6 - kt$, звідки

$$t = \frac{4,6}{k} \quad (3.4)$$

де t – період часу, протягом якого вміст речовини зменшується на 99 %; 4,6 – натуральний логорифм 100; 0 – натуральний лагорифм 1.

Константу швидкості процесу деструкції (k) розраховують для кожної концентрації за методом найменших квадратів. З цією метою рівняння (3.3) слід записати у вигляді:

$$y = B + Ax \quad (3.5)$$

де $y = \ln C_t$; $B = \ln C_0$; $A = -k$; $x = t$

тоді

$$-k = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (3.6)$$

де n – кількість вимірів; x_i – час (t); y_i – \ln вмісту ЕХР в ґрунті. Розрахунки наведені у таблиці 4.3 і 4.4.

Таблиця 4.3

**Стабільність бензину марки А-92 в повітряно-сухому
чорноземі звичайному**

Вміст А-92 у пробі грунту (Сt), г/100 г	Доба x_i	y_i (ln C _t)	x_i^2	$x_i y_i$
10,0	1	9,21	1	9,21
0,83	3	6,72	9	20,16
0,70	7	6,55	49	45,85
0,60	14	6,40	196	89,60
0,57	30	6,34	900	190,20
0,47	60	6,15	3600	369,00
Σ	115	41,37	4755	724,02

$$-k = \frac{6 \cdot 724,02 - 115 \cdot 41,37}{6 \cdot 4755 - 115^2} = 0,0270;$$

$$T_{99} = \frac{4,6}{0,0270} = 170$$

Таблиця 4.4

Стабільність ДП в повітряно-сухому чорноземі звичайному

Вміст ДП у пробі грунту(Сt), г/100 г	Доба x_i	y_i (ln C _t)	x_i^2	$x_i y_i$
10,0	1	9,21	1	9,21
6,6	3	8,79	9	26,37
5,9	7	8,68	49	60,76
5,7	14	8,65	196	121,10
5,6	30	8,63	900	258,90
5,3	60	8,58	3600	514,80
Σ	115	52,54	4755	991,14

$$-k = \frac{6 \cdot 991,14 - 115 \cdot 52,54}{6 \cdot 4755 - 115^2} = 0,0062;$$

$$T_{99} = \frac{4,6}{0,00622} = 742$$

Результати лабораторного експерименту з вивчення стабільності НП у ґрунті свідчать, що ДП є більш стабільним у порівнянні з бензином: вміст ДП на 60 добу експерименту знаходився в межах 55 % від початкової концентрації, розрахований період його майже повного розпаду становив 742 доби на відміну від бензину А-92, максимальний вміст якого на 60 добу експерименту складав лише 4,7 % від внесеної кількості, а розрахований період майже повного розпаду становив 170 діб.

Для більш детального опису залежності концентрації ДП та бензину А-92 від часу та початкового вмісту у ґрунті за вихідними даними були побудовані математичні моделі зменшення концентрації бензину та ДП.

Зміни досліджуваних концентрацій бензину за період часу наглядно зображено на рис. 4.2.

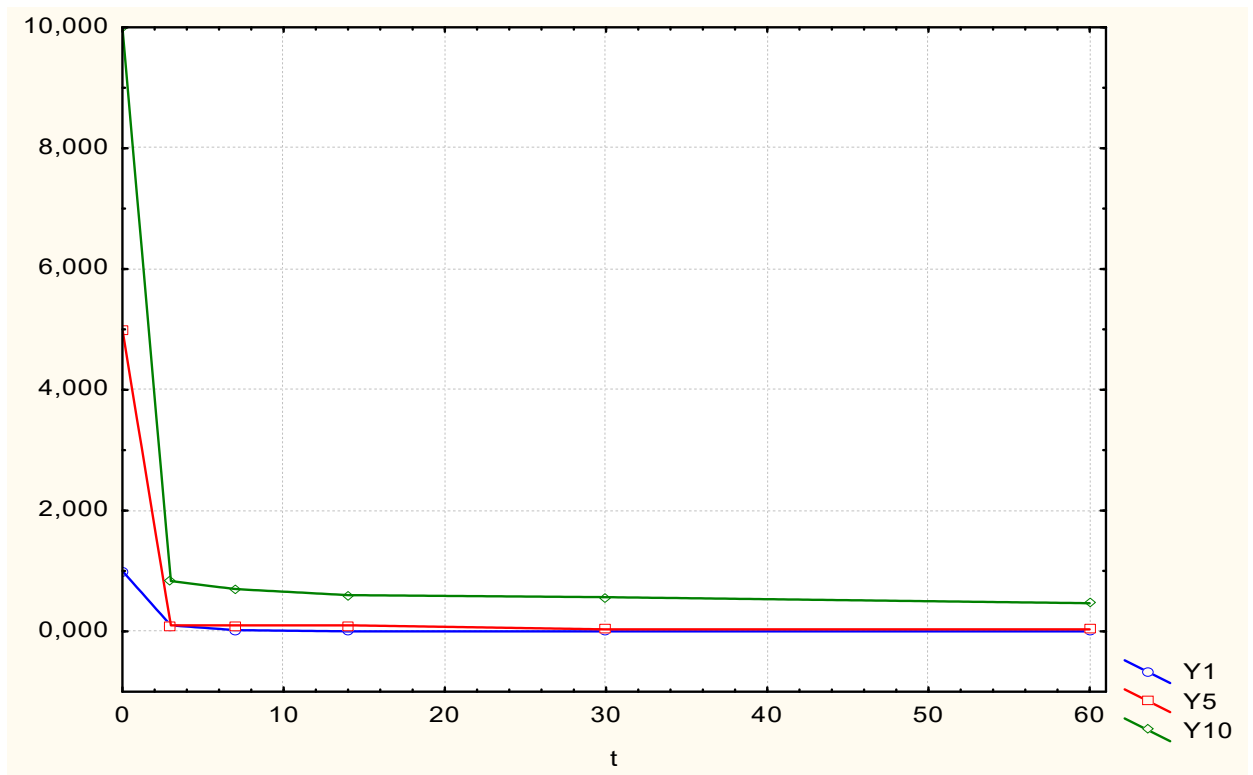


Рис. 4.2 Експериментальна динаміка змін вмісту бензину: по вісі абсцис – t (час спостереження, доба), по вісі ординат – значення концентрацій Y_1 , Y_5 , Y_{10} при початковій концентрації $C = 1,5, 10$ (г/100 г) відповідно г/100г.

Виходячи з теоретичних уявлень про динаміку змін концентрації бензину, як математична модель була обрана експоненціальна залежність, наступного виду:

$$Y=C \cdot \exp(-f(t)),$$

де Y – поточна величина концентрації бензину, C – значення концентрації в нульовий момент часу ($C= Y(t=0)$), $f(t)$ – функція від часу.

За допомогою статистичних програм були розглянуті різні варіанти формування $f(t)$. Найбільш прийнятні дані були отримані для найпростішої лінійної однофакторної регресійної моделі:

$$f(t)=a \cdot t,$$

де a – параметр швидкості.

За даними результатів досліджень за допомогою метода Левенберга – Марквардта були розраховані значення параметра «а» (середнє значення a – M , середньоквадратичне відхилення – S_a , коефіцієнт Стюдента – t_a , вірогідність – p_a , нижні та верхні границі довірчого інтервалу – $НГ_a$ и $ВГ_a$) для всіх вихідних концентрацій (C) (табл.4.5).

Таблиця 4.5

Результати розрахунку статистичних параметрів математичної моделі для бензину

Концентрації (C) (г/100г)	Статистичні параметри					
	M	S_a	t_a	p_a	НГ _a	ВГ _a
1	0,762	0,022	34,251	<0,001	0,705	0,819
5	1,300	0,219	5,945	0,002	0,738	1,862
10	0,804	0,192	4,187	0,009	0,311	1,298

Теоретичні криві, які використовують ці параметри, наведені на рис. 4.3.

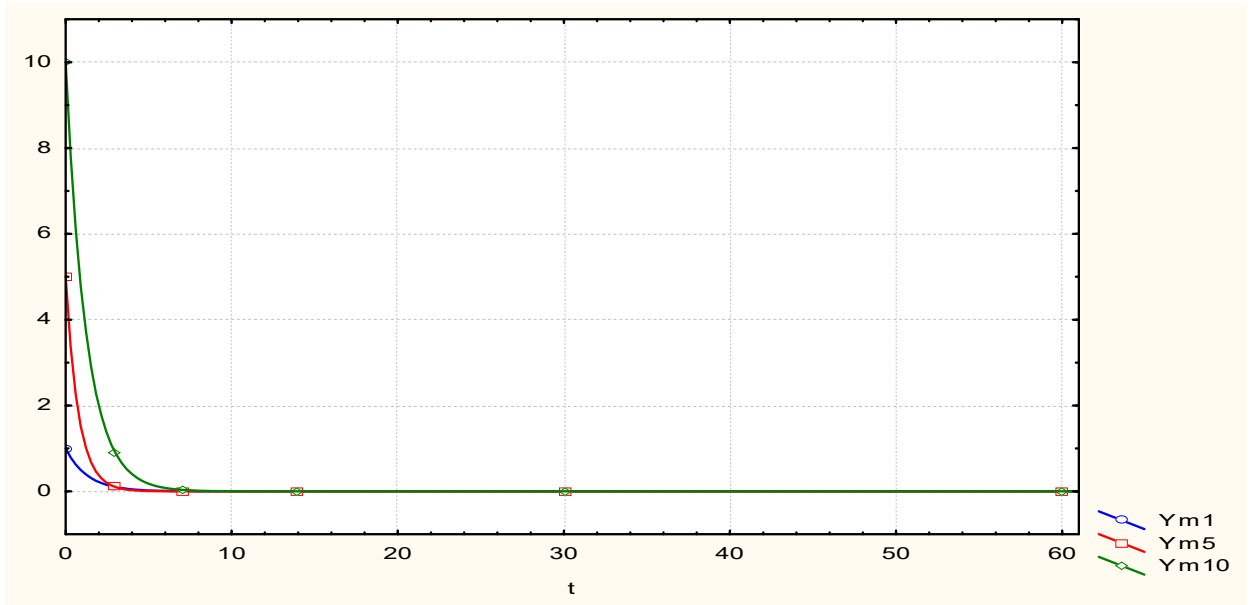


Рис.4.3 Динаміка зміни концентрацій бензину за математичними моделями: по вісі абсцис – t (час спостереження, доба), по вісі ординат – теоретичні значення концентрацій бензину Y_{m1} , Y_{m5} , Y_{m10} , г/100г

Із табл. 4.5. видно, що для всіх концентрацій «а» вірогідні на високому рівні значимості, що свідчить про адекватність вибраної моделі. Далі була проаналізована залежність параметра швидкості від концентрації – а (С). Графік цієї залежності приведений на рис. 4.4.

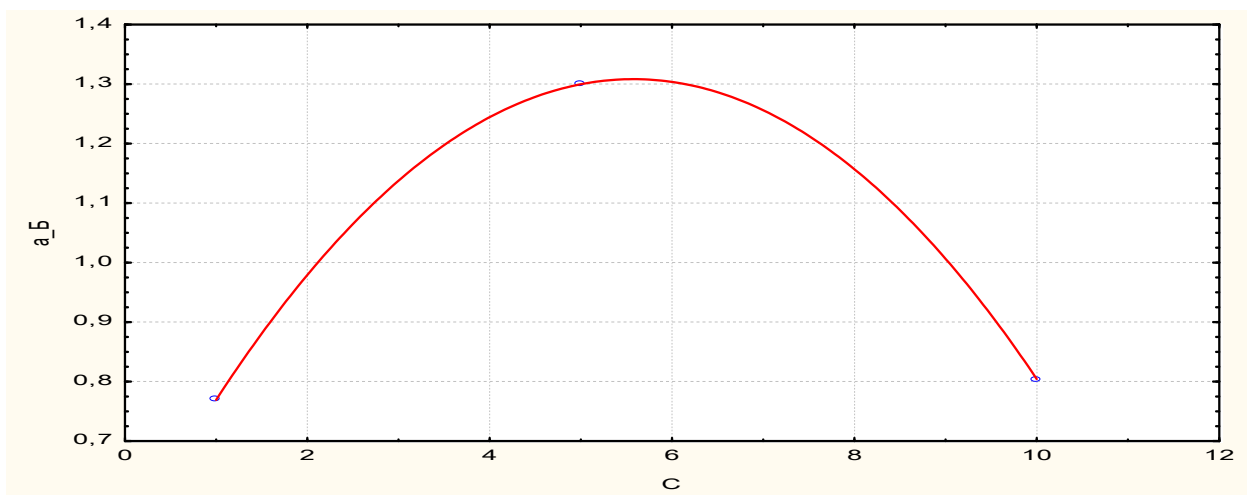


Рис. 4.4 Залежність параметра швидкості від концентрації бензину

Видно, що графік підпорядковується параболічній залежності, яка розрахована за допомогою програми STATISTICA 6.0:

$$a = 0,508 + 0,287 \cdot C - 0,026 \cdot C^2$$

Таким чином, кінцева математична модель «концентрація – час – ефект» для деструкції бензину в чорноземі звичайному має наступний вигляд: $Y = C \times \exp(-(0,508 + 0,287 \cdot C - 0,026 \cdot C^2) \cdot t)$.

Трьохвимірний графік цієї функції представлений на рис.4.5.

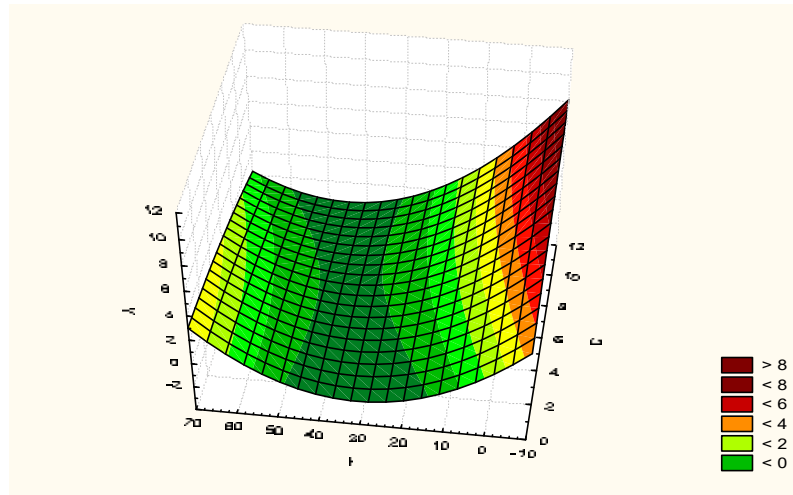


Рис.4.5 Модельна залежність «концентрація (C) – час (t) – ефект (Y)» при деструкції бензину в чорноземі звичайному

За результатами досліджень були побудовані математичні моделі зменшення концентрації ДП. Наглядно зображено зміни досліджуваних концентрацій ДП за період часу (рис 4.6).

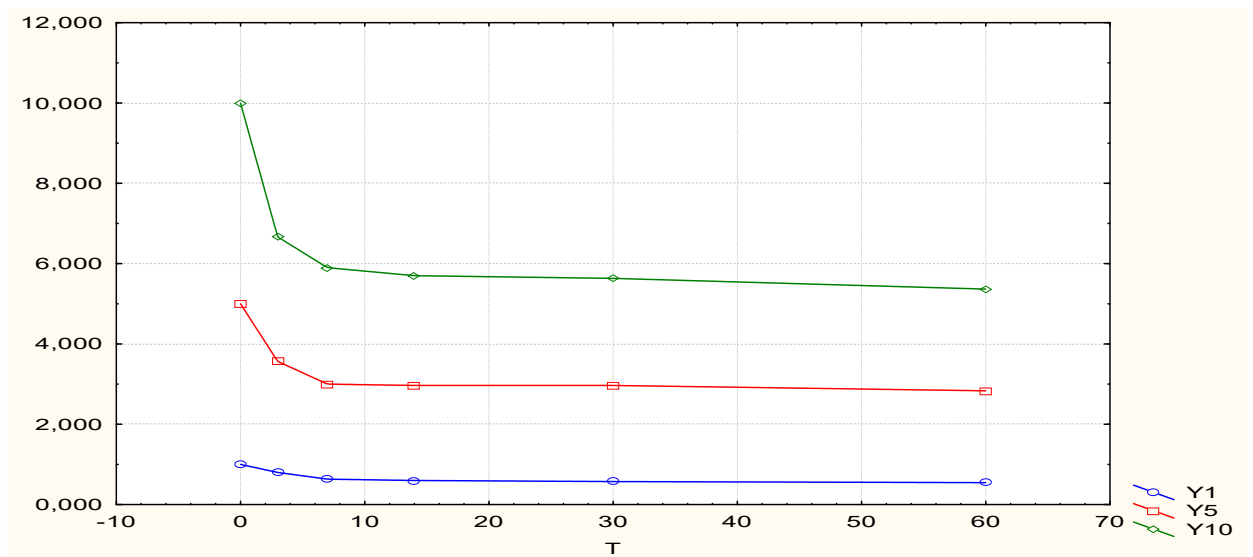


Рис. 4.6 Експериментальна динаміка змін вмісту ДП : по вісі абсцис – t (час спостереження, доба), по вісі ординат – значення концентрацій Y1, Y5, Y10 при початковій концентрації C= 1, 5, 10 (г/100 г) відповідно г/100 г.

Із графіків видно відмінність процесу деструкції ДП порівняно з деструкцією бензину в чорноземі звичайному. Для бензину концентрація з часом зменшуються до нуля. В той час, як для ДП вони хоч і зменшуються з часом, але до певного значення, величина якого залишається незмінною до кінця експерименту.

Тому, виходячи із виду цих графіків, як математична модель була обрана експоненціальна залежність наступного виду:

$$Y=(C-y_{\infty})\exp(-f(t))+ y_{\infty},$$

де Y – поточна величина концентрацій ДП, C – значення концентрацій в нульовий момент часу ($C= Y(t=0)$), y_{∞} – консервативна константа (значення концентрації в кінці експерименту ($y_{\infty}= Y(t\rightarrow\infty)$)), $f(t)$ – функція від часу.

Як і раніше найбільш прийнятні графіки були отримані для найпростішої лінійної однофакторної регресійної моделі:

$$f(t)=a \cdot t,$$

де a – параметр швидкості.

Дані результатів досліджень було розраховано за допомогою метода Левенберга – Марквардта (табл. 4.6).

Таблиця 4.6

Результати розрахунку статистичних параметрів математичної моделі для ДП

Концентрації (С) (г/100г)	Параметр	Статистичні параметри					
		М	S	t	p	НГ	ВГ
1	y_{∞}	0,563	0,012	48,215	<0,001	0,530	0,595
	a	0,223	0,023	9,537	<0,001	0,158	0,287
5	y_{∞}	2,910	0,032	89,722	<0,001	2,820	3,000
	a	0,395	0,032	12,438	<0,001	0,307	0,483
10	y_{∞}	5,591	0,078	71,652	<0,001	5,375	5,808
	a	0,455	0,046	9,962	<0,001	0,328	0,582

Розраховані значення параметра «а» і « y_{∞} » (середнє значення $a - M$, середньоквадратичне відхилення – S , коефіцієнт Ст'юдента – t , вірогідність – p , нижні та верхні границі довірчого інтервалу – НГ и ВГ) для всіх вихідних концентрацій (С). Теоритичні криві, які використовують ці параметри наведені на рис 4.7.

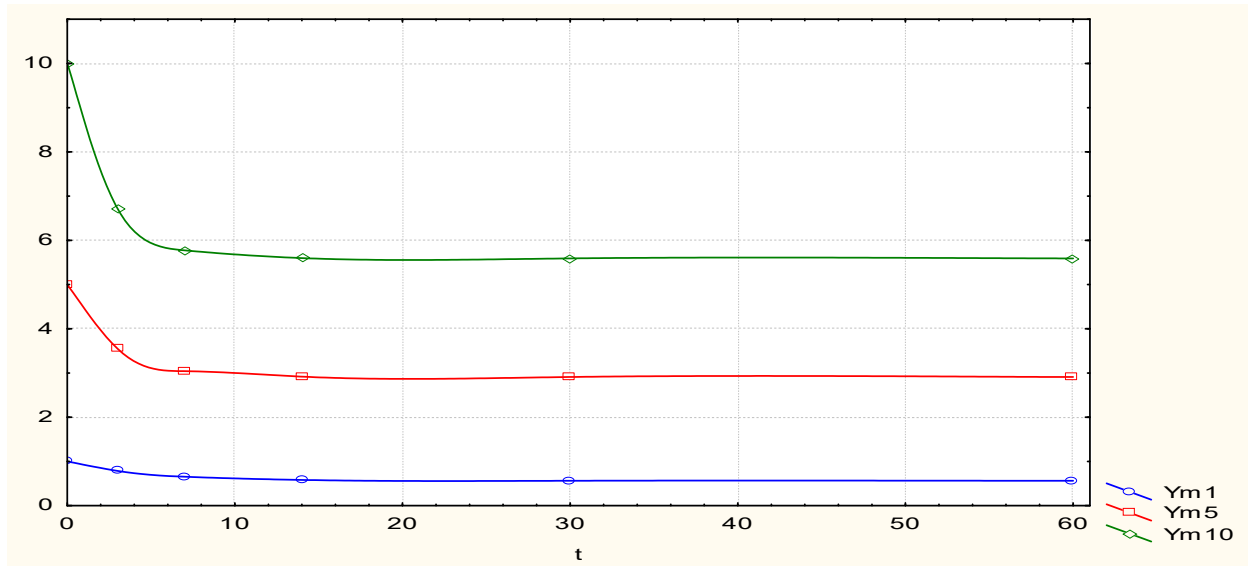


Рис.4.7 Динаміка зміни концентрації ДП за математичними моделями: по вісі абсцис – t (час спостереження, доба), по вісі ординат – теоретичні значення концентрацій бензину Y_{m1} , Y_{m5} , Y_{m10} г/100 г.

Далі була проаналізована залежність параметра швидкості від концентрації – $a(C)$. Графік цієї залежності відображений на рис. 4.8.

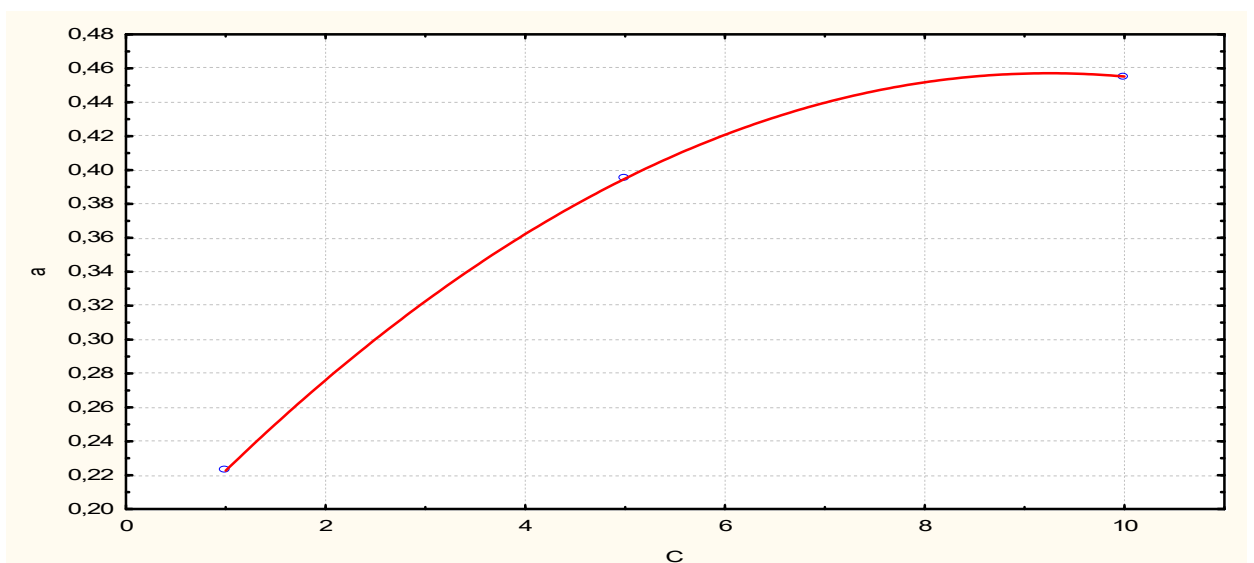


Рис. 4.8 Залежність параметра швидкості від концентрації ДП

Як і для бензину графік підкорюється параболічній залежності:

$$a = 0,222 + 0,076 \cdot C - 0,006 \cdot C^2.$$

Аналогічно, залежність y_{∞} від концентрації C представлено на рис. 4.9.

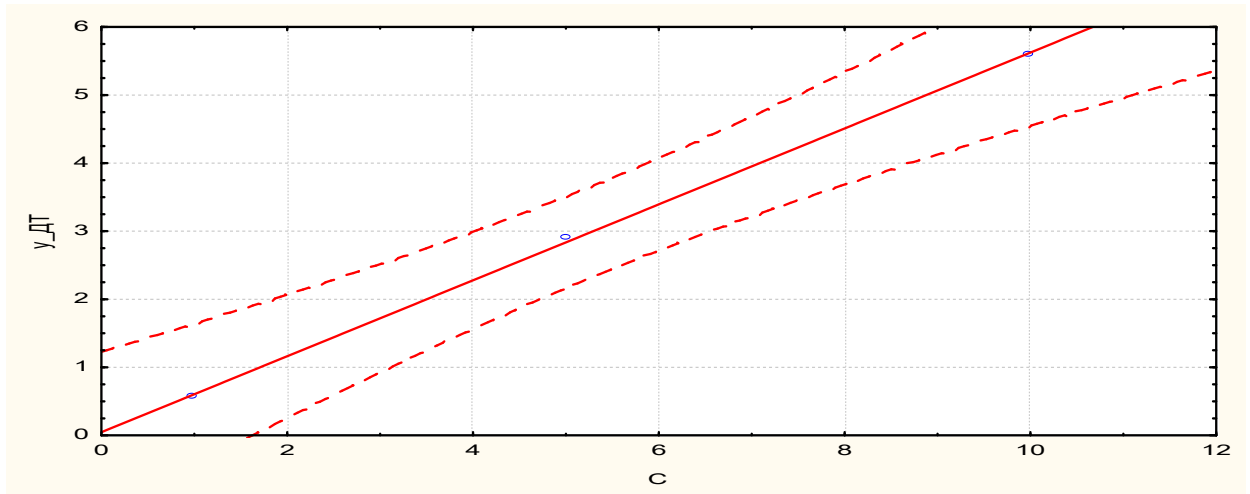


Рис.4.9 Зміни консервативного параметра моделі від концентрації ДП

Для такого графіку буде адекватною лінійна модель. За результатами розрахунків по даним табл. 4.6. для цієї залежності отримана наступна функція:

$$y_{\infty} = 0,0461 + 0,5579 \cdot C.$$

Таким чином, кінцева математична модель «концентрація – час – ефект» для деструкції ДП у чорноземі звичайному мала наступний вигляд:

$$Y = (C - (0,0461 + 0,5579 \cdot C)) \cdot \exp(-((0,222 + 0,076 \cdot C - 0,006 \cdot C^2) \cdot t) + (0,0461 + 0,5579 \cdot C)).$$

Трьохвимірний графік цієї функції представлений на рис. 4.10.

Таким чином, при вивченні більш детальної залежності концентрації ДП та бензину А-92 від часу та початкового вмісту у ґрунті за ознакою стабільності встановлено, що ДП довше затримується у ґрунті ніж бензин А-92. Тому, для подальшої гігієнічної регламентації у ґрунті як найширше застосовуваний в населених пунктах НП нами було обрано ДП.

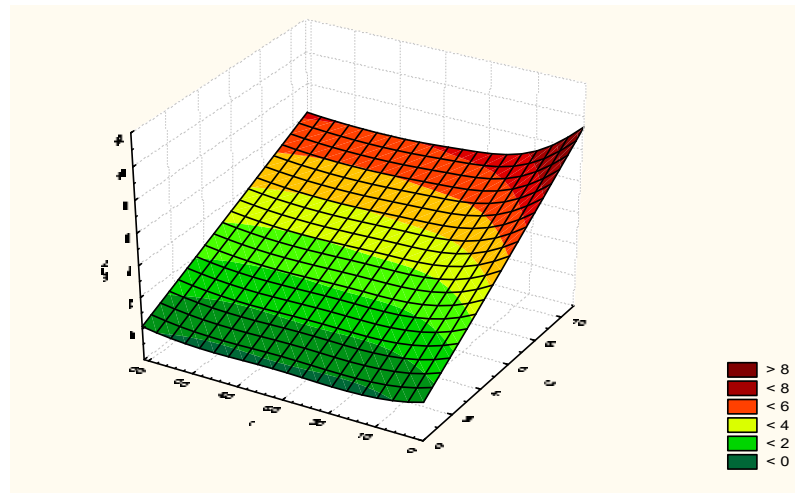


Рис.4.10 Модельна залежність «концентрація (C) – час (t) – ефект (Y)» при деструкції ДП в чорноземі звичайному

4.2. Оцінка фітотоксичної дії ДП у біологічному тесті з використанням тест-рослин

Фізико-хімічні характеристики ДП, зокрема його нерозчинність у воді (принаймні, без додавання емульгаторів), обумовлюють неможливість його засвоєння кореневою системою рослин та подальше накопичення у інших, в тому числі їстівних частинах сільгоспкультур. Таким чином, на відміну від водорозчинних ЕХР – засобів захисту рослин, мінеральних добрив, солей важких металів і т. п., транслокаційний показник шкідливості для ДП не є визначальним у взаємодії з рослиною. Пріоритетною та найбільш небезпечною для рослинності при забрудненні ґрунту ДП слід вважати його фітотоксичну дію, яка призводить до пригнічення розвитку рослин та їх загибелі. З огляду на сказане фітотоксичну дію ДП вивчали в лабораторних експериментах з використанням рослин тест-претендентів, пшениці та редису.

На першому етапі експерименту застосовували класичну методику визначення фітотоксичності за МР № 2609-82 з пророщуванням зерен у чашках Петрі з різними внесеними концентраціями ДП та невеликим шаром ґрунту (50 гр у кожній чашці). Дієвою концентрацією ДП, згідно з

"Методичними рекомендаціями" [247, 248], вважали концентрацію, що спричиняла пригнічення росту паростків та викликала гальмування розвитку коренів тест-рослин не менше, ніж на 20 % відносно контролю.

Отриманні на першому етапі лабораторного експерименту дані свідчать про негативний вплив ДП на пророщення насіння впродовж всього часу спостереження. Починаючи з 3 доби у концентраціях 1,0; 1,5; 2,0; 4,0; 6,0 г/кг виявлено пригнічення схожості насіння редису (табл. 4.7). Відсоток пророщення насіння складав 63,3 %, 41,0 %, 60,0 %, 25,3 %, 31,0 %, відповідно (в контролі 85,4 %).

Таблиця 4.7

Схожість насіння редису під впливом різних концентрацій ДП

Вихідна концентрація ДП, г/кг	Кількість пророслих насінин (%), в термін спостереження (доба)				
	3	4	5	6	7
0 (Контроль)	85,4	86,6	88,6	90,0	90,0
0,5	70,0	72,0	72,0	74,3	77,6
1,0	63,3	64,3	65,3	70,0	72,0
1,5	41,0	56,6	63,3	66,6	68,3
2,0	60,0	61,0	65,3	71,0	71,0
4,0	25,3	44,3	56,6	66,6	66,6
6,0	31,0	34,3	44,3	52,0	52,0

На 4 добу експерименту в усіх без винятку концентраціях спостерігається позитивна динаміка схожості насіння редису, яка становить 86,6 %, 72,0 %, 64,3 %, 56,6 %, 61,0 %, 44,3 %, 34,3 % при концентраціях ДП у ґрунті 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 4,0 та 6,0 г/кг відповідно. На 5 та 6 добу кількість пророслих насінин становила відповідно: 88,6 і 90,0 % у контролі; 72,0 і 74,3 % при концентрації 0,5 г/кг; 65,3 і 70,0 % при вмісті 1,0 г/кг; 63,3 і 66,6 % при внесенні ДП у кількості 1,5 г/кг; 65,3 і 71,0 % при концентрації

2,0 г/кг; 56,6 і 66,6 % при вмісті 4,0 г/кг; 44,3 і 52,0 % при внесенні ДП у кількості 6,0 мг/кг (табл. 4.7).

Результати по схожості насіння редису відносно контролю були оцінені на 7 добу. Виявлено, що концентрації ДП 0,5 та 1,0 г/кг не завдали негативного впливу на схожість насіння редису, яка склала 82,6 % та 80,0 % відповідно до контролю. Концентрації ДП 1,5; 2,0; 4,0 та 6,0 г/кг спричиняли більш вагомий негативний вплив відносно контролю, внаслідок якого схожість становила 75,8 %, 78,8 %, 74,0 % та 57,7 % від контролю відповідно.

Вплив ДП на пророщення насіння більш наочно зображено на (рис. 4.11 та 4.12), де концентрації ДП збільшуються поступово зліва направо, враховуючи першу пробу (контроль).



Рис. 4.11 Фітотест на пророщення редису – 3 доба.



Рис. 4.12 Фітотест на пророщення редису – 7 доба.

На 7 добу експерименту було вивчено вплив ДП на розвиток коренів редису та встановлено, що середня довжина коренів порівняно з контролем ($5,88 \pm 0,32$) см становила: при вмісті ДП 500 мг/кг – ($5,17 \pm 0,27$) см ($p > 0,05$); при концентрації ДП 1,0 г/кг – ($5,30 \pm 0,25$) см ($p > 0,05$); при вмісті ДП 1,5 г/кг – ($5,05 \pm 0,30$) см ($p > 0,05$); при концентрації 2,0 г/кг – ($4,67 \pm 0,18$) см ($p < 0,01$); при концентрації 4,0 г/кг – ($4,46 \pm 0,22$) см ($p < 0,01$); при вмісті 6,0 г/кг – ($4,17 \pm 0,22$) см ($p < 0,01$) (табл. 4.8).

Таблиця 4.8

Вплив ДП на середню довжину коренів редису на 7 добу експерименту

Статистичні показники	Середня довжина коренів (см) при концентрації дизельного палива (г/кг)						
	контроль	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	6,0
M±m	5,88±0,32	5,17±0,27	5,30±0,25	5,05±0,30	4,67±0,18	4,46±0,22	4,17±0,22
n	67	60	57	34	54	50	34
t		1,67	1,43	1,84	3,11	3,58	4,29
p		>0,05	>0,05	>0,05	<0,01	<0,01	<0,01

В кінці експерименту оцінено фітотоксичну дію ДП на схожість насіння та розвиток коренів редису. Встановлено, що на 7 добу схожість насіння редису відносно контролю була нижче на 24,2 %, 21,2 %, 26,0 %, 42,3 % у концентраціях 1,5; 2,0; 4,0; 6,0 г/кг відповідно.

При оцінці довжини коренів редису було встановлено, що обрані для дослідження робочі концентрації ДП 0,5; 1,0 і 1,5 г/кг не спричиняють пригнічення росту кореневої системи(табл. 4.9).

Таблиця 4.9

Фітотоксична дія ДП на схожість насіння та довжину коренів редису на 7 добу експерименту

Показник	Зміни порівняно з контролем (%) при вихідній концентрації ДП (г/кг)					
	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	6,0
Пригнічення схожості насіння	13,8	20,0	24,2	21,2	26,0	42,3
Пригнічення розвитку коренів	12,1	9,9	14,1	20,6	24,2	29,1

Всі більші концентрації були дієвими: на 7 добу спостереження відбувалось пригнічення росту кореневої системи редису на 20,6 % порівняно до показників контролю при концентрації ДП 2,0 г/кг; на 24,2 % відносно величини контролю при концентрації ДП 4,0 г/кг; на 29,1 % при вмісті ДП 6 г/кг.

Таким чином, при вивченні впливу ДП на розвиток насіння редису виявлено фітотоксичну дію при певному збільшенні його вмісту у ґрунті. Пороговими концентраціями при цьому визначені: по пригніченню схожості насіння редису – 1,0 г/кг; по гальмуванню росту кореневої системи – 2,0 г/кг.

Для більш детального опису динаміки схожості насіння і розвитку коренів редису під впливом різних концентрацій ДП за вихідними даними були побудовані математичні моделі. Значення параметрів моделі розраховували за допомогою програми STATISTICA 6.0. При цьому використовували метод Левенберга-Маркварата та експоненційну функцію (додаток А).

При дослідженні впливу ДП на схожість *насіння пшениці* зі збільшенням концентрації ДП також відмічається негативний вплив на пророщення насіння.

Так, на 3 добу після сходу насіння відбувалося пригнічення схожості паростків пшениці: при вихідних концентраціях ДП 1,0; 1,5; 2,0; 4,0 та 6,0 г/кг, схожість становила 61,0 %, 51,0 %, 44,3 %, 48,6 %, 12,0 % відповідно (контроль 82,0 %). Концентрація 0,5 г/кг не спричинила негативного впливу на пророщення насіння, а кількість пророслих зерен становила 82,0 %. На 7 добу лабораторного експерименту було встановлено, що концентрації ДП 0,5 і 1,0 г/кг не спричинили негативного впливу на схожість проростків пшениці, а кількість пророслих зерен складала 90 % і 85,3 % відповідно. Негативний вплив було відмічено при концентраціях ДП 1,5, 2,0, 4,0 та 6,0 г/кг, при яких кількість пророслих зерен становила 64,3 %, 62,0 %, 57,6 % та 46,6 % відповідно (табл. 4.10).

**Схожість насіння пшениці у фітотесті з різними концентраціями
дизельного палива у ґрунті**

Вихідна концентрація ДП, г/кг	Кількість пророслих зернин (%), в термін спостереження (доба)				
	3	4	5	6	7
0 (контроль)	82,0	84,3	84,3	87,6	88,6
0,5	82,0	84,3	84,3	90,0	90,0
1,0	61,0	80,0	80,0	85,3	85,3
1,5	51,0	58,6	58,6	64,3	64,3
2,0	44,3	57,6	57,6	62,0	62,0
4,0	48,6	56,6	56,6	57,6	57,6
6,0	12,0	17,6	17,6	36,6	46,6

Результати пророщення пшениці більш наочно зображено на рис. 4.13 та 4.14. Збільшення концентрації ДП йде поступово зліва направо, враховуючи першу пробу (контроль).



Рис. 4.13 Фітотест на пророщення пшениці – 3 доба.



Рис. 4.14 Фітотест на пророщення пшениці – 7 доба.

ів пшениці та встановлено, що середня довжина коренів пшениці порівняно з контролем ($13,23 \pm 0,26$) см становила: при вмісті ДП 0,5 г/кг – ($11,25 \pm 0,20$) см

($p < 0,01$); при концентрації ДП 1,0 г/кг – ($11,34 \pm 0,28$) см ($p < 0,01$) ; при вмісті ДП 1,5 г/кг – ($9,96 \pm 0,36$) см ($p < 0,01$); при концентрації 2,0 г/кг – ($9,65 \pm 0,35$) см ($p < 0,01$); при концентрації 4,0 г/кг – ($7,89 \pm 0,30$) см ($p < 0,01$); при вмісті 6,0 г/кг – ($7,64 \pm 0,27$) см ($p < 0,01$) (табл. 4.11).

Таблиця 4.11

Вплив ДП на середню довжину коренів пшениці (см) на 7 добу експерименту

Статистичні показники	Вихідна концентрація ДП, г/кг						
	0 контроль	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	6,0
M±m	13,23±0,26	11,25±0,20	11,34±0,28	9,96±0,36	9,65±0,35	7,89±0,30	7,64±0,27
n	47	53	48	41	40	39	31
t		6,04	4,95	7,36	8,21	13,45	14,91
p		<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

На 7 добу схожість насіння пшениці відносно контролю була нижчою на 27,5 %, 30,1 %, 35,0 % та 47,4 % у концентраціях 1,5, 2,0, 4,0, 6,0 г/кг відповідно (таблиця 4.12). Концентрації ДП 0,5 та 1,0 г/кг в кінці експерименту не спричиняли пригнічувальної дії на схожість насіння (0,0 % та 1,2 % відповідно по відношенню до контролю).

При дослідженні довжини коренів пшениці було встановлено, що ДП в обраних для дослідження робочих концентраціях 0,5 і 1,0 г/кг не пригнічує ріст кореневої системи пшениці. Відхилення від контролю становили 14,9 і 14,2 % відповідно.

В той же час на 7 добу спостереження відбувалось пригнічення росту кореневої системи на 24,7 % порівняно до показників контролю при концентрації ДП 1,5 г/кг; на 27, % відносно величини контролю при концентрації ДП 2,0 г/кг; на 40,3 % при вмісті ДП 4,0 г/кг; на 42,2 % порівняно до показників контролю при концентрації ДП 6,0 г/кг (табл. 4.12).

Таблиця 4.12

**Фітотоксична дія ДП на схожість насіння та довжину коренів пшениці
на 7 добу експерименту**

Показник	Зміни порівняно з контролем (%) при вихідній концентрація ДП (г/кг)					
	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	6,0
Пригнічення схожості насіння	0,0	1,2	27,5	30,1	35	47,4
Пригнічення розвитку коренів	14,9	14,2	24,7	27,5	40,3	42,2

Таким чином встановлено, що пригнічення пророщення паростків пшениці та гальмування розвитку коренів більш ніж на 20 % відбувається при концентрації ДП у ґрунті $\geq 1,5$ г/кг (зміни до контролю становлять 24,7 % та більше, $p < 0,01$). Отже, порогова концентрація ДП за фітотоксичною дією по пригніченню схожості насіння пшениці є більшою за 1,0 г/кг та меншою за 1,5 г/кг, по гальмуванню розвитку коренів пшениці – 1 г/кг, оскільки пригнічення на 14,2 % хоча і є меншим за 20 %, але є достовірним за t -критерієм Стьюдента ($p < 0,01$).

Для більш детального опису динаміки схожості насіння і розвитку коренів пшениці під впливом різних концентрацій ДП за вихідними даними були побудовані математичні моделі. Значення параметрів моделі розраховували за допомогою програми STATISTICA 6.0. При цьому використовували метод Левенберга-Маркварата та експоненційну функцію (додаток Б).

На першому етапі лабораторного експерименту з визначення фітотоксичної дії ДП на рослини нами було з'ясовано діючі та порогові концентрації і визначено більш чутливу тест-рослину – пшеницю. Для отримання додаткової інформації щодо особливостей фітотоксичної дії ДП на тест-рослини в умовах, максимально наближених до натурних, було

проведено другий етап лабораторного експерименту за модифікованою нами методикою. Зокрема, чашки Петрі були замінені на пластикові пляшки, які містили по 0,5 кг чорнозему звичайного, доведеного до 60 % від повної вологомісткості. У ґрунт додавали відповідну кількість ДП у розрахунку 1, 2, 4, 8, 10, 12, 14 г/кг. Таким чином, виключався безпосередній контакт зерен з ДП, яке було рівномірно розподілено по всьому об'єму ґрунту. За контроль був обраний ідентичний тип ґрунту, проте без внесення розчинів ДП.

Отримані у другому лабораторному експерименті дані свідчать, що обрані для дослідження робочі концентрації ДП (від 1 до 14 г/кг) спричиняють пригнічення росту паростків тест-рослин.

При цьому на 3 добу спостереження пригнічення росту паростків пшениці не мало лінійної залежності від внесених концентрацій ДП. Так, пригнічення відбувалось: при концентрації ДП 1 г/кг – на 15,8 % порівняно з контролем; при концентрації ДП 2,0 г/кг – на 79,0 %; при концентрації ДП 4,0 г/кг – на 100 %; при концентрації ДП 8,0 г/кг – на 74,7 %, при концентрації ДП 10, 12 та 14 г/кг – на 100 % в усіх випадках(табл. 4.13).

Таблиця 4.13

Пригнічення росту паростків пшениці у фітотесті

Вихідна концентрація ДП, г/кг	Зміни відносно контролю (%), в термін спостереження (доба)				
	3	7	15	20	30
1,0	15,8	10,5	11,5	15,0	15,0
2,0	79,0	21,0	22,1	25,0	25,0
4,0	100,0	57,9	42,1	40,0	40,0
8,0	73,7	52,6	52,6	55,0	55,0
10,0	100,0	63,2	56,2	45,0	45,0
12,0	100,0	52,6	42,1	40,0	40,0
14,0	100,0	94,7	94,7	95,0	95,0

На 7 добу спостереження, максимальне пригнічення проростків пшениці на 94,7 % порівняно з контрольними зразками відбувалось при максимальній концентрації ДП (14 г/кг). У той же час ДП в концентрації 4,0 г/кг пригнічувало пророщення пшениці на 57,9 %

Також спостерігалось пригнічення проростків пшениці на 52,6 % при концентраціях (8 і 12) г/кг, порівняно з контрольними зразками (рис. 4.15, 4.16).



Рис. 4.15 Фітотест на пророщення пшениці у «контрольних» зразках ґрунту – 7 доба лабораторного



Рис. 4.16 Фітотест на пророщення пшениці – 7 доба після внесення дизельного палива у концентрації 8 мг/кг ґрунту.

Облік результатів фітотесту на пророщення тест-рослин, що був проведений з концентраціями ДП від 1 до 14 г/кг, свідчить, що на 15 добу при концентраціях ДП 8 і 10 г/кг пригнічення розвитку проростків пшениці складає 52,6 і 56,2 % порівняно з показниками контрольних зразків відповідно. Тоді як інші концентрації ДП пригнічували пророщення пшениці відповідно на 11,5 % (при концентрації ДП 1 г/кг), 22,1 % (при концентрації – 2 г/кг), 42,1 % (при концентраціях – 4 і 12 г/кг), 94,7 % (при концентрації – 14 г/кг) порівняно з аналогічними показниками в контрольних зразках.

На 20 добу лабораторного експерименту максимальне пригнічення росту паростків пшениці становило 95,0 % відносно контролю при концентрації ДП 14 г/кг. На 15 % при концентрації – 1 г/кг; на 25 % відносно

контролю відбувалось пригнічення росту тест-рослини при вмісті ДП у ґрунті 2 г/кг; на 40 % – при концентрації ДП 4 і 12 г/кг; на 55 % відносно контролю – при концентрації ДП 8 г/кг. Такіж самі результати отримано і на 30 добу експерименту (рис. 4.17, 4.18).



Рис. 4.17 Фітотест на пророщення пшениці у «контрольних» зразках ґрунту – 30 доба експерименту.



Рис.4.18 Фітотест на пророщення пшениці – 30 доба після внесення дизельного палива (8 г/кг) ґрунту.

Результати фітотесту дозволили встановити діючі концентрації), які з 7 по 30 добу експерименту спричиняли пригнічення розвитку проростків пшениці: 14 г/кг на (94,7 – 95,0) % порівняно з контрольними зразками (тобто із 20 зерен тест – культури проросло лише 1 зерно; 12 г/кг на (56,2–40,0) %; 10 г/кг (63,2–45,0) %; 8 г/кг на (52,6–55,0) %; 4 г/кг (57,9–40,0) %.

Мінімально діючою виявилась концентрація ДП 2 г/кг, при якій з 7 по 30 добу відхилення від контролю становили (2–25) %. Максимально недіючою концентрацією ДП при візуальному обліку кількості пророщених паростків слід вважати 1 г/кг, оскільки з 7 по 30 добу експерименту пригнічення росту паростків тест-рослин становило (10,5–15,0) %, тобто було меншим за 20 %.

Наступним етапом лабораторного експерименту був облік середньої довжини коренів пшениці порівняно з контрольними зразками. Отримані нами дані свідчать, що обрані для дослідження робочі концентрації ДП

(від 1 до 14 г/кг) спричиняють пригнічення росту кореневої системи пшениці (табл 4.14).

Таблиця 4.14

Вплив ДП на середню довжину коренів пшениці (см) на 30 добу експерименту

Вихідна концентрація ДП, г/кг	Статистичні показники				Зміни порівняно з контролем, %
	M±m	n	t	p	
0	22,82±176	17	–	–	–
1	19,64±1,34	13	1,44	>0,05	13,9
2	17,47±1,76	11	2,15	<0,05	23,4
4	12,39±0,86	9	5,32	<0,01	45,7
8	13,13±1,41	7	4,30	<0,01	45,5
10	10,52±1,60	8	5,17	<0,01	53,9
12	6,03±0,69	8	8,88	<0,01	73,6
14	3,75±0,54	3	10,36	<0,01	83,6

Так, на 30 добу спостереження відбувалось пригнічення росту кореневої системи порівняно до показників контролю: на 13,9 % при концентрації ДП 1 г/кг; на 23,4 % при вмісті ДП 2 г/кг; на 45,7 % при концентрації ДП 4 г/кг; на 45,5 % при вмісті ДП 8 г/кг; на 53,9 % при вмісті ДП 10 г/кг; на 73,6 % при вмісті ДП 12 г/кг; на 83,6 % при вмісті ДП 14 г/кг, при цьому середня довжина коренів становила 19,64±1,34; 17,47±1,76; 12,39±0,86; 13,13±1,41; 10,52±1,60; 6,03±0,69; 3,75±0,54 відповідно.

Таким чином встановлено, що гальмування розвитку коренів пшениці більш ніж на 20 % відбувається при концентрації ДП у ґрунті $\geq 2,0$ г/кг (зміни по відношенню до контролю становлять 23,4 % та більше, $p < 0,01$).

Отже, за результатами фітотестів на I та II етапі лабораторного експерименту з використанням двох рослин тест-претендентів встановлено

порогову концентрацію ДП у чорноземі звичайному малогумусному на лесі на рівні 1000,0 мг/кг (табл. 4.15).

Таблиця 4.15

**Порогова концентрація ДП у чорноземі звичайному,
за результатами фітотестів**

Показник	Статус концентрації	% зміни по відношенню до контролю / концентрація ДП у ґрунті (г/кг)			Порогова концентрація ДП у ґрунті (мг/кг)
		Редис, 7 доба	Пшениця, 7 доба	Пшениця, 30 доба	
Візуальний облік кількості паростків	Максимальна недіюча	13,8/0,5	1,2/1,0	15,0/1,0	1000
	Мінімальна діюча	20,0/1,0	27,5/1,5	25,0/2,0	
Середня довжина коренів	Максимальна недіюча	14,1/1,5	14,2/1,0*	13,9/1,0	1000
	Мінімальна діюча	20,6/2,0*	24,7/1,5*	23,4/2,0*	
Фітотоксичний тест	Порогова	1,0	1,0	2,0	1000

Примітка: * – розходження з контролем вірогідні за t-критерієм Стьюдента.

4.3 Гігієнічне обґрунтування впливу ДП на мікробіоценоз чорнозему звичайного

При вивченні впливу ДП на мікробіоценоз у чорноземному ґрунті ми враховували те, що, згідно з літературними даними, НП при концентраціях до 50 г/кг у ґрунті спричиняють ефект біологічної стимуляції, що пов'язано з появою органічного поживного субстрату для деяких типів мікроорганізмів [258, 259]. Таким чином, нашою першочерговою задачею було виявлення будь-яких змін загальної кількості мікроорганізмів у забруднених ґрунтах по відношенню до контролю більш ніж на 50 %.

В ході проведення дослідження встановлено, що в контрольних зразках чорнозему типового впродовж всього експерименту спостерігалось збільшення показника загального мікробного числа (ЗМЧ) з 1300 до 330 000 колоній утворюючих одиниць (КУО) в 1 г абсолютно сухого ґрунту. Подібна

динаміка спостерігалась і при концентрації ДП 1 г/кг, при цьому кількість ґрунтових мікроорганізмів з 1 по 20 добу експерименту збільшувалася з 1000 до 230 000 КУО/г, а на 30 добу експерименту ЗМЧ становило 410 000 КУО/г (табл. 4.16), що перевищувало показники відносно контролю на 24 %.

Таблиця 4.16

Зміни ЗМЧ під впливом різних концентрацій ДП, (n=3)

Доба	ЗМЧ (КУО/г), при вихідних концентраціях ДП, г/кг									
	0	1	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	15,0	30,0
1	$1,3 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
5	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3$
7	$1 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
15	$1,9 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^5$
20	$3,1 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$	$4,4 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^5$
30	$3,3 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^5$

При концентрації 1,5 г/кг відмічалось поступове збільшення ЗМЧ з 1 по 7 добу з 1000 до 7000 КУО/г. Починаючи з 15 доби і до кінця експерименту відмічалась стимулююча дія ДП, а численність ґрунтових мікроорганізмів коливалася в межах 280 000–440 000 КУО/г, що в свою чергу перевищувало контрольні показники ЗМЧ на 24–47 %.

На 7 добу експерименту при концентрації ДП 3,5 г/кг відмічалось зменшення численності мікроорганізмів на 54 % відносно контролю; ЗМЧ становило 4600 КУО/г. У робочих концентраціях ДП 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 г/кг з 1 по 20 добу також зберігалась динаміка в бік збільшення ЗМЧ, яке коливалось в межах від 1000 до 370 000 КУО/г. Відмічалися поодинокі випадки перевищення показника ЗМЧ відносно контролю: на 20 добу при концентрації ДП 2,0 г/кг на (на 19 %) та на 15 добу при концентрації 3,5 г/кг (на 26%) (табл. 4.17).

На 30 добу експерименту було зафіксовано перевищення численності ґрунтових мікроорганізмів в межах 42, 27 та 24 % у концентраціях 2,0, 2,5, та 3,5 г/кг відповідно.

Таблиця 4.17

Динаміка ЗМЧ при різних концентраціях ДП

Доба	Відхилення від контролю (\pm %) при вихідних концентраціях ДП (г/кг)								
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	15,0	30,0
1	-23	-23	-23	-23	-23	-23	+15	+15	0
5	-34	-34	0	-34	0	0	+66	+136	+166
7	-40	-30	0	+10	-40	-54	+20	+150	+200
15	0	+47	-32	-32	-32	+26	+10	+163	+142
20	-26	+41	+19	-6	-10	-13	+68	+96	+74
30	+24	+24	+42	+27	+3	+24	+91	+133	+99

При концентраціях ДП (4,0 та 15,0) г/кг вже з першої доби відмічалася стимулююча дія речовини, ЗМЧ становило 1500 КУО/г в обох зразках. Починаючи з 5 доби і до кінця експерименту численність ґрунтових мікроорганізмів коливалася в межах 5000–770 000 КУО/г та перевищувала на 30 добу експерименту показники відносно контролю на 91 і 133 % відповідно при вмісті ДП 4,0 і 15,0 г/кг.

При концентрації ДП 30,0 г/кг починаючи з 5 доби і впродовж усього експерименту відмічалось збільшення ЗМЧ, яке на 30 добу становило 650 000 КУО/г, що перевищувало показники відносно контролю на 99 %.

Для більш детального опису динаміки зміни загальної численності ґрунтової мікрофлори під впливом різних концентрацій ДП за вихідними

даними були побудовані математичні моделі. Значення параметрів моделі розраховували за допомогою програми STATISTICA 6.0. При цьому використовували метод Левенберга-Маркварата та експоненційну функцію (додаток В).

Таким чином, аналіз отриманих результатів дозволяє визнати, що діючими концентраціями ДП, які спричиняють зміни чисельності ґрунтової мікрофлори в забруднених зразках відносно контролю більш ніж на 50 %, є 4,0, 15,0 і 30,0 г/кг, а порогова (мінімална діюча) концентрація складає 3,5 г/кг.

4.4 Вивчення водно-міграційного показника шкідливості ДП

За визначенням Гончарука Є. Г. [248], водно-міграційний показник шкідливості визначає здатність речовини до міграції за ґрунтовим профілем в підземні води та з поверхневим стоком у відкриті водойми. Пороговою концентрацією за цим показником шкідливості є та максимальна кількість речовини у ґрунті (в мг/кг абсолютно сухого ґрунту), при якій її потрапляння хімічної сполуки в ґрунтові води та відкриті водойми з поверхневим стоком не спричинить в них концентрації, більші за гранично допустимі у воді водойм (ГДК_{вв}).

На першому етапі експерименту нами було використано фільтрувальну установку із п'яти колон (пластмасові труби діаметром 0,25 м, висотою 1,10 м), в яких забезпечується вільна фільтрація рідини. Колони були заповнені пошарово знизу вгору: гравій – 2 см, кварцовий пісок (виготовлений за ТУ У 14.5-14355988-2001 «Кварцити Васильківського родовища для фільтрів міських водозаборів і водозабірних свердловин») – 2 см, чорнозем звичайний малогумусний – 100 см. Як було вже сказано у Розділі 2, фільтраційні колони замість модельного ґрунтового еталону (піску) були заповнені чорноземом звичайним малогумусним на лесі (рис. 4.19).

Концентрацію ДП розраховували для орного шару ґрунту, який в середньому становить 30 см (в колоні 5 кг ґрунту). В кожну із 5 колон у поверхневий шар ґрунту (0–30 см) додавали різні кількості ДП: 25,0, 50,0, 100,0, 200,0 та 400,0 г, що у перерахунку на 1 кг сухого ґрунту становить 5,0, 10,0, 20,0, 40,0, 80,0 г/кг. Надалі на кожну із фільтраційних колон щоденно подавали середню поливну норму води (150 мл) із розрахунку на середньорічну кількість опадів у Дніпропетровській області (400 мм). Враховуючи особливості методики визначення нафтопродуктів у воді, що потребує не менше 1 дм³ досліджуваної рідини, зрошування колон продовжували до отримання відповідної кількості фільтрату. Експеримент тривав 3 місяці.



Рис. 4.19 Колони I етап експерименту

Дослідження зразків фільтраційної рідини з кожної колони на вміст НП показав, що в усіх без винятку пробах у трьох повторностях концентрації знаходяться на рівні, нижчому за чутливість методу визначення – 0,005 мг/дм³, що становить 1/60 ГДК нафтопродуктів у воді водойм.

На другому етапі експерименту нами було модифіковано модель колон, що було докладно описано у Розділі 2. «Матеріали та методи досліджень» (рис. 4.20).



Рис. 4.20 Модифіковані колони

В результаті проведення дослідження встановлено, що у фільтраті з контрольної колони за 30 днів спостереження НП не були виявлені у фільтраті жодного разу протягом усього експерименту (табл. 4.18). При концентрації ДП в чорноземі звичайному 3,0, 6,0, 10,0 та 13,0 г/кг його концентрації у фільтраті впродовж експерименту коливалися в межах від 0,055–0,071; 0,124–0,193; 0,198–0,235 та 0,256–0,298 мг/дм³ відповідно, тобто

не перевищували ГДКвв для НП згідно з СанПиН 4630-88 «Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения» – 0,3 мг/дм³ [256]. При концентраціях ДП у чорноземі звичайному на рівні 17,0 г/кг та 20,0 г/кг максимальний вміст НП у фільтраті склав 0,501 мг/дм³ та 1,430 мг/дм³ відповідно, що було вище за ГДКвв у 1,67 та 4,77 разів.

Таблиця 4.18

Концентрація НП у фільтраті фільтраційних колон

Абсолютні значення	Повторюваність	Вміст ДП у фільтраті при вихідній концентрації у поверхневому шарі чорнозему (г/кг)						
		0	3,0	6,0	10,0	13,0	17,0	20,0
Концентрації, мг/дм ³	1	0,0	0,064	0,126	0,198	0,298	0,478	1,430
	2	0,0	0,055	0,193	0,235	0,256	0,496	0,975
	3	0,0	0,071	0,124	0,215	0,275	0,501	1,036
	М	0,0	0,063	0,147	0,216	0,276	0,491	1,147
	±	-	±	±	±	±	±	±
	m	0,0	0,005	0,023	0,011	0,012	0,007	0,144
Кратність перевищення ГДКвв НП	1	-	0,20	0,42	0,66	0,99	1,59	4,76
	2	-	0,18	0,64	0,78	0,85	1,65	3,25
	3	-	0,23	0,41	0,71	0,91	1,67	3,45
	М	-	0,20	0,49	0,71	0,91	1,63	3,82
	±		±	±	±	±	±	±
	m		0,01	0,07	0,03	0,04	0,02	0,47

Таким чином, в результаті експериментального вивчення процесів вертикальної міграції ДП у чорноземі звичайному малогумусному на лесі його порогову концентрацію за водно-міграційним показником шкідливості встановлено на рівні 13,0 г/кг, що буде враховано при визначенні ГДК ДП у ґрунтах такого типу.

4.5 Обґрунтування гігієнічного нормативу ДП у чорноземі звичайному малогумусному на лесі

Згідно теорією гігієнічного нормування хімічних речовин у ґрунті [248] ГДК ЕХР в ґрунті – це та максимальна його кількість (мг/кг абсолютно сухого ґрунту), яка гарантує відсутність негативного прямого або опосередкованого впливу на здоров'я людини, його нащадків та санітарні умови життя населення як при прямому контакті людини з ґрунтом, так і при потраплянні ЕХР одним із багатьох екологічних шляхів (ґрунт – рослина – людина; ґрунт – вода – людина; ґрунт – атмосферне повітря – людина та ін.), а також сумарно по всіх шляхам міграції та прямому контакті.

Як вже було сказано у Розділі 1, слід віддавати перевагу визначенню регіональних регламентів для умов конкретного ґрунтового-кліматичного регіону. В нашому випадку це доволі поширені в Україні чорноземи звичайні малогумусні.

При вивченні фітотоксичної дії на тест рослини на першому етапі експерименту встановлено, що діючі концентрації ДП у ґрунті, які пригнічують пророщення паростків пшениці та гальмують розвиток коренів більш ніж на 20 % становлять $\geq 1,5$ г/кг (зміни по відношенню до контролю становлять $\geq 27,5$ % і $\geq 24,7$ % ($p < 0,01$) відповідно). Максимально недіюча концентрація ДП в ґрунті по пригніченню схожості насіння та гальмуванню розвитку коренів пшениці становить 1 г/кг (зміни відносно контролю складають 1,2 та 14,2 % відповідно). Пороговою концентрацією ДП за фітотоксичною дією на пшеницю у цьому експерименті визнано концентрацію 1 г/кг, яка гальмує ріст кореневої системи лише на 14,2 % (менше ніж 20 %), але ці відхилення є достовірними $p < 0,01$. При вивченні впливу ДП на насіння редису визначено, що гальмування росту кореневої системи редису на 20,6 % і більше відбувається при концентраціях ДП $\geq 2,0$ г/кг ($p < 0,01$); пригнічення пророщення паростків на 20 % і більше відбувається при вмісті ДП $\geq 1,0$ г/кг. Максимально недіючими концентраціями при цьому визначені: по пригніченню схожості насіння редису – 0,5 г/кг (зміна по відношенню до контролю становить 13,8 %); по гальмуванню росту кореневої системи – 1,5 г/кг (зміна по відношенню до

контролю становить 14,1 %). Пороговою концентрацією ДП за фітотоксичною дією на редис визнана концентрація 1 г/кг, яка пригнічує пророщення паростків на 7 добу на 20 %.

На другому етапі встановлено, що мінімальна діюча концентрація ДП у ґрунті, яка пригнічує пророщення паростків пшениці та гальмує розвиток коренів більш ніж на 20 %, становить 2,0 г/кг (зміни по відношенню до контролю становлять відповідно (22,1-25,0) % (з 7 по 30 добу), і 23 % (на 30 добу, $p < 0,01$)). Максимально недіючою концентрацією по пригніченню схожості насіння пшениці та гальмуванню росту кореневої системи визначена – 1,0 г/кг (зміни по відношенню до контролю становлять 15,0 і 13,9 % відповідно). Пороговою концентрацією за фітотоксичною дією на пшеницю у цьому експерименті слід визнати концентрацію більшу за 1,0 г/кг і меншу за 2,0 г/кг.

Отже, за результатами обох експериментів з вивчення фітотоксичної дії ДП на дві фітотест-рослини редис та пшеницю встановлено порогову концентрацію ДП в чорноземі звичайному малогумусному на лесі за транслокаційним (фітотоксичність) показником шкідливості на рівні 1,0 г/кг.

За результатами вивчення впливу ДП на мікробіоценоз чорнозему звичайного (загальносанітарний показник шкідливості) встановлено, що діючі концентрації, які спричиняють сталі зміни чисельності ґрунтової мікрофлори в забруднених зразках відносно контролю більш ніж на 50 %, становлять 4,0, 15,0 та 30,0 г/кг, а порогова складає 3,5 г/кг.

В результаті експериментального вивчення процесів вертикальної міграції ДП у чорноземі звичайному встановлено, що порогова концентрація ДП в ґрунті, при якій не перевищується ГДК_{вв} (0,3 мг/кг), знаходиться на рівні 13,0 г/кг.

Керуючись вищезгаданою теорією, згідно з якою той показник, що має найбільш низьку порогову концентрацію, вибирають як лімітуючий показник шкідливості ЕХР, а цю концентрацію приймають за ГДК речовини у ґрунті, та враховуючи результати з вивчення міграції НП в системі «ґрунт – ґрунтові

води», фітотоксичної дії НП на тест-рослини та впливу НП на численість ґрунтової мікрофлори, обґрунтовано гранично допустиму концентрацію ДП у чорноземі звичайному малогумусному на рівні 1000 мг/кг (табл. 4.19).

Таблиця 4.19

Порогові концентрації ДП по деяким показникам шкідливості та величина ГДК ДП у чорноземі звичайному

Показники шкідливості	Порогові концентрації ДП у чорноземі звичайному, г/кг	Гігієнічний норматив ДП у чорноземі звичайному, мг/кг
Транслокаційний (фітотоксичний)	1,0	1000
Загальносанітарний	3,5	
Водно-міграційний	13,0	

В и с н о в к и

1. Результати лабораторного експерименту з вивчення стабільності НП у ґрунті свідчать, що ДП є більш стабільним у порівнянні з бензином: вміст ДП на 60 добу експерименту знаходився в межах 50 % від початкової концентрації на відміну від бензину А-92, максимальний вміст якого на 60 добу експерименту становив лише 4,7 % від внесеної кількості.

2. За результатами фітотестів на I та II етапі лабораторного експерименту з використанням двох рослин тест-претендентів встановлено порогову концентрацію ДП у чорноземі звичайному малогумусному на лесі на рівні 1000,0 мг/кг.

3. За результатами досліджень впливу ДП в різних концентраціях на численність ґрунтових мікроорганізмів пороговою за загально-санітарним показником шкідливості визнана концентрація ДП на рівні 3500 мг/кг.

4. В результаті експериментального вивчення процесів вертикальної міграції ДП у чорноземі звичайному малогумусному його порогову концентрацію за водно-міграційним показником шкідливості встановлено на рівні 13 000 мг/кг.

5. За результатами вивчення закономірностей міграції НП в системі «грунт - ґрунтові води», фітотоксичної дії НП на тест-рослини та впливу НП на численність ґрунтових мікроорганізмів, обґрунтовано гранично допустиму концентрацію ДП у чорноземі звичайному малогумусному на лесі на рівні 1000 мг/кг.

Результати дослідження опубліковані у періодичних фахових виданнях, затверджених ДАК України, а також у збірках тез доповідей науково-практичних конференцій:

1. Шевченко О. А. Біоіндикація забрудненого ґрунту дизельним паливом з використанням фітотесту / О. А. Шевченко, О. О. Кулагін // Довкілля та здоров'я. – № 3 (79). – К., 2016. – С. 15-18.
2. Шевченко А. А. Гигиеническая оценка влияния дизельного топлива на микробиоценоз чернозема обыкновенного / А. А. Шевченко, А. А. Кулагин, Л. В. Григоренко // Гигиена и санитария. – № 10, (95). – М., 2016. – С. 942-946.
3. Шевченко О. А. Водно-міграційні властивості дизельного палива у чорноземному ґрунті / О. А. Шевченко, О. О. Кулагін // Актуальні проблеми транспортної медицини. – № 3 (45). – Одеса, 2016. – С. 42-45.
4. Шевченко О. А. Вивчення стабільності нафтопродуктів у чорноземі типовому / О. А. Шевченко, О. О. Кулагін // Матеріали науково-практичної конференції з міжнародною участю [«Профілактична медицина: здобутки

сьогодення та погляд у майбутнє»], (Дніпропетровськ, 19–20 травня 2016 р.). – Дніпропетровськ, 2016. – С. 189-190.

5. Шевченко О. А. Фітотоксична дія дизельного палива в лабораторному експерименті / О. А. Шевченко, О. О. Кулагін // Матеріали науково-практичної конференції [«Довкілля та здоров'я»], (Тернопіль, 22-23 квітня 2016 р.). – Тернопіль, 2016. – С. 152-153.

6. Шевченко О. А. Регламентация пороговой концентрации дизельного топлива по общесанитарному показателю вредности / О. А. Шевченко, Л. В. Григоренко, А. А. Кулагин // Материалы пленума РФ по экологии человека и гигиене окружающей среды [«Методологические проблемы изучения, оценки и регламентирования химического загрязнения окружающей среды и его влияние на здоровье населения»], (Москва, 17-18 декабря 2015 г.). – М., 2016. – С. 472-474.

7. Шевченко О. А. Вивчення водно-міграційного показника шкідливості дизельного палива у чорноземному ґрунті / О. А. Шевченко, О. О. Кулагін // Матеріали науково-практичної конференції [«Актуальні питання діагностики, лікування та профілактики професійних захворювань в Україні»], (Кривий Ріг, 16 вересня 2016 р.). – Кривий Ріг, 2016. – С. 51-53.

РОЗДІЛ 5

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ КОМБІНОВАНИХ СОРБЕНТІВ ПРИ ЗАБРУДНЕНІ ҐРУНТІВ НАФТОПРОДУКТАМИ

5.1 Оцінка ефективності використання біопрепарату в натурних умовах

Для проведення натурального експерименту нами був обраний об'єкт, діяльність якого пов'язана з використанням ТО. Відбір проб ґрунту проводили на промислових майданчиках силових електропідстанцій у м. Дніпро на підстанції «Узлова», вул. Запорізьке шосе, 20.

Інтерес до цього об'єкту зумовлений тим, що до складу ТО входять поліхлорбіфеніли (ПХБ), які в свою чергу відносяться до стійких органічних забруднювачів (СОЗ). СОЗ – це високотоксичні хімічні речовини, процес розкладання яких в навколишньому середовищі може відбуватися на протязі десятків років и навіть століттями. Основна небезпека СОЗ це те, що вони можуть накопичуватися у жировій тканині людини (а також більшості представників тваринного світу), в тому числі і на великих відстанях від джерела забруднення, мігруючи за допомогою води, повітря та мікроорганізмів. Вплив СОЗ на живі організми може призводити до серйозних наслідків для здоров'я – до деяких видів раку, порушення роботи імунної і репродуктивної систем, зниження розумових здібностей [257].

В ході проведення досліджень встановлено, що на весні 2016 р. через 8 місяців після внесення у ґрунт біопрепарату на майданчиках силових електропідстанції вміст НП у всіх досліджених зразках, відібраних з поверхневих (0–30 см) та більш глибоких (30–60 см) шарів ґрунту, значно зменшився у порівнянні з результатами аналізу проб восени 2015 року до проведення ремедіації. Так, в травні 2016 року концентрація НП у пробах з ділянок № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 та 8 становила 1,984 г/кг; 0,89 г/кг; 3,98 г/кг; 2,99 г/кг; 3,99 г/кг; 2,98 г/кг; 1,99 г/кг та 1,0 г/кг відповідно, що складало не більше 16,6 % від початкової (у вересні 2015р) (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Динаміка вмісту нафтопродуктів у ґрунті в натурному експерименті

№ ділянки	Глибина відбору, см	Концентрація нафтопродуктів (M±m), г/кг (до проведення ремедіації ґрунту)	Концентрація нафтопродуктів (M±m), г/кг (після проведення ремедіації ґрунту)	Залишкова кількість від початкової концентрації, %
1	30–60	11,93±1,22	1,98±0,23	16,6
2	30–60	10,99±0,57	0,89±0,10	8,1
3	30–60	94,71±3,57	3,98±0,35	4,2
4	0–30	21,93±1,20	2,99±0,36	13,6
5	0–30	83,0±3,89	3,99±0,44	4,8
6	0–30	29,89±1,17	2,98±0,42	10,0
7	0–30	33,93±1,93	1,99±0,26	5,9
8	0–30	24,95±1,23	1,0±0,15	4,0
9 (фон)	0–30	4,99±0,25	3,98±0,51	79,7

Встановлено, що концентрація НП до проведення ремедіації ґрунту в пробі № 1 (11,93 г/кг), яка була відібрана на глибині 30–60 см, майже у 2,4 рази вища від концентрації НП у контрольній ділянці (4,99 г/кг). У пробі ґрунту № 2 вміст НП (10,99 г/кг) до ремедіації перевищував у 2,2 рази фоновий вміст у контрольній ділянці. У пробі № 3 вміст НП у ґрунті (94,71 г/кг) перевищував фонову концентрацію у 18,9 разів.

До проведення ремедіації в поверхневих шарах ґрунту (з ділянок проб № 4–8) відбувається накопичення НП. Порівняно з більш глибокими шарами ґрунту (30–60 см), поверхневі шари (0–30 см) виявилися більш забрудненими НП. Показано, що концентрація НП у пробі ділянки № 4 (21,93 г/кг) перевищувала фонову концентрацію майже у 4,4 рази. В пробі ділянки № 5

вміст НП становив (83,0 г/кг), що в 16,6 разів вище фонового (4,9 г/кг). Подібна картина виявлена в пробах ділянок № 6, 7, 8 в яких виявлено перевищення фонові концентрації НП: у 6,0 разів (при вмісті НП 29,89 г/кг); у 6,8 разів (при вмісті НП 33,93 г/кг); у 5,0 разів (при вмісті НП 24,95 г/кг) відповідно. Таким чином, у поверхневих шарах чорнозему звичайного на забруднених ділянках спостерігали великий розкид даних: вміст НП коливався від (83,0 до 33,93) г/кг.

На дослідних майданчиках силових електропідстанцій після проведення ремедіації ґрунту в травні 2016 р виявлено зниження вмісту НП. Так, у ґрунті з ділянки № 1 концентрація НП зменшилась в 6 разів: з (11,92 г/кг) до (1,98 г/кг). В контрольній ділянці ґрунту концентрація НП становила (3,98 г/кг), що складало 79,6% від вихідної кількості у вересні 2015 р. У ґрунті з ділянки № 2 вміст НП знижувався майже в 12,2 рази: від (10,98 г/кг) до (0,89 г/кг). Подібна динаміка виявлена у ґрунті з ділянки № 3, де спостерігали зниження концентрації НП у 24 рази: з (94,71 до 3,98) г/кг.

Отже, в більш глибоких шарах чорнозему звичайного (від 30 до 60 см) у натурному експерименті після проведення ремедіації спостерігали зниження вмісту НП: у (6-24) рази, що свідчить про ефективність детоксикації ґрунту. При цьому, залишкова кількість НП у пробах ґрунту з ділянок № 1, 2, 3 коливалась в межах (4,2–16,6) % від вихідної (до ремедіації) кількості.

У поверхневих шарах чорнозему звичайного після застосування біопрепарату також відбувалось зниження вмісту НП. Так, у пробі ґрунту з ділянки № 4 концентрація НП зменшувалась в 7,3 рази: з (21,93 г/кг) до (2,99 г/кг). У ґрунті з ділянки № 5 спостерігали найбільш ефективну дію біопрепарату, оскільки концентрація НП знижувалась в 20,8 разів: з 83,0 до 3,99 г/кг відповідно до та після застосування препарату. У ґрунті з ділянки № 6 відбулось зниження вмісту НП у 10 разів: з (29,89 до 2,98) г/кг. При цьому залишкова кількість НП відносно початкової концентрації становила 10,0 %. У ґрунті з ділянки № 7 вміст НП після проведення ремедіації

зменшувався в 17 разів. За результатами дослідження зразків ґрунту з ділянки № 8 показана надзвичайно висока ефективність застосування біопрепарату, оскільки концентрація НП знизилась майже в 25 разів: з 24,959 до 1,0 г/кг відповідно до та після проведення ремедіації ґрунту.

У контрольних зразках ґрунту (ділянка № 9), вільних від внесення сорбенту, залишкова кількість НП становить 79,6 % від вихідної концентрації. При цьому спостерігалось зниження концентрації НП лише у 1,25 разів: відповідно з 4,99 до 3,99 г/кг. Слід зауважити, що концентрація НП у контрольних пробах які були відібрані з глибших (30–60 см) шарів ґрунту, була нижче чутливості методу (20,0 мг/кг).

Отже, результати натурального експерименту переконливо свідчать, що у поверхневих шарах (0–30 см) чорнозему звичайного концентрація НП після застосування сорбенту знижувалась в межах від 7,3 до 25 разів; у глибоких шарах (30–60 см) – від 6 до 24 разів. На нашу думку, використання обраного методу хімічної детоксикації ґрунту за допомогою даного сорбенту свідчить про перспективність обраного біопрепарату і вказує на можливість ремедіації чорнозему звичайного не тільки у поверхневих, але й у глибоких шарах.

5.2 Оцінка ефективності використання біопрепарату в умовах лабораторного експерименту

В ході проведення лабораторного експерименту встановлено, що з першої по п'ятнадцяту добу вміст ДП у всіх досліджуваних зразках значно зменшився і становив не більше 60 % від внесеної на початку експерименту концентрації. Це явище ми пов'язуємо з тим, що летка частина ДП при поверхневому забрудненні ґрунту активно випаровується у атмосферне повітря (табл. 5.2). За даними лабораторного експерименту встановлено, що при першому із варіантів досліду при забрудненні ґрунту ДП у кількості 6,0 г/кг в контрольних зразках чорнозему типового протягом перших 15 діб спостерігали зниження концентрації НП: з 5,20 до 3,60 г/кг. В другій

половині експерименту (з 30 по 60 добу) вміст ДП продовжував зменшуватися з 3,40 до 3,10 г/кг. Деяку іншу динаміку спостерігали в чорноземі звичайному з вихідною концентрацією ДП (6,0 г/кг), обробленому рідким біопрепаратом у кількості 10 мл/кг: вміст НП стрімко зменшувався з 1 по 60 добу експерименту.

Таблиця 5.2

Динаміка вмісту нафтопродуктів у ґрунті в лабораторному експерименті

Вихідна концентрація ДП, г/кг	Доза біопрепарату, мл/кг	Концентрація ДП (г/кг), в термін спостереження (доба)				Залишок, % *
		1	15	30	60	
6,0	(0)Контроль	5,20	3,60	3,40	3,10	51,6
	10	5,0	3,4	2,50	1,90	31,7
	20	5,10	3,0	1,90	1,10	18,3
	30	4,90	2,90	1,60	0,70	11,7
12,0	(0)Контроль	10,80	7,40	7,0	6,50	54,2
	10	10,30	6,90	5,20	4,50	37,5
	20	11,0	7,50	6,70	6,40	53,3
	30	10,90	6,30	4,80	3,20	26,7
22,0	(0)Контроль	20,0	12,60	11,40	10,80	49,1
	10	20,0	12,30	12,0	11,20	50,9
	20	20,0	11,0	10,30	9,80	44,5
	30	20,0	10,40	9,40	8,10	36,8

Примітка: * - залишкова кількість на 60 добу у % по відношенню до вихідної концентрації.

Так, в 1 добу концентрація НП у ґрунті знаходилась на рівні (5,0 г/кг), тоді як наприкінці експерименту знизилась до (1,90 г/кг), тобто майже в 2,6 разів, що свідчить про ефективність деструктивної дії біопрепарату,

створеного на базі авірулентних нафтоокислюючих бактерій роду *Pseudomonas fluorescens*.

При вихідній концентрації ДП у ґрунті (6,0 г/кг) і застосуванні біопрепарату в кількості 20 мл/кг спостерігалась динаміка поступового зниження вмісту НП у ґрунті. Так, з 1 по 15 добу експерименту концентрація НП у ґрунті повільно зменшувалась: з 5,10 до 3,0 г/кг; з 30 по 60 добу – продовжувала знижуватись з 1,90 до 1,1 г/кг. В цілому, за весь період спостереження відбувалось зниження вмісту НП у 4,6 разів, а залишкові кількості НП становили 18,3 % від рівня вихідної концентрації.

При ремедіації забрудненого ґрунту (вихідний вміст ДП у чорноземі звичайному 6,0 г/кг) біопрепаратом у кількості 30 мл/кг, спостерігали стрімке зниження вмісту НП у 7 разів: від 4,90 г/кг (1 доба) до 0,70 г/кг (60 доба), при цьому залишкова кількість НП становила 11,7 %. Таким чином доведено, що найбільш стрімке зниження концентрації НП у ґрунті (майже у 7 разів) відбувалось при застосуванні найвищої дози біопрепарату (30 мл/кг).

У другому варіанті забруднення чорнозему звичайного ДП (12,0 г/кг), в контрольних зразках ґрунту виявлено повільне зниження концентрації НП з 1 по 15 добу: з 10,80 до 7,40 г/кг. У другій половині лабораторного експерименту – з 30 по 60 добу, вміст НП знизився в 1,07 рази: від 7,0 до 6,50 г/кг, при цьому залишкова кількість НП становила 54,2 %.

В другому варіанті забруднення чорнозему звичайного ДП (12,0 г/кг) при проведенні ремедіації біопрепаратом у кількості 10 мл/кг відбувалось стрімке зменшення вмісту НП з 1 по 60 добу. Так, концентрація НП знизилась в 2,3 рази: з 10,30 до 4,50 г/кг, а їх залишкова кількість становила 37,5 %. Подібну динаміку спостерігали при застосуванні біопрепарату в кількості 20 мл/кг: у першій половині експерименту (1–15 доба) концентрація НП знижувалась в 1,5 рази (з 11,0 до 7,50 г/кг), тоді як у другій половині (30–60 доба) вміст НП зменшився в 1,05 рази: з 6,70 до 6,40 г/кг.

Застосування біопрепарату в кількості 30 мл/кг при вихідній концентрації ДП (12,0 г/кг) спричиняло найбільш відчутний ефект

деструктивної дії. Показана найменша залишкова кількість НП у цьому варіанті застосування біопрепарату, аніж у попередніх дозах (10 та 20 мл) – 26,7 %. Зокрема, відбувалось стрімке зниження вмісту НП в 3,4 рази: з 10,90 до 3,20 г/кг. Таким чином, як і у першому варіанті забруднення ґрунту ДП (6,0 г/кг), в другому варіанті (12,0 г/кг) найбільша деструктивна дія біопрепарату з вмістом авірулентних нафтоокислюючих бактерій була показана при ремедіації чорнозему типового цим біопрепаратом у найвищій дозі (30 мл/кг).

У лабораторному експерименті з третім варіантом забруднення чорнозему типового ДП (22,0 г/кг) в контрольних зразках ґрунту виявлено зменшення вмісту НП. Так, з 1 по 60 добу концентрація НП знижувалась в 2,3 рази: з 20,0 до 10,80 г/кг, при цьому їх залишкова кількість становила 49,1 % відносно вихідної концентрації. Аналогічна тенденція спостерігалась при використанні біопрепарату у кількості 10 мл/кг. Зокрема, вміст НП у ґрунті зменшувався в 2 рази (з 1 по 60 добу): від 20,0 до 11,20 г/кг.

Внесення 20 мл/кг біопрепарату в ґрунт у третьому варіанті забруднення ДП (22,0 г/кг) на протязі перших 15 діб спричиняло поступове зниження концентрації НП в 2 рази: з 20,0 до 11,0 мг/кг. У другій половині лабораторного експерименту (30–60 доба) кількість НП продовжувала знижуватися в 1,05 рази: від 10,30 до 9,80 г/кг. При цьому, залишкова кількість НП у ґрунті складала 44,5 %.

Найбільшу деструктивну дію сорбенту визначено при застосуванні у найвищій дозі (30 мл/кг), тобто при внесенні в чорнозем типовий 90 мл рідкого біопрепарату. Отже, у третьому варіанті забруднення ґрунту ДП (22,0 г/кг) виявлено зниження концентрації НП у 2,5 рази: з 20,0 г/кг (1 доба) до 8,10 г/кг (60 доба). При цьому, залишковий вміст НП у ґрунті становив 36,79 % і був меншим, ніж при застосуванні біопрепарату в кількостях 10 і 20 мл – 50,9 і 44,5 % відповідно.

Для більш детального опису динаміки деструкції ДП у ґрунті при використанні рідкого біосорбенту за вихідними даними були побудовані

математичні моделі. Значення параметрів моделі розраховували за допомогою програми STATISTICA 6.0. При цьому використовували метод Левенберга-Маркварата та експоненційну функцію (додаток Г).

Таким чином, у всіх трьох варіантах забруднення чорнозему звичайного ДП (6,0, 12,0, 22,0 г/кг) найбільший деструктивний ефект біопрепарату виявлений при застосуванні у кількості 30 мл/кг (90 мл).

Слід зауважити, що на 60 добу проведення експерименту вміст ДП у всіх контрольних зразках коливався в межах 54,2–49,1 % від початкової концентрації. Найвідчутніший ефект деструктивної дії біопрепарату встановлено при забрудненні ґрунту ДП в найменшій з досліджуваних концентрацій (6,0 г/кг), де залишкові кількості НП порівняно з початковими становили 31,7; 18,3 та 11,7 % при концентраціях сорбенту 10, 20 та 30 мл відповідно. Також слід відмітити варіант застосування біопрепарату в концентрації 30 мл/кг де, вміст ДП зменшився до 26,7 % відносно початкової концентрації 12,0 г/кг. При відносно більшому забрудненні ґрунту ДП (22,0 г/кг) деструктивна дія сорбенту була менш ефективна і становила 50,9; 44,5 та 36,8 % від початкової концентрації при вмісті сорбенту 10, 20 та 30 мл/кг відповідно.

В и с н о в к и

1. Дослідження процесів очищення ґрунту від нафтопродуктів в лабораторному експерименті показали, що при відносно невеликих їх кількостях (до 12,0 г/кг) первинне очищення верхніх шарів 0–30 см на початковому етапі до 15 діб відбувається значною мірою за рахунок аборигенної мікрофлори та процесів випаровування летких фракцій НП і може сягати 50 % від початкової концентрації. Застосування рідкого біопрепарату (№ 2) сприяє ініціюванню процесів деструкції НП, залишкова концентрація яких на 60 добу експерименту становить 11,7–53,3 % від початкової. Кращу ефективність у вивченому діапазоні забруднення проявляє

найбільша (30 мл/кг) доза препарату. Застосування біопрепаратів в рідкій формі, з огляду на закономірності процесів фільтрації рідин у ґрунтах, є доцільним при забрудненні НП поверхневих шарів (0–30 см).

2. При забрудненні НП глибших шарів ґрунту (30–60 см та більше) найбільш ефективним є застосування мікроорганізмів-деструкторів, іммобілізованих на нафтопоглинальному сорбенті, що дає змогу «адресно» розмістити препарат на потрібній глибині та більш точно розрахувати його необхідну кількість. Дослідження деструктивної дії біопрепарату № 1 у натурному експерименті показали, що він є ефективним при більш значних рівнях забруднення ґрунту НП (до 94,7 г/кг), а кінцева концентрація НП через 8 місяців після внесення біопрепарату становить 4,2–16,6 % відносно початкової.

Результати дослідження опубліковані у періодичних фахових виданнях, затверджених ДАК України, а також у збірках тез доповідей науково-практичних конференцій:

1. Кулагін О.О. Покращення санітарного стану ґрунтів населених місць із застосуванням методу біоремедіації / О.О. Кулагін // Проблеми екології та медицини. – № 1–2 (20). – Полтава, 2016. – С. 20–23.
2. Шевченко О.А. Біологічна ремедіація ґрунтів населених місць як фактор профілактики екологозалежних захворювань населення / О.А. Шевченко, О. О. Кулагін // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції [«Наука України: проблеми сьогодення та перспективи розвитку»], (Київ, 23–24 вересня 2016 р.). – К., 2016. – С. 116–118.
3. Шевченко О.А. Експериментальна оцінка деструктивної активності біопрепаратів при забрудненні ґрунту нафтопродуктами / О.А. Шевченко, О.О. Кулагін // Матеріали науково-практичної конференції [«Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування»], (Трускавець, 4–7 жовтня 2016р.). – Трускавець, 2016. – С. 284–286.

РОЗДІЛ 6

АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Однією з найважливіших екологічних проблем сьогодення є забруднення навколишнього середовища нафтою і нафтопродуктами (НП). Враховуючи стрімкий розвиток промисловості, збільшення транспортних засобів, світовий видобуток нафти в середньому щорічно зростає на 2 % [18, 65, 260]. Майже 50% нафти від усіх витрат потрапляє в ґрунт. Забруднення ґрунтів НП впливає на всі складові екосистеми: ґрунтову мікрофлору, рослинний і тваринний світ [261]. Незважаючи на ряд досягнень у еколого-гігієнічному опрацюванні цієї проблеми більшість питань залишаються не вирішеними через цілу низку об'єктивних та суб'єктивних причин. Не з'ясовано сучасний рівень фактичного забруднення НП ґрунтів територій індустриальних місць за їх функціональним призначенням. В Україні не розроблені ГДК для нафтопродуктів у ґрунті, тому науково-дослідні роботи в цьому напрямку продовжують залишатись актуальними [262, 263].

Проблема регіональної гігієнічної регламентації НП у ґрунті особливо актуальна для різних регіонів України. Незважаючи на те, що в Придніпровському регіоні немає родовищ та видобутку нафти, джерелами забруднення навколишнього середовища НП можуть бути об'єкти нафтопереробки, нафтобази, автозаправні станції, всі види транспорту, що використовують і перевозять нафту і НП [264]. Беручи до уваги сучасні тенденції в теорії і практиці гігієнічного регламентування потенційно небезпечних НП, саме в регіональних умовах варто вивчати міграцію речовин, що нормуються, в об'єкти навколишнього середовища, що контактують з ґрунтом, вплив на процеси самоочищення ґрунту, ґрунтовий мікробіоценоз [265, 266].

Метою виконаної роботи є еколого-гігієнічна оцінка контамінації НП території великого індустриального міста та наукове обґрунтування їх

гігієнічних регламентів і оптимальних методів для біологічної ремедіації забруднених ґрунтів.

При реалізації програми даної роботи використані сучасні та адекватні поставленим завданням методи дослідження: лабораторного та натурного гігієнічних експериментів, біологічного тестування, фізико-хімічні (гравіметричний та флуориметричний методи), мікробіологічні, санітарно-статистичні методи.

У лабораторних експериментах нами був використаний чорнозем звичайний малогумусний на лесі, який є типовим для Степової зони України, в тому числі м. Дніпро, оскільки майже 60 % території регіону представлено саме цим типом ґрунту. Вміст гумусу в орному шарі становить 3,8 %, а в шарах 20–40 і 40–60 см знижується з 3,7–2,8% до 2,2–1,4% відповідно. Чорнозем звичайний малогумусний порівняно з іншими типами чорноземів, зумовлює більшу фільтрувальну, меншу сорбційну здатності, меншу самоочищувальну активність, що дозволяє поширити установлений регіональний гігієнічний норматив НП на інші типи чорноземів.

Дослідження з визначення рівнів забруднення НП ґрунтів індустріального міста проведено з урахуванням екологічної і санітарно-гігієнічної ситуації, що обумовлена місцевими природно-кліматичними та геохімічними особливостями розвитку промислового виробництва різних галузей, а також системою планування та житлової забудови на території міста Дніпро. У вибраних зонах спостереження здійснювали системний відбір проб ґрунту на подвір'ях багатоквартирних житлових будинків міста, в межах СЗЗ промислових підприємств, в місцях відпочинку, зокрема на пляжах та у паркових зонах.

На підставі цього вибрані 3 зони спостереження: промислова зона, в якій було обрано 3 об'єкти: нафтобаза «Нефтек», ВАТ завод «Дніпропрес» та завод ВАТ «Інтерпайп НТЗ»; рекреаційна – 2 об'єкти досліджень: пляж на ж/м Фрунзенський та паркова зона на ж/м Сонячний; сельбищна зона, яка включала 3 об'єкти: території з житлових будинків по проспекту Героїв,

придорожні алеї по вул. Робоча та просп. Дмитра Яворницького. Запропоноване територіальне зонування міста Дніпро з виділенням трьох зон спостереження логічно відображає специфіку характеру та рівня забруднення НП, оскільки всі проби відбирались поблизу потенційних джерел забруднення ґрунту НП – автозаправних станцій та уздовж автомобільних доріг житлових районів м. Дніпро.

Отримані нами результати дослідження показали, що у всіх без винятку пробах ґрунту вміст НП був нижчим за чутливість методу – 20,0 мг/кг, що свідчить про відсутність НП у кількостях, які б свідчили про забруднення ґрунту, а вміст НП складає $< 0,1$ ОДК (усього виконано 400 визначень у пробах ґрунту).

У Розділі 4 наведені результати експерименту з вивчення стабільності НП у ґрунті. Одним з базових постулатів методології гігієнічного нормування ЕХР у ґрунті є обов'язкове визначення їх стабільності. Багатьма попередніми дослідженнями показано, що чисельні чинники процесів самоочищення ґрунту (мікробіоценоз, ґрунтове повітря та ґрунтові розчини, УФ-опромінення сонця і т.д.) можуть значно скорочувати час існування у ньому складних органічних речовин у їх первинному вигляді. Продукти деструкції, що утворюються з нативних речовин, як правило мають значно меншу токсичність і здатні до подальшого руйнування аж до утворення простих (неорганічних) сполук, які можуть бути залученні до природного колообігу речовин у ґрунті. У окремому випадку наших досліджень як базові речовини ми обрали НП, що мають найпоширеніше застосування у населених пунктах – моторні палива: бензин та дизельне пальне. Проведення лабораторного експерименту з визначення стабільності різних видів моторного пального, окрім суто методичних завдань, допомогло би також з'ясувати можливі причини незначної кількості НП у ґрунтах ділянок, що межують з транспортними магістралями з інтенсивним рухом транспорту.

Для проведення експериментальних досліджень використовували дизельне автомобільне паливо підвищеної якості згідно з ДСТУ 4840:2007

«Паливо дизельне підвищеної якості. Технічні умови» та бензин марки А-92 згідно з ДСТУ 4839:2007 «Бензини автомобільні підвищеної якості [245, 246].

Стабільність НП у ґрунті вивчали в лабораторному експерименті, вміст Нп у чорноземі звичайному визначали на 3, 7, 14, 30, 60 добу. Встановлено, що значне зниження концентрацій бензину А-92 спостерігається на 3 добу експерименту: $(0,1 \pm 0,057)$, $(0,1 \pm 0,057)$ та $(0,833 \pm 0,484)$ г/100 г при внесеній кількості (1,0; 5,0 та 10,0) г/100 г ґрунту. Однак, з 7 по 60 добу при концентрації бензину А-92 (1 г/100 г ґрунту) його вміст був значно нижче чутливості методу (0,02 г/кг). На відміну від бензину, ДП значно довше затримувалось у ґрунті. Так, з 7 по 60 добу експерименту його вміст знаходився межах: $(0,633 - 0,546)$ г/100 г; $(3,0 - 2,833)$ г/100 г та $(5,9 - 5,366)$ г/100 г при внесенні у початковій дозі (1,0; 5,0 та 10,0) г/100 г відповідно. Враховуючи те, що НП потрапляють у ґрунт суто техногенним шляхом, найбільш важливим є з'ясування періоду їх майже повної деструкції (T_{99}) внаслідок дії комплексу різних факторів (самоочищення ґрунту, зовнішніх погодних умов, типу НП і т.д.). Для розрахунку T_{99} нами було використано класичну математичну модель [248].

При оцінці результатів лабораторного експерименту з вивчення стабільності НП у ґрунті встановлено, що ДП є більш стабільним у порівнянні з бензином: вміст ДП на 60 добу експерименту знаходився в межах 50 % від початкової концентрації, розрахований період його майже повного розпаду (T_{99}) становив 742 доби на відміну від бензину А-92, максимальний вміст якого на 60 добу експерименту складав лише 4,6 % від внесеної кількості, а T_{99} становив 170 діб.

Таким чином, за ознакою стабільності для подальшої гігієнічної регламентації у ґрунті серед найбільш поширених у застосуванні в населених пунктах НП нами було обрано ДП.

Величина регіонального гігієнічного нормативу ДП в чорноземі звичайному була обґрунтована в лабораторних умовах на підставі

встановлення порогових концентрацій ДП за трьома показниками шкідливості: загальносанітарним, транслокаційним (фітотоксичним), водно-міграційним.

При обґрунтуванні регіонального гігієнічного нормативу ДП в чорноземі звичайному, були враховані наступні показники: вміст гумусу, вологомісткість ґрунту, чисельність загального мікробного числа (ЗМЧ), тривалість спостереження, вегетаційний період тест-рослин, закономірності міграції НП в системі «ґрунт - ґрунтові води». Дослідження були проведені згідно з методикою, що викладена в [247, 248].

В умовах лабораторного експерименту на базі кафедри гігієни та екології ДЗ „ДМА” проводили моделювання максимального впливу ДП з використанням різних тест-рослин: редису сорту «Скоростиглий» торгової марки «Яскрава» та пшениці озимої, чутливих до дії НП. При оцінці фітотоксичної дії ДП враховували динаміку пророщення, схожість та довжину коренів тест – рослин. При проведенні біологічного тесту на пророщення тест – рослин розраховували наступні абсолютні: кількість пророщених паростків пшениці та редису, середня довжина коренів пшениці та редису, см; та відносні показники: зміни кількості пророщених паростків пшениці та редису порівняно з контролем, зміни середньої довжини коренів пшениці та редису порівняно з контролем.

На першому етапі експерименту застосували класичну методику визначення фітотоксичності за МР № 2609–82 з пророщуванням зерен у чашках Петрі з різними внесеними концентраціями ДП та невеликим шаром ґрунту (50 гр у кожній чашці). Дієвою концентрацією ДП, згідно з "Методичними рекомендаціями" [247, 248], вважали концентрацію, що спричиняла пригнічення росту паростків та викликала гальмування розвитку коренів тест-рослин не менше, ніж на 20 % відносно контролю.

Визначено, що схожість зерен пшениці відносно контролю знижується на $\geq 20,0$ % при концентраціях ДП $\geq 1,5$ г/кг, в той же час концентрація 1,0 г/кг не спричиняє пригнічувальної дії; гальмування розвитку коренів на

≥ 20 % відбувається при концентрації ДП у ґрунті $\geq 1,5$ г/кг, при цьому довжина коренів пшениці порівняно з контролем ($13,23 \pm 0,26$) см становить ($11,34 \pm 0,28$) см ($p < 0,01$) при вмісті ДП 1,0 г/кг та ($9,96 \pm 0,36$) см ($p < 0,01$) при вмісті ДП 1,5 г/кг.

При вивченні впливу різних концентрацій ДП на розвиток насіння редису, визначена виражена фітотоксична дія: гальмування росту кореневої системи редису на 20,6 % і більше відбувається при концентрації ДП $\geq 2,0$ г/кг; пригнічення пророщення паростків на 20,0 % і більше відбувається при вмісті ДП $\geq 1,0$ г/кг ($p < 0,05$). Тому, за результатами лабораторного експерименту в фітотесті на пророщення редису обґрунтовано порогову, за фітотоксичною дією, концентрацію ДП на рівні (1,0 г/кг).

При проведенні досліджень у модифікованому фітотесті на пророщення пшениці (II етап), при візуальному обліку на 7 добу експерименту відбувалось пригнічення росту паростків тест – культури на 22,1 %, тому пороговою слід вважати концентрацію ДП (2,0 г/кг). Пригнічення кореневої системи паростків пшениці на 23,4 %, тобто більше 20 %, порівняно з контрольними зразками, відбувалось при концентрації ДП (2,0 г/кг). При цьому, середня довжина коренів пшениці становила ($17,47 \pm 1,76$) см, тоді як у контрольних зразках – ($22,82 \pm 1,76$) см.

Таким чином, результати фітотесту на пророщення пшениці дозволили встановити мінімальну діючу концентрацію ДП (2,0 г/кг), яка на 30 добу експерименту спричиняла фітотоксичну дію, а саме, пригнічувала кореневу систему пшениці більше ніж на 20 % (23,4 %), порівняно з контролем.

При вивченні загальносанітарного показника шкідливості ДП у чорноземі звичайному нашою першочерговою задачею було виявлення будь-яких змін загальної кількості мікроорганізмів у забруднених ґрунтах по відношенню до контролю більш ніж на 50 %. За робочі концентрації ДП брали 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 15,0; 30,0 г/кг ґрунту. Лабораторний експеримент тривав 30 діб, зразки ґрунту із кожною робочою концентрацією

ДП виконували у трьох повторностях. Загальне мікробне число (ЗМЧ) визначали на 1, 5, 7, 15, 20 та 30 добу спостереження, згідно з [249, 267, 268].

Визначено, що ДП у високих концентраціях (4,0, 15,0, 30,0) г/кг спричиняло стимулюючу дію на ЗМЧ починаючи з 5 доби експерименту. При цьому відхилення від контролю перевищували 50 % (від +66 до +200 %), тому концентрації ДП (4,0, 15,0, 30,0) г/кг можна вважати діючими. Так, наприклад при концентрації ДП (30,0 г/кг) на 30 добу експерименту відмічалася динаміка по збільшенню ЗМЧ (650 000 КУО/см³), оскільки відхилення від контролю становили +99 %.

При вихідних концентраціях ДП від 1,0 до 3,0 г/кг в усі строки лабораторного експерименту відхилення від контролю були значно нижчими, ніж 50 %, і коливались в межах від -40 до +47 %, тому концентрації ДП (1,0, 1,5, 2,0, 3,0) г/кг можна вважати недіючими. Наприклад, при концентрації ДП (1,0 г/кг) ЗМЧ з 1 по 20 добу експерименту збільшувалася: з 1000 до 230 000 КУО/см³, а на 30 добу експерименту становило 410 000 КУО/см³, що перевищувало показник відносно контролю на 24%.

Таким чином встановлено, що діючими концентраціями, які впродовж 5–7 діб спричиняють зміни чисельності ґрунтової мікрофлори відносно контролю більш ніж на 50 %, є 4,0; 15,0; та 30,0 г/кг, а порогова складає 3,5 г/кг.

Вивчення міграції ДП в системі «ґрунт - ґрунтові води» здійснювали у 7 фільтраційних колонах, діаметром 10 см, заповнених пошарово: чорноземом типовим – 30 см; кварцовий пісок – 2 см; гравієм дрібнозернистим – 2 см. Кожна колона містила 3 кг ґрунту. У кожену із колон додавали по (9,0, 12,0, 20,0, 39,0, 51,0 та 60,0) г ДП, що у свою чергу з розрахунку 1 кг сухого ґрунту створювало наступні концентрації ДП: (3,0, 6,0, 10,0, 13,0, 17,0 та 20,0) г/кг.

В контрольній і дослідних колонах шари ґрунту моделювали чорноземом звичайним, який було відібрано з вертикального розрізу природного ґрунту та перенесено до колон зі збереженням його

стратифікаційної структури. Водні розчини ДП з концентраціями: 9,0, 12,0, 20,0, 39,0, 51,0 та 60,0 г/л вносили та рівномірно розподіляли у поверхневому (10–30 см) шарі ґрунту, створюючи вихідні концентрації ДП: 3,0 г/кг (колона № 1); 6,0 г/кг (колона № 2); 10,0 г/кг (колона № 3); 13,0 г/кг (колона № 4); 17,0 г/кг (колона № 5); та 20,0 г/кг (колона № 6). Колона № 7 (контроль) містила чорнозем звичайний мало гумусний на лесі, без додавання ДП. Тривалість експерименту становила 30 діб. Об'єм дистильованої води, який впродовж цього періоду рівномірно подавали на кожен фільтраційну колону (150 мл) розраховували, виходячи з найбільшої середньорічної кількості опадів в Дніпропетровській області (400 мм). Відбір проб фільтрату проводили щоденно.

У лабораторному експерименті показано, що при концентраціях ДП в ґрунті (3,0, 6,0, 10,0 та 13,0) г/кг його концентрації у фільтраті впродовж 1-30 доби спостереження знаходилися в межах (0,055–0,071; 0,124–0,193; 0,198–0,235 та 0,256–0,298) мг/дм³ відповідно, тобто не перевищували ГДК_{вв} для НП (0,3 мг/дм³), згідно з СанПин 4630-88 [256].

В той же час, при концентраціях ДП у ґрунті 17,0 г/кг та 20,0 г/кг максимальний вміст НП у фільтраті складав (0,501 мг/дм³ та 1,430) мг/дм³, тобто (1,67 та 4,76) ГДК_{вв}. Тому робочі концентрації ДП (17,0 та 20,0) г/кг можна вважати діючими.

Мінімальна порогова концентрація, яка була встановлена в результаті експериментального вивчення процесів вертикальної міграції ДП у чорноземі звичайному, за водно-міграційним показником шкідливості, становить (13,0 г/кг) (усього – 21 дослідження).

За лімітуючий показник шкідливості при регламентуванні ДП в ґрунті обраний транслокаційний, за результатами фітотестів з використанням двох рослин тест-претендентів на I та II етапі лабораторного експерименту та встановлено порогову концентрацію ДП у чорноземі звичайному малогумусному на лесі на рівні 1000,0 мг/кг. Така концентрація може бути

рекомендована як гігієнічний норматив ДП в чорноземі звичайному малогумусному на лесі.

В умовах натурального експерименту вивчали ремедіацію ґрунту, забрудненого ТО за допомогою біопрепарату № 1, який включає іммобілізовані на нафтопоглинальному сорбенті (подрібнене деревне вугілля, фракція 1–5 мм) активні штами вуглеводнеокислювальних актинобактерій різних видів: *Dietzia maris*, *Gordonia rubripertincta*, *Rhodococcus erythropolis*. Натурний експеримент проводився у вересні 2015 року. В процесі глибокого вскопування забруднених ОТ ділянок ґрунту було внесено біопрепарат в розрахунку 2–4 кг на 1 м². У середині травня 2016 року, було відібрано повторно 9 усереднених проб ґрунту для визначення концентрації НП.

Результати комплексного дослідження деструктивної дії біопрепарату № 1 після проведення ремедіації ґрунту свідчать про зниження вмісту НП на дослідних ділянках силових електропідстанцій. Так, концентрація НП у пробі ґрунту № 1 знижувалась в 6 разів: з (11,93 до 1,98) г/кг – до та після проведення ремедіації. Тоді як у контрольній ділянці залишалась на рівні – 3,98 г/кг. У окремих дослідних зразках ґрунту (проба № 3) виявлена надзвичайно висока деструктивна дія біопрепарату № 1: вміст НП знижувався в 24 рази: з (94,71 до 3,98) г/кг – відповідно до та після проведення ремедіації. При цьому, залишкова кількість НП у пробах ґрунту № 1, 2, 3 коливалась в межах (4,2 – 16,6) %. Слід зазначити, що дослідження деструктивної дії біопрепарату № 1 в натурному експерименті показали, що він є найбільш ефективним при високих концентраціях НП (до 94,71 г/кг), а кінцева концентрація ТО через 9 місяців після внесення сорбенту становить (4,2–16,6) % відносно початкової.

В умовах лабораторного експерименту проводили ремедіацію ґрунту, забрудненого 3 варіантами концентрацій ДП (6,0, 12,0 та 22,0) г/кг (усього – 66 досліджень). Кожен із варіантів був розміщений у окремому ящику, який, в свою чергу, розподіляли на чотири комірки розміром 20×15×15 см куди засипалося по 3 кг ґрунту. Одна із комірок (контроль) містила 3 кг чорнозему

малогумосного типового, вільного від НП. В інші дослідні комірочки вносили рідкий препарат бактерій-деструкторів у кількості: 10, 20, 30 г/кг з додаванням 10 г торфу. Контроль вмісту НП проводили на 1, 15, 30 та 60 добу спостереження. Досліджуваний біопрепарат № 2 був створений на базі авірулентних нафтоокислюючих бактерій роду *Pseudomonas fluorescens*.

За результатами нашого дослідження, показана найбільша деструктивна дія біопрепарату № 2 при його застосуванні у найвищій дозі (30 г/кг) в усіх 3 варіантах забруднення ґрунту ДП (6,0, 12,0, 22,0 г/кг). При застосуванні рідкого біопрепарату № 2, залишкова концентрація НП на 60 добу експерименту становила (11,66 – 53,29) % від початкової дози.

Особливо наглядно проявляється деструктивна дія біопрепарату № 2 в різних варіантах забруднення ґрунту ДП. Так, наприклад у першому варіанті забруднення ґрунту ДП (6,0 г/кг) та при внесенні біопрепарату № 2 у кількості 10 г/кг, вміст ДП знижувався в 2,6 разів: з (5,0 до 2,0) г/кг. При збільшенні дози рідкого сорбенту до 20 г/кг, концентрація НП знижувалась у 4,6 разів з 1 по 60 добу, а залишкові кількості НП становили 18,33 % від рівня вихідної концентрації. При наступному збільшенні дози сорбенту до 30 г/кг, відбувалось зниження концентрації НП у 7 разів: від (4,9 до 0,7) г/кг, при цьому залишкова кількість НП становила 11,66 %.

Виявлена нами закономірність повторюється і в другому варіанті забруднення ґрунту ДП (12,0 г/кг). Так, після проведення ремедіації у дослідних ділянках чорнозему біопрепаратом № 2 у дозі 10; 20; 30 г/кг спостерігали зниження вмісту НП: у 2,3; 1,5; 3,4 рази відповідно.

Подібна тенденція виявлена і в третьому варіанті забруднення ґрунту ДП (22,0 г/кг). У другій половині експерименту спостерігали характерне зниження вмісту ДП у дослідних зразках ґрунту: в 2 рази (при кількості сорбенту – 10 г/кг); 1,05 разів (20 г/кг сорбенту); 2,5 рази (30 г/кг сорбенту). Привертає увагу, що найменша залишкова кількість ДП у цьому варіанті забруднення знаходилась у дослідних зразках ґрунту при вмісті сорбенту 30 г/кг – 36,79 %, аніж у попередніх зразках (10 та 20 г/кг) – 50,87 і 44,52 %.

Наведені дані свідчать, що застосування біопрепарату № 2 (на базі авірулентних нафтоокислюючих бактерій роду *Pseudomonas fluorescens*) є доцільним при забрудненні НП поверхневих шарів ґрунту (0–30 см). Тоді як, при забрудненні НП глибших шарів ґрунту (30–60 см та більше), найбільш ефективним є застосування біопрепарату № 1, який включає іммобілізовані на нафтопоглинальному сорбенті активні штами вуглеводнеокислювальних актинобактерій різних видів: *Dietzia maris*, *Gordonia rubripertincta*, *Rhodococcus erythropolis*, що дає змогу «адресно» розмістити препарат на потрібній глибині та більш точно розрахувати його необхідну кількість.

РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ПОЛПШЕННЯ СТАНУ ҐРУНТІВ, ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОПРОДУКТАМИ

Відомо, що основним критерієм гігієнічної оцінки забруднення ґрунтів хімічними речовинами є гранично допустима концентрація (ГДК) або орієнтування допустима концентрація (ОДК) хімічних речовин в ґрунті. Оцінка міри небезпеки забруднення ґрунту хімічними речовинами проводиться по кожній речовині з врахуванням наступних загальних закономірностей [241]:

- небезпека забруднення тим вище, чим більше фактичний вміст компонентів забруднення ґрунту перевищує ГДК, що може бути виражене коефіцієнтом $K_0 = C / \text{ГДК}$, тобто небезпека забруднення тим вище, чим більше K_0 перевищує одиницю;

- небезпека забруднення тим вище, чим вище клас небезпеки контрольованої речовини, його персистентність, розчинність у воді і рухливість в ґрунті і глибина забрудненого шару;

- небезпека забруднення тим більше, чим менше буферна здатність ґрунту, яка залежить від механічного складу, вмісту органічної речовини, кислотності ґрунту. Чим нижче вміст гумусу, рН ґрунту і легше механічний склад, тим небезпечніше його забруднення хімічними речовинами.

В основу запропонованої системи заходів для попередження та/або ліквідації негативних наслідків впливу НП на ґрунт в межах населених місць нами покладено оцінку рівня забруднення ґрунту спорідненими речовинами органічного походження (в нашому випадку – НП) виходячи з їх ГДК (запропонований гігієнічний норматив – 1000, мг/кг) та класу небезпеки (III клас небезпеки за ГОСТ 17.4.1.02-83 «Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения»). Було враховано також окремі екотоксикологічні параметри найбільш поширених в населених місцях НП – бензину (Б), дизельного пального (ДП) та машинного масла (ММ), зокрема їх токсичність для дощових черв'як *Eirsenia Foetida*

(Savigny, 1826) [270], яка складає: $LD50_B = 2167$ мг/кг; $LD50_{ДП} = 1611$ мг/кг; $LD50_{ММ} = 714,3$ мг/кг та рекомендований авторами допустимий («низький») рівень вмісту НП, що не завдає шкоди черв'якам-деструкторам – $< 1000,0$ мг/кг.

Заходи умовно поділені на превентивні (профілактичні) та реабілітаційні (відновлювальні) в залежності від ступеню забруднення ґрунту НП. Пропонується також встановити два рівня забруднення – «допустимий» (при вмісті НП нижче ГДК) та «недопустимий», коли їх вміст перевищує ГДК. При встановленні п'яти ступенів небезпеки забруднення від «безпечного» до «надзвичайно небезпечного» окрім кратності перевищення ГДК ми пропонуємо враховувати також збереження/пошкодження процесів самоочищення ґрунту, обсяг та зміст реабілітаційних та адміністративних заходів і потребу у тимчасовому припиненні цільового використання забруднених ділянок. Основні параметри оцінки забруднення ґрунту НП та зміст превентивних і реабілітаційних заходів наведені в таблиці:

Оцінка ступеню небезпечності та заходи при забрудненні ґрунту населених місць нафтопродуктами

Рівень забруднення	Ступінь небезпечності	Кратність перевищення ГДК	Зміст превентивних та/або реабілітаційних заходів
Допустимий	I безпечний	$< 1,0$	Періодичний моніторинг вмісту НП та контроль за потенційними джерелами забруднення
Недопустимий	II помірно небезпечний	$1,1 - 10,0$	Виявлення та усунення джерел забруднення та стимуляція природних факторів самоочищення ґрунту (культивування, аерація, озеленення нафтодолерантними рослинами і т.п.); для зон рекреації, ігрових майданчиків і т.п. – наочна інформація та попередження населення про фактичне забруднення

Продовження таблиці

Рівень забруднення	Ступінь небезпечності	Кратність перевищення ГДК	Зміст превентивних та/або реабілітаційних заходів
Недопустимий	III небезпечний	10,1 – 25,0	Виявлення та усунення джерел забруднення, застосування методів біологічної ремедіації поверхневих шарів ґрунту з використанням рідких біопрепаратів; для зон рекреації, ігрових майданчиків і т.п. – тимчасове припинення експлуатації до проведення та контролю ефективності проведених реабілітаційних заходів
Недопустимий	IV дуже небезпечний	25,1 – 100,0	Розслідування та усунення причин забруднення, застосування методів біологічної ремедіації поверхневих та глибоких шарів ґрунту з використанням іммобілізованих біопрепаратів; для зон рекреації, ігрових майданчиків і т.п. – тимчасове припинення експлуатації до здійснення та контролю ефективності проведених реабілітаційних заходів
Недопустимий	V надзвичайно небезпечний	> 100,0	Розслідування та усунення причин забруднення, вилучення забрудненого ґрунту, рекультивація уражених ділянок; для зон рекреації, ігрових майданчиків і т.п. – тимчасове припинення експлуатації до проведення та лабораторного підтвердження ефективності проведених рекультиваційних заходів

Для періодичного моніторингу вмісту НП та контролю за потенційними джерелами забруднення, керуючись даними ДСТУ ISO 10381-

1:2004 [242] та МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест» [271] нами запропоновані місця та кількість відбору проб ґрунту.

Контроль за забрудненням ґрунтів населених місць НП пороводиться з урахуванням функціональних зон (сельбищні, промислові, рекреаційні та ін.).

Враховуючи те, що в більшості населених місць не ведеться видобуток та переробка нафти та НП, контрольні ділянки відбору проб ґрунту слід обирати неподалік від можливого джерела забруднення НП (АЗС, нафтобази, автомобільні стоянки, автошляхи з інтенсивним рухом і т.п.).

Для більшості випадків відбирання проб ґрунту слід проводити по типу правильної сітки (території поблизу житлових будинків, промислових підприємств, парки, пляжі і т.д.) або лінійно (уздовж автомобільних доріг, паркових алей і т.д.). Оскільки існує пряма залежність між оптимальною відстанню між точками відбирання проб і поширенням їх забруднення інтервал між точками відбирання проб не має перевищувати найбільшу довжину забруднення.

При відборі проб ґрунту може виявитись неможливим відібрати проби в тому місці, де планується, через ряд причин (наприклад, присутність дерева, великого каменю, будинку тощо). У такому разі можливе відбирання проб в межах 10 % простору сітки, чи парне відбирання проб за лініями сітки з будь-якої сторони перешкоди.

Для виявлення осередків забруднення ґрунту НП густина відбору проб повинна становити 1–5 проб/км² з відстанню між точками відбору 400-1000 м. В залежності від масштабів ділянки відбору проб ґрунту сітка апробації може згущуватися. Проби рекомендується відбирати не рідше одного разу на рік у літній період. Глибина відбору проб має становити 0-15 см. Відбирається одна об'єднана проба (1000 г), яка складається із 5-ти точкових (по 200 г).

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі на підставі результатів натурних досліджень та лабораторних експериментів надано системну еколого-гігієнічну оцінку забруднення ґрунту продуктами нафтопереробки в межах різних функціональних зон сучасного індустріального міста, науково обґрунтовано гігієнічний норматив дизельного палива в чорноземах звичайних малогумусних на лесі, визначено оптимальні умови ефективного застосування сучасних комбінованих препаратів для ремедіації забруднених нафтопродуктами ґрунтів, запропоновано систему комплексних еколого-гігієнічних попереджувальних та реабілітаційних заходів з охорони ґрунту населених місць в залежності від інтенсивності забруднення нафтопродуктами.

1. З'ясовано, що широке використання нафти та продуктів її переробки у світі супроводжується глобальним забрудненням об'єктів довкілля, перш за все поверхневих водойм та ґрунту в межах території сучасних індустріальних міст з розвиненою автотранспортною мережею та іншими об'єктами обігу нафтопродуктів. Разом з цим об'єктивна еколого-гігієнічна оцінка небезпеки забруднення нафтопродуктами ґрунту, в тому числі внаслідок аварійних ситуацій, з подальшим застосуванням методів біоремедіації, ускладнена через відсутність в країні відповідних науково обґрунтованих гігієнічних регламентів.

2. Показано, що, попри стале уявлення, фактичне забруднення нафтопродуктами земель різного цільового призначення в межах сучасного індустріального міста (рекреаційних, сільбищних, промислових, транспортних) є незначним, а їх концентрації не перевищують 0,1 ОДК та знаходиться в межах, нижчих за чутливість традиційного методу визначення (<20,0 мг/кг), що потребує диференційованого підходу до вивчення та оцінки такого забруднення з урахуванням різних типів ґрунтів міських територій, а саме: природних або відновлених до природного стану ґрунтів (міські сквери,

парки, зелені частини бульварів та придорожніх територій); штучних насипних ґрунтів промислових територій; твердого покриття проїжджих частин та пішохідних зон; ґрунтів в місцях технологічних або аварійних втрат нафтопродуктів.

3. Визначено, що серед найпоширеніших у застосуванні в населених пунктах нафтопродуктів – дизельного пального та бензину, саме дизельне паливо за ознакою стабільності у ґрунті є більш небезпечним забруднювачем. Максимальний вміст нафтопродуктів у чорноземі звичайному малогумусному на лесі на 60 добу експерименту становить: дизельного палива – в межах 50 % від початкової концентрації, бензину А-92 – лише 4,6 % від внесеної кількості; розрахований період повного розпаду (T_{99}) складає 742 доби та 170 діб відповідно. При забрудненні ґрунту дизельним паливом в концентраціях 1,0–10,0 г/кг розрахований період його напіврозпаду не залежить від початкових кількостей забруднювача.

4. Встановлено, що дизельне пальне при надходженні в ґрунт в концентраціях $\geq 1,5$ г/кг чинить фітотоксичну дію на тест-рослини, а в концентрації 0,5 г/кг не впливає на схожість насіння та розвиток кореневої системи редису скоростиглого (Родина Хрестоцвіті) та пшениці озимої (Родина Злакові); в концентраціях $\leq 3,0$ г/кг не змінює чисельність мікроорганізмів у чорноземі звичайному, а $\geq 4,0$ г/кг – стимулює розвиток ґрунтової мікрофлори; в концентраціях 17,0 г/кг та 20,0 г/кг мігрує у фільтрат, створюючи концентрації нафтопродуктів, що перевищують ГДК у воді водойм господарсько-питного та культурно-побутового водокористування (ГДК_{вв}) у 1,67 та 4,76 рази; при вмісті у ґрунті $\leq 13,0$ г/кг – надходить у воду у максимальних концентраціях 0,256–0,298 мг/дм³, що не перевищують ГДК_{вв}.

5. Визначено порогові концентрації дизельного палива у чорноземі звичайному малогумусному на лесі за показниками шкідливості: транслокаційним (фітотоксичним) – 1000 мг/кг, загальносанітарним – 3500 мг/кг, водно-міграційним – 13 000 мг/кг, та обґрунтовано гранично

допустиму концентрацію (ГДК) на рівні найменшої з встановлених порогових концентрацій – 1000,0 мг/кг, лімітуючий показник шкідливості – транслокаційний (фітотоксичний).

6. Доведено в натурних умовах та лабораторному експерименті доцільність диференційованого застосування комбінованих сорбентів для біологічної ремедіації ґрунтів в місцях аварійних втрат нафтопродуктів:

- при значному забрудненні нафтопродуктами (до 95 г/кг) глибоких шарів ґрунту найбільш ефективним є застосування мікроорганізмів-деструкторів, іммобілізованих на нафтопоглинальному сорбенті, що дає змогу «адресно» розмістити препарат на потрібній глибині, більш точно розрахувати його необхідну кількість та забезпечує ефективність деструкції на рівні 83,4–95,8 %;

- біопрепарати у рідкому стані на базі авірулентних нафтоокислюючих бактерій роду *Pseudomonas fluorescens* рекомендовано застосовувати для ремедіації поверхневих шарів ґрунту (0–30 см), де найбільший ефект деструкції – 88,3 %, виявлено при концентраціях нафтопродуктів до 6,0 г/кг та дозі препарату 30 мл/кг.

7. Рекомендовано систему заходів для попередження та/або ліквідації негативних наслідків забруднення нафтопродуктами ґрунтів різних функціональних зон населених пунктів в залежності від кратності перевищення запропонованого значення 1,0 г/кг, в тому числі: при концентраціях $\leq 1,0$ г/кг – моніторинг вмісту нафтопродуктів та контроль за потенційними джерелами забруднення; 1,1–10, г/кг – виявлення джерел забруднення та стимуляція природних факторів самоочищення ґрунту (культивуація, аерація, озеленення нафто толерантними рослинами і т.п.); 11,0–25,0 г/кг – усунення джерел забруднення, застосування методів біологічної ремедіації поверхневих шарів ґрунту з використанням рідких біопрепаратів; 25,1–100,0 г/кг – розслідування та усунення причин забруднення, застосування методів біологічної ремедіації поверхневих та глибоких шарів ґрунту з використанням іммобілізованих біопрепаратів;

>100,0 г/кг – розслідування та усунення причин забруднення, вилучення забрудненого ґрунту, рекультивація уражених ділянок.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов / Н.П. Солнцева. – М: Изд-во МГУ, 1998. – 367 с.
2. Станкевич В.В. Експериментальне дослідження впливу рівнів вуглеводневого навантаження на різні типи ґрунтів / В.В. Станкевич, Н.М. Коваль // Гігієна населених місць. – № 59. – 2012 – С. 96–100.
3. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование. / О.П. Мелехова, Е.И. Егорова, Т.И. Евсеева и др. – М: Издательский центр «Академия», 2007. – 288 с.
4. Экологический мониторинг токсического загрязнения почвы нефтепродуктами с использованием методов биотестирования / А.В. Васильев, В.В. Заболотских, О.В. Тупицына и др. // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – № 4. – С. 242–249.
5. Нафта та нафтопродукти [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.pu.if.ua/.../Нафта%20i%20нафтопродукт>.
6. Тимків Д.Ф. Аналіз математичної моделі розповсюдження викидів з резервуарів у атмосферу / Д.Ф. Тимків, Р.Г. Онацько, М.А. Наследнікова // Математичні машини і системи. – 2009. – № 2. – С. 117–121.
7. Другов Ю.С. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик / Ю.С. Другов, А.А. Родин // Практическое руководство. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2009. – 893 с.
8. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами / Ю.И. Пиковский, А.Н. Геннадиев, С.С. Чернянский, Г.Н. Сахаров. // «Почвоведение». – 2009. – №9. – С. 1132–1140.
9. Методика визначення збитку, обумовленого забрудненням і засміченням земельних ресурсів в результаті порушення природоохоронного законодавства / Міністерство охорони навколишнього природного середовища і ядерної безпеки, Київ, 1998. – 22 с.

10. Показники ризику у практиці гігієнічного нормування / Сердюк А.М., Черниченко І.О., Литвиченко О.М., Буравльов Є.П. // Матеріали XIV з'їзду гігієністів України [„Гігієнічна наука та практика на рубежі століть”], (Дніпропетровськ, 19-21 травня 2004 р.). – Дн-ськ., 2004. – С. 198–201.
11. Сучасний стан і перспективи розвитку гігієнічного нормування екзогенних хімічних речовин у ґрунті / Є.Г. Гончарук, О.В. Салата, М.М. Коршун [та ін.] // Матеріали XIV з'їзду гігієністів України [„Гігієнічна наука та практика на рубежі століть”], (Дніпропетровськ, 19-21 травня 2004 р.). – Дн-ськ., 2004. – С. 160–164.
12. Гончарук Е.И. Санитарная охрана почв от загрязнения химическими веществами / Е.И. Гончарук. – К.: Здоровье, 1977. – 158 с.
13. Арнес В.Ж. Нефтяные загрязнения, как решить проблему / В.Ж. Арнес, О.М. Гридин, А.Л. Яншин // Экология и промышленность России. – 2008. – № 9. – С. 32–36.
14. Шевчик Л.З. Аналіз біологічних способів відновлення нафтозабруднених ґрунтів. / Л.З. Шевчик, О.І. Романюк // Scientific Journal «ScienceRise:Biological Science». – 2017. – № 1 (4). – С. 31–39.
15. Поглазова О.Т. “Окружающий мир” / О.Т. Поглазова, В. Д. Шилин // Смоленск, “Ассоциация XXI век”. – 2008. – С. 14–20.
16. Навколишнє середовища [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.researcher.ru>.
17. Снакін В.В. Екологія та охорона природи / В.В. Снакін // Словник-довідник. – М.: АКАДЕМІА, 2000. – 17 с.
18. Рогозина Е.А. Актуальные вопросы проблемы очистки нефтезагрязненных почв / Е.А. Рогозина // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2006. – № 1 – С. 1–10.
19. Fatumbi V.A. Oil Pollution in Nigeria / V.A. Fatumbi // A Case Study of the Niger Delta. The Environscope Journal 1. – 2003. – № 1 – С. 68–74.
20. Agarwal Tripti Concentration level, pattern and toxic potential of PAHs in traffic soil of Delhi // J. hazardous mater. – 2009. – Vol. 171, N 1/3. – P. 894–900.

21. Ahel M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a municipal solid waste landfill and underlying soil / M. Ahel, N. Tepic // Bull. environ. contam. a. toxicol. – 2000. – Vol. 65, N 2. – P. 236–243.
22. Семенович В.В. Сколько нефти на земле / В.В. Семенович // Нефть России. – 1995. – № 11 (14). – С.3–7.
23. Надиров Н. К. Нефть и газ Казахстана / Н. К. Надиров. – Алматы: АО Научно-произ. центр \"Мунай\", 1995. – 320 с. – (Ч.1).
24. Зеркалов Д.В. Довідник споживача нафтопродуктів / Д.В. Зеркалов // К.: Наук.світ, – 2000. – С. 38–42.
25. Kreider R.E. Identification of oil leaks and spills / R.E. Kreider // International Oil Spill Conference. – 2005. – С. 35–98.
26. Гольдберг В.М. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения / В.М. Гольдберг, С. Газда. – М.: Недра, 1984. – 262 с.
27. Рябов В.Д. Химия нефти и газа: учебное пособие / В.Д. Рябов // М.: ИД ФОРУМ. – 2009. – С. 336–344.
28. Spatial characteristics and major sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil and respirable particulate matter in a Mega-City / Fu Shan, Yang Zhong-Zhi, Li Ke et al. // Bull. environ. contamin. a. toxicology. – 2010. – Vol. 85, N 1. – P. 15–21.
29. Study on PAHs in soils of typical area in Pearl river delta, South China - A case study from Shunde / Ma Jin, Zhou Yong-zhang, Zhang Tian-bin et al.// Nongye huanjing kexue xuebao = J. agro-environment scie. – 2008. – Vol. 27, N 5. – P. 1747–1751.
30. Химические типы нефтей и превращение нефтей в природе / Н. М.Забродина, О. А. Арефьев, В. М. Макушина, А. А. Петров. // Нефтехимия. – № 4 – 1978. – С. 280–289.
31. Петров А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров – М.: Наука, 1984. – 264 с.

32. Сафонова Г.И. Реликтовые структуры в углеводородах нефтей различных стратиграфических подразделениях / Г.И. Сафонова – М.: Недра, 1980. – 260 с.
33. Vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of representative spot in Mianyang City / Xu Feng, Qi Shi-hua, Gao Yuan et al. // *Changjiang liuyu ziyuan yu huanjing = Resources a. environ. in the Yangtze Basin.*– 2009. – Vol. 18, N 2. – С. 192–196.
34. Боровский Б.В. К проблемам локализации и ликвидации нефтяных загрязнений на объектах Минобороны РФ / Б.В. Боровский, Л.В. Боровский, С.И. Бухарин. // *Геоэкология.* – 1997. – № 5. – С. 75–83.
35. Угнер Ф. Г. Химический состав высших погонев нефтей и нефтяных остатков. / Ф. Г. Угнер // М.: ЦНИИЕЭнефтехим, – 1986. – С. 149–164.
36. Классификация нефтепродуктов [Электронный ресурс] – Режим доступа : <http://www.znaytovar.ru/s/Klassifikaciya-nefteproduktov.html>.
37. Microbial population changes in tropical agricultural soil experimentally contaminated with crude petroleum / O.S. Obayori, M.O. Ilori, S.A. Adebusoye , O.O. Amund, G.O. Oyetibo // *African J. Biotechnol.* 7(24). – 2008. – С. 4512–4520.
38. Абиева Л.К. Экологическое состояние почвенного покрова территории нефтегазовых промыслов Восточного Прикаспия / Л.К. Абиева // "Нефть и газ". – 2004. – №2. – С. 105–109.
39. Нефтяное загрязнение окружающей природной среды. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://fhi.vniim.ru/news/release359.html>.
40. Моніторинг надзвичайних ситуацій / Ю.О. Абрамов, Є.М. Грінченко, О.Ю. Кірочкін. та ін. // Х: АЦЗУ. – 2005. – С. 530–545.
41. Biasioli M. Organic and inorganic diffuse contamination in urban soils: the case of Torino (Italy) / M. Biasioli, F. Ajmone-Marsan // *J. environ. monit.* – 2007. – Vol. 9, N 8. – P. 862–868.
42. Ge Cheng-jun Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil in typical industrial zone in Nanjing City / Ge Cheng-jun, Yu Hua-

mei // *Changjiang liuyu ziyuan yu huanjing* = Resources a. environment in the Yangtze basin. – 2009. – Vol. 18, N 9. – P. 843–848.

43. Сальников А.В. Потери нефти и нефтепродуктов: учеб. пособие / А.В. Сальников. – Ухта: УГТУ, 2012. – 108 с.

44. Маркин Б.М. Экология России // Б.М. Маркин, Л.Г. Наумова. – М.: Устойчивый мир, 2001. – 272 с.

45. Aichner B. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in urban soils from Kathmandu, Nepal / B. Aichner, B. Glaser, W. Zech // *Org. geochem.* – 2007. – Vol. 38, N 4. – P. 700–715.

46. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in street soil dust in Kumasi metropolis of Ghana / D.K. Essumang, D.K. Dodoo, S. Obiri et al. // *Environ. monitoring a. assessment.* – 2006. – Vol. 121, N 1/3. – P. 401–408.

47. Background concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in New York state soils / A. J. Rabideau, C. M. Bronner, M. D. Colleen et al. // *Environ. forensics.* – 2007. – Vol. 8, N 3. – P. 221–230.

48. Bozlaker A. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey / A. Bozlaker, A. Muezzinoglu, M. Odabasi // *J. of hazardous materials.* – 2008. – Vol. 153, N 3. – P. 1093–1102.

49. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) concentrations in urban and natural forest soils in the Atlantic Forest (Sao Paulo State) / Ch. Bourotte, M. Cr. Forti, Y. Lucas et al. // *Anais da Academia Brasileira de ciencias.* – 2009. – Vol. 81, N1. – P. 127–136.

50. Панов Г.Е. Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности / Г.Е. Панов, Л.Ф. Петрошин, Г.Н. Лысяный. – М.: Недра, 1986. – 243 с.

51. Воробьев Ю.Л. Предупреждение и ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов / Ю.Л. Воробьев, Б.А. Акимов, Ю.И. Соколов. – М.: Ин-октаво, 2005. – 368 с.

52. Characterization and sources of PAHs and potentially toxic metals in urban environments of Sevilla (Southern Spain) / E. Morillo, A.S. Romero, L. Madrid et al. // *Water, air, a. soil pollut.* – 2008. – Vol. 187, N 1/4. – P. 41–51.
53. Брунчук В.А. Транспорт и хранение нефти, нефтепродуктов и газа / В.А. Брунчук. – М.: Недра, 1977. – 366 с.
54. Давыдова С.Л. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов. – М.: Изд-во РУДН, 2004. – 164 с.
55. Пиковский Ю.И. Геохимическая трансформация дерново-подзолистых почв под влиянием потока нефти / Ю.И. Пиковский, Н.П. Солнцева // *Техногенный поток веществ в ландшафтах и состояние экосистемы.* – 1981. – С. 13–21.
56. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде / Ю.И. Пиковский. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 208 с.
57. Овчинникова А.А. Взаимодействие микроорганизмов-деструкторов в ризосфере и ризоплане растений в присутствии углеводородов нефти / А.А. Овчинникова // автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук – Пушкино, 2011. – С. 1.
58. Оборин А.А. Нефтезагрязненные биогеоценозы: моногр / А.А. Оборин – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – 511 с.
59. Интернет-страница группы предприятий «ЛУКОЙЛ-Пермь». [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://lukoil-perm.ru>.
60. Миграция нефти и ее компонентов по профилю торфяной почвы в условиях модельного эксперимента / С.Я. Трофимов, А.Д. Фокин, А.А. Куприяшкин и др. // *Вестн. Моск. ун-та.* – 2008. – № 1. – С. 25–28.
61. Гриценко А.И. Экология. Нефть и газ / А.И. Гриценко, Г.С. Аكوпова, В.И. Максимов. – М.: Наука, 1997. – 598 с.
62. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Саратовской области в 2010 году. – Саратов, 2011. – 280 с.
63. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Саратовской области в 2011 году. – Саратов, 2012. – 236 с.

64. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Саратовской области в 2012 году. – Саратов, 2013. – 218 с.
65. К вопросу исследования фильтрации нефти в почвах / В.А. Тюленева, В.А. Соляник, И.В. Васькина, В.С. Шалугин // Вісник КДПУ. – 2006. – Вип. 2 (37). – С. 110–112.
66. Нефть в России стали воровать в промышленных масштабах. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://top.rbc.ru/economics/28/01/2013/842358.shtml>.
67. Боиченко С.В. Рациональне використання вуглеводних палив: моногр / С.В. Бойченко – К: НАУ, 2001. – 216 с.
68. Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas / Wang Wentao, S.L.M. Simonich, Xue Miao et al. // Environ. pollut. – 2010. – Vol. 158, N 5. – P. 1245–1251.
69. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: A case study in Dalian / Wang Zhen, Chen Jingwen, Qiao Xianliang et al. // Chemosphere. – 2007. – Vol. 68, N 5. – P. 965–971.
70. Франчук Г.М. Оцінювання забруднення ґрунтів нафтопродуктами внаслідок діяльності автозаправних станцій / Г.М. Франчук, М.М. Радомська // Вісник НАУ. – 2009. – № 1. – С 46–49.
71. Архіпова Г.І. Аналіз впливу відпрацьованих автомобільних газів на стан атмосферного повітря в густонаселених районах / Г.І. Архіпова, І.С. Ткачук, Є.І. Глушков // Вісник НАУ. – 2009. – № 1. – С. 78–83.
72. Гутаревич Ю.Ф. Екологія автомобільного транспорту: навч. посіб. / Ю.Ф. Гутаревич, Д.В. Зеркалов, А.Г. Говорун та ін. – К: Основа, 2002. – 312 с.
73. Distribution of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment samples from Vietnam / Kishida Masao, Imamura Kiyoshi, Maeda Yasuaki et al. // J. of health science. – 2007. – Vol. 53, N 3. – P. 291–301.

74. Factors influencing the national distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in British soils / E. Heywood, J. Wright, C. L. Wienburg et al. // *Environ. scie. a. technol.* – 2006. – Vol. 40, N 24. – P. 7629–7635.
75. Коваль Н.М. Порівняльна оцінка рівні забруднення нафтопродуктами ґрунтів сільськогосподарського призначення на території населених місць (за результатами натурних досліджень) / Н.М. Коваль // *Актуальні проблеми транспортної медицини.* – 2015. – № 2 (40). – С. 41–43.
76. Михайлова Л.С. Екологічна безпека ґрунтів придорожного простору в умовах техногенного забруднення нафтопродуктами: автореф. дис....канд. тех. наук : 21.06.01 / Михайлова Лариса Степанівна – Суми, 2014. – С. 4–17.
77. Михайлова А.А. Эколого-биологические особенности и подходы к нормированию загрязнения нефтепродуктами городской среды Архангельска : дис....канд. биол. наук : 03.02.08 / Михайлова Анна Анатолиевна – Архангельск, 2014. – С. 50–53.
78. Израэль Ю.А. Антропогенная экология океана /Ю.А. Израэль, А.В. Цыбань. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 528 с.
79. Patin S. Environmental Impact of the Offshore Oil and Gas Industry / S. Patin. – *Ecomonitor Pub.*, 1999. – 425 p.
80. Иванов А.Ю. Картографирование пленочных загрязнений морской поверхности по данным космической радиолокации (на примере Каспийского моря) / А.Ю. Иванов, С.В. Востоков, И.С. Ермошкин // *Исслед. Земли из космоса.* – 2004. – №4. – С. 82–92.
81. Иванов А.Ю. Картографирование пленочных загрязнений моря с использованием космической радиолокации и географических информационных систем / Ю.А. Иванов, В.В. Затягалова // *Исслед. Земли из космоса.* – 2007. – №6. – С. 46–63.
82. Овсиенко С.Н. Моделирование разливов нефти и оценка риска воздействия на окружающую среду / С.Н. Овсиенко, С.Н. Зацева, А.А. Ивченко // *Тр. ГОИН.* – 2005. – Вып. 209. – С. 248–271.

83. Seatrack Web 2.0 – an on-line oil drift forecasting system for emergency purposes. Swedish Meteorological and Hydrological Institute. // SE-601 76 Norrkoping . Sweden. – 2005. – P. 1–4.
84. Коротенко К.А. Моделирование циркуляции и переноса нефтяных пятен в Черном море / К.А. Коротенко, М.Д. Боуман, Д.Е. Дитрих // Океанология. – 2003. – Т. 43, №3. – С. 367–378.
85. Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: навч. посіб. / О.В. Шестопалов, Г.Ю. Бахарєва, О.О. Мамєдова. – Х: НТУ «ХП», 2015. – 116 с.
86. Тетельмин В.В. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе Учеб. Пособие / В.В. Тетельмин, В.А. Язев. – Долгопрудный: Интел-лект, 2009. – 352 с.
87. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы: учеб. пособие / М.Н. Саксонов, А.Д. Абалаков, Л.В. Данько и др. – Иркутск: Иркут. ун-т, 2005. – 114 с.
88. Почвы. Энциклопедия природы России / Г.В. Добровольский, Б.В. Шеремет, Т.В. Афанасьєва и др. – М.: АБФ, 1998. – 368 с.
89. Природный комплекс большого города (Ландшафтно-экологический анализ) / О.В. Глєбова, Э.Г. Коломыц, Г.С. Розенберг и др. – М.: Наука, МАИК: Наука / Интерпериодика, 2000. – 273 с.
90. Общее почвоведение / В.Г. Мамонтов, Н.П. Панов, И.С. Кауричев и др. – М.: КолосС, 2006. – 456 с.
91. Кузнецов А. Е. Научные основы экобиотехнологии / А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова. – М.: Мир, 2006. – 504 с.
92. Ступин Д.Ю. Загрязнение почв и новейшие технологии их восстановления: учеб. пособие / Д.Ю. Ступин. – СПб.: Изд-во. «Лань», 2009. – 432 с.
93. Влияние нефти на почвенный покров и проблема создания нормативной базы по влиянию нефтезагрязнения на почвы / С.Я. Трофимов,

- Я.М. Аммосова, Д.С. Орлов. и др. // Вестник Московского ун-та. Сер. 17. Почвоведение. – 2000. – № 2. – С. 30.
94. Hongkong soil researches III. PAHs contents in soils and their origins / Zhang Haibo, Luo Yongming, Huang Minghong et al. // Turang zuebao. – 2005. – Vol. 42, N 6. – P. 936–941.
95. Hydrocarbons and organochlorine pesticides in soils of the urban ecosystem of Chillan and Chillan Viejo / M. Henriquez, J. Becerra, R. Barra et al. // J. Chil. chem. soc. – 2006. – Vol. 51, N 3. – P. 938–944.
96. Логинов О.Н. Биотехнологические методы очистки окружающей среды от техногенных загрязнений / О.Н. Логинов. – Уфа: Изд-во. «Реактив», 2000. – 100 с.
97. Биодegradация нефти и нефтепродуктов в почве с использованием мелиорантов на основе активированного торфа / Т.И. Бурмистрова, Т.П. Алексеева, Т.П. Перфильева и др. // Химия растительного сырья. – 2003. – № 3. – С 69–72.
98. Шамраев А.В. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды / А.В. Шамраев, Т.С. Шорина. // Вестник ОГУ. – 2009. – № 6. – С. 642–645.
99. Клімова Н. Деякі питання методики оцінки стану забруднення ґрунтів унаслідок нафтогазовидобутку. Н. Клімова // Вісник Львів. ун-ту. – 2006. – № 33. – С. 144–151.
100. Karar Kakoli Source apportionment of PM10 at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata / Karar Kakoli, A.K. Gupta // Atmosph. research. – 2007. – Vol. 84, N 1. – P. 30–41.
101. Звягинцева Д.Г. Микроорганизмы и охрана почв / Д.Г. Звягинцева. – М.: Изд-во. Москов. ун-та., 1989. – 206 с.
102. Добровольский Г.В. Экология почв / Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин. – М.: Изд-во. Москов. ун-та., Наука, 2006. – 364 с.
103. Канівець В.І. Життя ґрунту / В.І. Канівець. – К: Аграрна наука, 2001. – 131 с.

104. Митропольський О.Ю. Нафтохімічне забруднення та проблеми екології Карпатського регіону / О.Ю. Митропольський, І.М. Байсарович // К: Знання. – 2002. – С. 62–65.
105. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai / Jiang Yu-Feng, Wan Xue-Tong, Wang Fei et al. // *Chemosphere*. – 2009. – Vol. 75, N 8. – P. 1112–1118.
106. Гавриш В.К. Нафта і навколишнє середовище / В.К. Гавриш. – К.: Знання, 1984. – С. 209.
107. Мазур И.И. Экология нефтегазового комплекса / И.И. Мазур. – М.: Недра, 1993. – С. 206.
108. Шаркова С.Ю. Агрехимические свойства серых лесных почв при загрязнению их нефтью / С.Ю. Шаркова, Е.В. Надеждина // *Плодородие*. – 2008. – № 4. – С. 45–51.
109. Ma Jin Study on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contents and sources in the surface soil of Huizhou City, South China, based on multivariate statistics analysis / Ma Jin, Zhou Yongzhang, Wan Hongfu // *Chinese j. of geochemistry*. – 2009. – Vol. 28. – N 4. – P. 335–339.
110. Глазовская М.А. Факторы устойчивости биогеоценозов к техногенным воздействиям и критерии экологического нормирования / М.А. Глазовская. – Пушкино, 1984. – 426 с.
111. Стома Г. В. Особенности биологического круговорота веществ в экосистемах городских территорий. Функции почв в биосферно-геосферных системах: мат-лы межд. симп. / Г. В. Стома. // М.: Изд-во. Москов. ун-та. – 2001. – С. 325-326.
112. Напрасникова Е.В. Уреазная активность и рН как показатели состояния почв городов Восточной Сибири / Е.В. Напрасникова // *Почвоведение*. – 2005. – № 11. – С. 1345–1352.
113. PAH and PCB in soils of Switzerland - status and critical review / A. Desaulles, S. Ammann, F. Blum et al. // *J. environ. monitoring*. – 2008. – Vol. 10, N 11. – P. 1265–1277.

114. Сулейманов Р.Р. Изменение буферности почв при загрязнении нефтепромысловыми водами и сырой нефтью / Р.Р. Сулейманов, Ф.И. Назырова // Вестник ОГУ. – 2007. – № 4. – С. 133–139.
115. Киреева Н.А. Комплексное биотестирование нефтезагрязненных почв / Н.А. Киреева, Т.Р. Кабиров, И.Е. Дубовик // Теоретическая и прикладная экология. – 2007. – № 1. – С. 65–69.
116. PAH concentrations and compositions in the top 2 cm of forest soils along a 120 km long transect through agricultural areas, forests and the city of Oslo / H. Jensen, C. Reimann, T.E. Finne et al. // Environ. pollution. – 2007. – Vol. 145, N 3. – P. 829–838.
117. Pollutants in Hong Kong soils: Polycyclic aromatic hydrocarbons / M.K. Chung, R. Hu, K.C. Cheung et al // Chemosphere. – 2007. – Vol. 67, N 3. – P. 464–473.
118. Назаров А.В. Изучение причин фитотоксичности нефтезагрязненных почв / А.В. Назаров, С.А. Иларионов // Письма в междунар. науч. журн. «Альтернативная энергетика и экология». – 2005. – № 1. – С. 60–66.
119. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian soils: distribution and toxicity assessment / Wang Zhen, Chen Jingwen, Yang Ping et al. // J. environ. monitoring. – 2007. – Vol. 9, N 2. – P. 199–204.
120. Изменение свойств почвы и состава грунтовых вод при загрязнении нефтью и нефтепромысловыми сточными водами Башкирии / И.М. Габбасова, Р.Ф. Абдрахманова, И.К. Хабилов и др. // Почвоведение. – 1997. – № 11. – С. 1362–1372.
121. Кожевин П.А. Биотический компонент качества почвы и проблемы устойчивости / П.А. Кожевин // Почвоведение. – 2001. – № 4. – С. 44–48.
122. Влияние загрязнения нефтью и нефтепродуктами на биологическое состояние чернозема обыкновенного / С.И. Колесников, К.Ш. Казеев, М.Л. Татосян и др. // Почвоведение. – 2006. – № 5. – С. 616–620.

123. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk / Peng Chi, Chen Weiping, Liao Xiaolan et al. // *Environ. pollution.* – 2011. – Vol. 159, N 3. – P. 802–808.
124. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Beijing, China: Distribution, sources and their correlation with the city's urbanization history / Liu Shaoda, Xia Xinghui, Yang Lingyan et al. // *J. hazardous mater.* – 2010. – Vol. 177, N 1/3. – P. 1085–1092.
125. Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities / E. Morillo, A. S. Romero, C. Maqueda et al. // *J. environ. monitoring.* – 2007. – Vol. 9, N 9. – P. 1001–1008.
126. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils: case studies of Detroit and New Orleans / Wang Guangdi, Zhang Qiang, Ma Peng et al. // *Soil a. sediment contamination.* – 2008. – Vol. 17, N 6. – P. 547–563.
127. Вальков В.Ф. Экология почв: учеб. пособие / В.Ф. Вальков, К.Ш. Казеев, С.И. Колесников. – Ростов-на-Дону: УПЛ РГУ, 2004. – 54 с.
128. Рахимова Э.Р. Биологическая активность нефтезагрязненной почвы при засолении / Э.Р. Рахимова, А.В. Гарусов, С.К. Заринова // *Почвоведение.* – 2005. – С. 481–485.
129. Екологічні проблеми землеробства / І.Д. Примак, Ю.П. Манько, Н.М. Рідей. – К.: ЦУЛ, 2010. – С. 336–341.
130. Мірошниченко М.М. Зміни родючості ґрунту при вуглеводному забрудненні / М. М. Мірошниченко // *Вісник аграрної науки.* – 2002. – № 10. – С. 52–54.
131. Влияние нефтяного загрязнения на лесные биогеоценозы / А.В. Соромотин, С.Н. Гашев, М.Н. Гашев и др. – Материалы I Всесоюз. конф. «Экология нефтегазового комплекса». Вып. 1. Ч. 2. М., 1989. – С. 180–191.
132. Снітинський В.В. Ґрунтознавство з основами агрохімії та геоботаніки / В.В. Снітинський, В.Ф. Якобенчук. – Львів: Аверс, 2006. – 312 с.

133. Бабаджанова О.Ф. Вертикальна міграція нафтопродуктів у поверхневих шарах ґрунту / О.Ф. Бабаджанова, Ю.Е. Павлюк, Ю.Г. Сукач // Вісник ЛДУ БЖД. – 2015. – № 11. – 110–115.
134. Маковский В.И. Влияние нефтезагрязнений на растительный покров и торфяную залежь олиготрофных болот / Свердловск: Уро АН СССР, 1989. – 256 с.
135. Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии / Г.А. Заварзин. – М.: Наука, 2004. – 348 с.
136. Елин Е.С. Биогеохимическая трансформация нефти – загрязнителя и болотного биогеоценоза при взаимодействии / Е.С. Елин // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. – 2002. – № 3. – С. 153–156.
137. Качинский Н.А. Физика почв. – Ч. 1. / Н.А. Качинский. – М.: Высш. шк., 1965. – 323с.
138. Киреева Н.А. Моделирование биodeградации нефти в почве микроорганизмами / Н.А. Киреева, В.В. Водопьянова // II Международная научная конференция «Современные проблемы загрязнения почв». М.: Изд-во МГУ. – 2007. – Т. 2. – 78–79.
139. Кузяхметов Г.Г. Последствие нефтяного загрязнения на комплекс почвенных микроорганизмов. // Г.Г. Кузяхметов, Н.А. Киреева // Основные направления биотехнологии в решении народнохозяйственных задач. Уфа. – 1991. – С. 34–38.
140. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. – М., 1984. – 43 с.
141. Салангинас Л.А. Технология рекультивации нефтезагрязненных земель способом активации аборигенной микрофлоры – по результатам научных исследований в 150 объектах России / Л.А. Салангинас // Биологическая рекультивация нарушенных земель: материалы международного совещания. – Екатеринбург: Уро РАН, 2003. – С 176–178.
142. Безносиков В.А. Экологическая оценка почв в районе эксплуатации нефтяных месторождений в условиях севера / В.А. Безносиков,

- Е.Д. Лодыгин, Б.М. Кондратенко // Международный экологический форум «Сохраним планету Земля»: сборник докладов. – СПб.: Центральный музей почвоведения В. В. Докучаева, 2004. – С. 144–148.
143. Young, L.Y. The anaerobic microbiology and biodegradation of aromatic compounds / L.Y. Young, M.M. Haggblom // *Advan. Biotechnol. – ser. Biotechnol. Biodegradation.* – 1990. – P.13–19.
144. McGill, W.W. Soil restoration following oil spills – a review / W.W. McGill // *J. Canad. Petrol. Technol.* – 1977. – V.16, №2. – P.60 – 67.
145. Сухова И.В. Современное состояние органического вещества верховых торфяников Западной Сибири в условиях нефтяного загрязнения / И.В. Сухова, Л.К. Садовникова, С.Я. Трофимов // Международный экологический форум «Сохраним планету Земля»: сборник докладов. – СПб.: Центральный музей почвоведения В. В. Докучаева, 2004. – С. 188–191.
146. Ферментативная активность и агрохимические свойства лугово-аллювиальной почвы в условиях нефтяного загрязнения / Р.Р. Сулейманов, Т.А. Абдрахманов, З.А. Жаббаров и др. // *Известия Самарского научного центра РАН.* – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 294–298.
147. Новоселова Е.И. Экологические аспекты трансформации ферментного пула почвы при нефтяном загрязнении и рекультивации: автореф. дис. ... доктора биол. наук: 03.00.27, 03.00.16 / Новоселова Евдокия Ивановна. – Воронеж, 2008. – 30 с.
148. Солнцева Н.П. Принципы и методы экспериментального моделирования миграции и закрепления нефти и нефтепродуктов в почвах. Геохимия ландшафтов и география почв / Н.П. Солнцева // *Ойкумена.* – 2002. – С. 65–90.
149. Станкевич В.В. Санітарно-гігієнічна експертиза сучасної біотехнології знешкодження нафто забруднень / В.В. Станкевич, М.П. Вашкулат, А.І. Костенко, І.В. Какура // *Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України / Зб. Тез доповідей наук-прак. конф.* – К., – 2006. – С. 67–69.

150. Станкевич В.В. Гігієнічні аспекти впровадження новітніх способів ліквідації нафто забруднень ґрунту на прикладі біотехнології «ДУКАТм» / В.В. Станкевич, А.І. Костенко, І.В. Качура, О.А. Дуброва // Гігієна населених місць. – № 59. – 2012. – С. 107–113.
151. Мирцхулава Ц.Е. Деградации почв и стратегия экологического менеджмента / Ц.Е. Мирцхулава // Инженерная экология. – 2003. – № 5. – С. 39–55.
152. Булатов А.И. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности / А.И. Булатов, П.П. Макаренко, В.Ю. Шеметов. – М.: Недра, 1997. – 483 с.
153. Ghannam M. T. Oil spill cleanup using vacuum technigue / Ghannam, M.T. Oil spill cleanup using vacuum technique / M. T. Ghannam, O. Chaalal. // Fuel: The Science and Technology of Fuel and Energy. – 2003. – № 7. – P. 789–797.
154. Дегтярева О.Г. Устройство для сбора нефтепродуктов с поверхности воды / О.Г. Дегтярева, Т.И. Сафронова, Г.И. Дегтярева // Экологические системы и приборы. – 2004. – №2. – С. 46–47.
155. Effect of groundwater irrigation on PAHs contamination in paddy soil of urban suburb / Zhang Jing, Zhang Hui-wen, Jiang Yong; Zhang et al. // Liaoning gongcheng jishu daxue xuebao. – 2007. – Vol. 26, N 6. – P. 937–939.
156. Local infiltration devices at parking sites - experimental assessment of temporal changes in hydraulic and contaminant removal capacity / S. Achleitner, C. Engelhard, U. Stegner et al. // Water scie. a. technology. – 2007. – Vol. 55, N 4. – С. 193–200.
157. Li G. Enrichment of degrading microbes and bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil. / G. Li, W. Huang, D.N. Lerner, X. Zhang // Water Research. – 2000. – V. 34. – № 15. – P. 3845–3853.
158. Liang Y. Porous biocarrier-enhanced biodegradation of crude oil contaminated soil. / Y. Liang, X. Zhang, D. Dai, G. Li // International Biodeterioration and Biodegradation. – 2009. – V. 63. – P. 80–87.

159. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil / R. C. Braendli, Th. Hartnik, Th. Henriksen et al. // *Chemosphere*. – 2009. – Vol. 73, N 11. – P. 1805–1810.
160. Аренс В.Ж. Нефтяные загрязнения: как решить проблему / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин, А.Л. Яншин // *Экология и промышленность России*. – 1999. – № 3. – С. 33-36.
161. Андреева Т.А. Интегральная оценка воздействия нефтяного загрязнения на параметры химического и биологического состояния почв таежной зоны Западной Сибири: автореф. дис.... канд. биол. наук : 03.00.27 / Андреева Татьяна Анатольевна. – Томск, 2005. – 26 с.
162. Губкина Т.Г. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами / Т.Г. Губкина, А.Т. Беляевский, В.А. Маслобоев // *Вестник МГТУ*. – 2011.– Т. 14, № 4. – С. 134.
163. Буланова А.В. Исследование сорбционных свойств сорбентов, применяемых для очистки почв от нефтяных загрязнений / А.В. Буланова, И.В. Грецкова О.В. Муратова // *Вестник СамГУ–Естественнонаучная серия*. – 2005. – №3(37). – С. 150–158.
164. Штина Э.А. Водоросли загрязненных нефтью почв / Э.А. Штина, К.А. Некрасова // *Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем*. – М.: Наука, 1988. – С.57– 2011.81.
165. Даниленко Л.А. Как разложить нефть с помощью торфа? / Л.А. Даниленко // *ЭКОС*. – 1999. – № 1-2. – С. 26.
166. Кузнецова А.Е. Прикладная Экобиотехнология: учебное пособие: в 2 т. – Т. 1. / А.Е. Кузнецова, Н.Б. Градова, С.В. Лушников. – М.: Бионом. Лаборатория знаний, 2012. – 629 с.
167. Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Ю.В. Воронов. – М.: Ассоциация строительных вузов, 2009. – С. 215–223.
168. Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Ю.В. Воронов. – М.: Ассоциация строительных вузов, 2009. – С. 413–423.

169. Яковлев В.С. Хранение нефтепродуктов. Проблемы защиты окружающей среды / В.С. Яковлев. – М.: Химия, 1987. – 152 с.
170. Аренс В.Ж. Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов // В.Ж. Арене, О.М. Гридин // Экология и промышленность России. – 2006. – № 2. – С. 30–37.
171. Тимошенко М.Н. Применение активных углей в технологии очистки воды и сточных вод / М.Н. Тимошенко, Н.А. Клеменко // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 2, № 8. – С. 727–738.
172. Биодegradация нефти и нефтепродуктов в почве с использованием мелиорантов на основе активированного торфа / Т.И. Бурмистрова, Т.П. Алексеева В.Д. Перфильева, Н.Н. Терещенко и др. // Химия растительного сырья. – 2003. – №3. – С.69–72.
173. Демиденко А.Я. Пути восстановления плодородия нефтезагрязненных почв черноземной зоны Украины / А.Я. Демиденко, В. М. Демурджан // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. – С. 197–206.
174. Консейсао А.А. Сбор дизельного топлива природным абсорбентом SUMAUMA при ликвидации аварийных разливов / А.А. Консейсао // Башкирский химический журнал. – 2005. – Т.12, № 4. – С. 97–99.
175. Консейсао А.А. Обработка почвы сорбентом “DULROMABSORB” при ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов и рекультивация почвы / А.А. Консейсао, Н.А. Самойлов, М.Р. Хусаинова // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т.14, № 3. – С. 115–118.
176. Balba M.T. Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. / M.T. Balba, N. Al-Awadhi, R. Al-Daher. // Journal of Microbiological Methods. – 1998. – V. 32. – P. 155–164.
177. Atlas R. M. Hydrocarbon biodegradation and oil spill bioremediation. / R. M. Atlas, R. Bartha. // Advances in Microbial Ecology. – 1992. – V. 12. – P. 287–338.

178. Руденко Е.Ю. Экологические основы биологической рекультивации нефтезагрязненных почв / Е.Ю. Руденко. – Самара: СамГТУ, 2012. – 166 с.
179. Вельков В.В. Биоремедиация: принципы, проблемы, подходы / В.В. Вельков // Биотехнология. – 1995. – № 3-4. – С. 20–27.
180. Войно Л.И. Биодegradация нефтезагрязнений почв и акваторий / Л.И. Войно // Фундаментальные исследования. – 2006. – № 5. – С. 68–70.
181. Терещенко Н.Н. Биологическая азотфиксация как фактор ускорения микробной деструкции нефтяных углеводородов в почве и способы ее стимулирования / Н.Н. Терещенко, С.В. Лушников, Е.В. Пышьева // Биотехнология. – 2004. – № 5. – С. 69–79.
182. Anderson T.A. Bioremediation in the rhizosphere: plant roots and associated microbes clean contaminated soil / T.A. Anderson, E.A. Guthrie, B.T. Walton. // Environmental Science and Technology. – 1993. – V. 27. – P. 2630–2636.
183. Antizar-Ladislao B. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) – contaminated waste using composting approaches. / B. Antizar-Ladislao, J.M. Lopez-Real, A. J. Beck. // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2004. – V. 34. – P. 249–289.
184. Boopathy R. Factors limiting bioremediation technologies / R. Boopathy // Bioresource Technology. – 2000. – V. 74. – P. 63–67.
185. Sarkar D. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation / D. Sarkar, M. Ferguson, R. Datta, S. Birnbaum // Environmental Pollution. – 2005. – V. 136. – P. 187–195.
186. Киреева Н.А. Биологическая активность нефтезагрязненных почв / Н.А. Киреева, В.В. Водопьянов, А.М. Мифтахова. – Уфа: Гилем, 2001. – 376 с.
187. Коронелли Т.В. Микробиологическая деградация углеводородов и ее экологические последствия / Т.В. Коронелли // Биол. науки. – 1982. – № 3. – С. 5–13.

188. Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами: справочник. – М.: РЭФИА, НИА-природа, 2003. – 258 с.
189. Рахимова Э.Р. Очистка почвы от нефтяного загрязнения с использованием денитрифицирующих углеводородокисляющих микроорганизмов / Э.Р. Рахимова, А.Л. Осипова, С.К. Зарипова // Прикладная биохимия и микробиология. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 649–653.
190. Microbial degradation of street dust polycyclic aromatic hydrocarbons in microcosms simulating diffuse pollution of urban soil / A. R. Johnsen, J. R. de Liphthay, S. J. Sorensen et al. // Environ. microbiol. – 2006. – Vol. 8, N 3. – P. 535–545.
191. Архипченко И.А. Очистка нефтезагрязненных почв с помощью биопрепаратов на основе микробных удобрений / И.А. Архипченко, В.К. Загвоздкин, Г.Н. Ерцов // Экология и промышленность России. – 2004. – № 9. – С. 16–18.
192. Булавенко Р.В. Можливості застосування рослин-фіторемедіантів для захисту ґрунтів Полтавщини від діяльності об'єктів нафтопромислового комплексу / Р.В. Булавенко // Екологічна безпека. – 2013. – №1. – С. 99–101.
193. Farrell R. E. Assessment of Phytoremediation as an In-Situ Technique for Cleaning Oil-Contaminated Sites Phase II Final Report / R.E. Farrell. – Petroleum Technology Alliance of Canada (PTAC). Calgary, 2000. – P. 48–54.
194. Huang X. -D. A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils. / X.-D. Huang [et al.] // Microchem. J. – 2005. – V.81. – P. 139–147.
195. Newman L .A. Phytodegradation of organic compounds. / L. A. Newman, C. M. Reynolds // Curr. Opin. Biotech. – 2004. – №15. – P. 225–230.
196. Джура Н.М. Деклараційний патент на винахід 16345 Україна, МПК (2006) А01В 79/00 А01В 79/02 (2006.01) А01С 21/00. Спосіб очищення ґрунтів, забруднених нафтою. / Н.М. Джура, О.М. Цвілинюк, О.І. Терек // Опубл. 15.08.06; Бюл. №8.

197. The response of soil enzymatic activity to PAHs contamination for four urban afforestation species / Zhu Fan, Tian Da-Lun, Yan Wen-De et al. // *Shengtai xuebao*. – 2008. – Vol. 28, N 9. – P. 4195–4202.
198. Джура Н.М. Використання рослин для рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою і нафтопродуктами / Н.М.Джура та інші. // *Екологія та ноосферологія*. – 2006. – Т. 17, № 1–2. – С. 55–60.
199. Adam G. Influence of diesel fuel on seed germination. / G. Adam, H. Duncan. // *Environ. Pollut.* – 2003. – Vol.120. – P. 363–370.
200. Adam G. The effect of diesel fuel on common vetch (*Vicia sativa* L.) plants. / G. Adam, H. Duncan. // *Environ. Geochem. Hlth.* – 2003. – V.25. – P. 123–130.
201. Гольдфейн М.Д. Некоторые особенности биоиндикации органических соединений ароматического ряда / М.Д. Гольдфейн // *Сборник научных трудов «Современный мир, природа и человек»*. – 2009. – Т. 1, вып. 1. – С. 107–108.
202. Palmroth M .R. T. Phytoremediation of subarctic soil contaminated with diesel fuel / M .R. T. Palmroth, J. Pichtel, J .A. Puhakka // *Bioresource Technol.* – 2002. – V.84. – P. 221–228.
203. Susarla S. Phytoremediation: an ecological solution to organic chemical contamination. / S. Susarla, V. F. Medina, S .C. McCutcheon // *Ecol. Eng.* – 2002. – №18. – P. 647–658.
204. Иларионов С.А. Роль микромицетов в фитотоксичности нефтезагрязненных почв / С.А. Иларионов, А.В. Назаров, И.Г. Калачникова // *Экология*. – 2004. – №5. – С. 341–346
205. Джура Н.М. Фізіологічні аспекти адаптації рослин *Carex hirta* L. до нафтового забруднення / Н.М. Джура // *Дис. канд. біол. наук: 03.00.12*. Львівський національний ун-т ім. Івана Франка. – Львів, 2007. – 149 с.
206. Величко О.І. Ефективність функціонування симбіотичної системи *Bradyrhizobium japonicum* – рослини сої у нафтозабрудненому ґрунті / О.І. Величко // *Вісник Львівського університету. Серія біологічна*. 2012. – № 5. – С. 150–157.

207. Киреева Н.А. Рост и развитие растений яровой пшеницы на нефтезагрязненных почвах и при биоремедиации / Н.А. Киреева, А.М. Мифтахова, Г.М. Салахова // *Агрехимия*. – 2006. – № 1. – С. 85–89.
208. Джура Н. Екотоксикологічний моніторинг нафтозабруднених ґрунтів / Н. Джура, Л. Шевчик, О. Романюк та інші. // Молодь і поступ біології: VII Міжнар. конф. студентів та аспірантів: зб. тез. (5–8 квітня 2011 р. Львів). – С. 318–319.
209. Джура Н.М. Перспективи застосування рослинних тест-систем для екологічної оцінки нафтозабруднених ґрунтів / Н.М. Джура, О.І. Терек // Наукові, прикладні та освітні аспекти фізіології, генетики, біотехнології рослин і мікроорганізмів: Матеріали XI конф. молодих вчених. К., 2010. – С. 50–51.
210. Banks M. Comparison of plants for permination toxicity tests in petroleum contaminated soil / M. Banks, K. Schultz. // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2005. – Vol. 167. – P. 211–219.
211. Горова А. Оцінка токсичності ґрунтів Червоноградського гірничопромислового району за допомогою ростового тесту / А. Горова, С. Кулина. // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. біол.* – 2008. – Вип48. – С. 189–194.
212. Гродзинський Д. М. Застосування рослинних тест-систем для оцінки комбінованої дії факторів різної природи / Д.М. Гродзинський, Ю.В. Шиліна, Н. К. Куцоконь та ін. К.: Фітосоціоцентр, 2006. – 60 с.
213. Keddy C. Review of whole organism bioassays: Soil, freshwater sediment and freshwater assessment in Canada / C. Keddy, J. Greene, M. Bonnell. // *Ecotoxicol Environ Saf.* – 1995. – Vol. 30. – 251 p.
214. Губачов О.І. Особливості використання рослин для біотестування ґрунтів з метою визначення рівня екологічної безпеки промислових територій / О.І. Губачов // *Наук. вісн. КУЕІТУ. Нові технології*. – 2010. – № 3 (29). – С. 164–171.
215. Ольхович О.П. Фітоіндикація та фітомоніторинг / О. П. Ольхович, М.М. Мусієнко. К.: Фітосоціоцентр, 2005. – 64 с.

216. Sharifi M. Germination and growth of six plant species on contaminated soil with spent oil / M. Sharifi, Y. Sadeghi, M. Akbarpour. // *Int. J. Environ. Sci. Tech.* – 2007. – Vol. 4. – P.463–477.
217. Ziółkowska A., Wyszowski M. Toxicity of petroleum substances to microorganisms and plants / A. Ziółkowska, M. Wyszowski. // *Ecological Chemistry and Engineerings.* – 2010. – Vol. 17, N 1. – P. 73–82.
218. Grant W. Higher plant assays for the detection of the chromosomal aberration and gene mutation – a brief historical background on their use for screening and monitoring environmental chemicals. / W. Grant. // *Mutat. Res.* – 1999. – N 426. – P. 107–112.
219. Руденко С.С. Загальна екологія: практичний курс: навч. посібник. Част. 1, 2. / С.С. Руденко, С.С. Костишин, Т.В. Морозова. – Чернівці: Рута, 2003. – 320 с.
220. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – СПб.: Изд-во Анатолия, 2002. – 755 с.
221. Liu Y. SPME of PAHs from Aqueous Samples, Using Fibers Coated with HPLC Chemically Bonded Silica Stationary Phases / Y. Liu, M. Lee, K. Hageman, Y. Yang, Hawthorne S. // *Anal. Chem.* – 1997. – Vol.69 (24). – P.5001–5005.
222. Zhang, A. SPME for Determining Distribution of Chemicals in Aqueous Matrixes / A. Zhang, G. Kopinke, J. Pawliszyn. // *Anal. Chem.* – 1997. – Vol. 69 (4). – P.597–600.
223. Бродский Е.С. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды / Е.С. Бродский, С.А. Савчук // *Журнал аналитической химии.* – 1998. – Т.53, №12. – С.1238–1251.
224. Страдомская А.Г. Экспрессное определение нефтепродуктов в водных объектах / А.Г. Страдомская, Н.С. Ляпкина // *Гидрохимические материалы.* – 1991. – Т.100. – С. 147–151.
225. Галишев М.А. Комплексная методика исследования нефтепродуктов, рассеянных в окружающей среде при анализе чрезвычайных ситуаций /

- М.А. Галишев // СПб.: Санкт-Петербургский институт ГСП МСЧ России. – 1997. – С. 407–408.
226. Методическое руководство по анализу сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов / Мин. нефт. нефтехим. пром. СССР. 2-е изд., испр., доп. 1977. – С. 324–343.
227. Гладилович Д.Б. Флуориметрический метод контроля содержания нефтепродуктов в водах / Д.Б. Гладилович // Партнеры и конкуренты. – 2001. – № 12. – С.17–21.
228. Денисова В.В. Экология города: учебное пособие / В.В. Денисова // М.: ИЦК "MapT", 2008. – С. 832.
229. Kreider R. E. Identification of oil leaks and spills / R. E. Kreider. // International Oil Spill Conference. – 2005. – P.3598–3602.
230. Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хромато–масс-спектрометрии / Е.С. Бродский, И.М. Лукашенко, Г.А. Калинкевич и др. // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т.57, №6. – С.592–596.
231. Characterisation of biodegradation capacities of environmental microflorae for diesel oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography / S. Penet, C. Vendeuvre, F. Bertoncini et al. // Biodegradation. – 2006. – Vol. 17, N 6. – P. 577–585.
232. Тонкослойная хроматография с непрерывной фотометрией как инструмент экологической криминалистики / А.М. Воронцов, В.Г. Корсаков, М.Н. Никанорова и др. // Оптический журнал. – 1998. – Т.65, №5. – С.18–24.
233. Van Delft R. J. The determination of petroleum hydrocarbons in soil using a miniaturized extraction method and gas chromatography /R. J. Van Delft, A. S. M. J. Doveren, A. G. Snijders. // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 1994. – Vol. 350. – №10–11. – P. 638–641.
234. К вопросу об экологическом нормировании при определении допустимого уровня загрязнения нефтью почв Северо-Запада России / Л.Г. Бакина, Л.П. Капелькина, М.В. Чугунова и др. // Сборник докладов за-

седаний Санкт-Петербургского отделения Докучаевского общества почвоведов за 2007 год. – 2007. Выпуск 1. – С. 4–6.

235. Нормирование химического загрязнения почв по степени нарушения их экологических функций / С.И. Колесников, К.Ш. Казеев, Т.В. Денисова и др. // Экология и промышленность России. – 2011. – ноябрь. – С. 56–59.

236. Лемешко А.П. Мониторинг окружающей среды при поисках углеводородного сырья в Кировской области / А.П. Лемешко, Е.В. Дабах, Е.А. Домнина. // Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Биологический мониторинг природно-техногенных систем». Часть 2: материалы конференции. – Киров: ООО «Лобань». – 2011. – С. 113–115.

237. Природоохранные работы на предприятиях нефтегазового комплекса. Часть 1. Рекультивация загрязненных нефтью земель в Усинском районе Республики Коми / Коллектив авторов. – Сыктывкар, 2006. – 208 с.

238. Об утверждении предельно допустимых концентраций нефтепродуктов в землях (включая почвы) для различных категорий земель / Министерство здравоохранения Республики Беларусь. 2012. – №17/1. – 12 с.

239. Герасимов М.И. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация. Учебное пособие / М.И. Герасимов, М.Н. Строганова, Н.В. Можарова и др. – Смоленск : Ойкумена, 2003. – 268 с.

240. McGill W.W. Soil restoration following oil spills – a review / W.W. McGill. // J. Canad. Petrol. Technol. – 1977. – V. 16. – N 2. – P. 60–65.

241. Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами (утв. Роскомземом 10 ноября 1993 г. и Минприроды РФ 18 ноября 1993 г.). [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/10/10804/

242. ДСТУ ISO 10381 – 1:2004 Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 1. Настанови, щодо складання програм відбирання проб (ISO 10381 – 1:2002 1ДТ). .). – 36 с.

243. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа : ГОСТ 17.4.3.01.-86. – М., 1986. – 24 с.
244. МВВ. № 081/12-0116-03. Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки нафто- продуктів гравіметричним методом. Міністерство охорони навколишнього середовища України. – К., 2003. – 18 с
245. ДСТУ 4840:2007 «Паливо дизельне підвищеної якості. Технічні умови» – Затверджений наказом Держспоживстандарту України № 244 від 03 жовтня 2007. [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://document.ua/palivo-dizelne-pidvishenoyi-jakosti_-tehnichni-umovi-nor16038.html
246. ДСТУ 4839:2007 «Бензини автомобільні підвищеної якості. Технічні умови» – Затверджений наказом Держспоживстандарту України № 244 від 03 жовтня 2007. [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://dnaop.com/html/33987/doc_4839_2007
247. Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве №2609-82. – (Действующие от 05.08.1982). – М.: МЗ СССР, 1982. – 57 с.
248. Гончарук Е.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве / Е.И. Гончарук, И.Г. Сидоренко. – М.: «Медицина»1986, – 320 с.
249. Методические указания по санитарно-микробиологическому исследованию почвы. – (утв. заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 4 августа 1976 г. N 1446-76). – 45 с.
250. МВВ 99-12-98 Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації нафтопродуктів в пробах питних, природних і стічних вод на аналізаторі рідини "Флюорат-02". – 30 с.
251. ГОСТ Р 51661.3-2000 «Торф для улучшения почвы» [Действующий от 2001-07-01 г.]. – 24 с.
252. Лапач С.Н. Статистические методы в медико-биологических исследованиях с использованием Excel / С.Н. Лапач, А.В. Чубенко, П.Н. Бабиц – К.: Морион, 2001. – 408 с.

253. Профіль м. Дніпропетровськ: демографія, економіка, бюджет / Б.Лефлер, Д. Хемовіц, М. Стюарт та інші. – Проект РЕОП, 2012. – 44 с.
254. Сорока К.О. Вдосконалення комплексу маркетингу на підприємствах машинобудування / К.О. Сорока. // Вісник Дніпропетровської державної фінансової академії. – 2010 – С. 177–187.
255. Офіційний сайт ВАТ «Інтерпайп НТЗ». [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://ntrp.interpipe.biz/>
256. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения (Санітарні правила і норми охорони поверхневих вод від забруднення): СанПиН 4630–88, затверджені МОЗ СРСР 04.07.1988, № 4630–88. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/v4630400-88>
257. Стойкие органические загрязнения в Трансформаторных маслах. Часть 1. Вымыслы и факты. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.nefteshlamy.ru/stat.php?id=44>
258. Сморкалов, И.А. Роль фотогетеротрофных пурпурных бактерий в самоочищении почвы от углеводородов: автореф. дис. ...канд. биол. наук : 03.00.16 / Сморкалов Иван Александрович. – Уфа, 2009. – 26 с.
259. Славнина, Т.П. Гумусное состояние и содержание основных элементов питания в почвах поймы Средней Оби / Т.П. Славнина, М.И. Кахаткина. В.П. Середина // Мат-лы Всесоюз. конференции Почвы речных долин и дельт, их рациональное использование и охрана. М. : Изд-во МГУ, 1984. – С. 77.
260. Бардов В.Г. Медико-географическое картографирование как основа государственной системы прогнозирования динамики заболеваемости населения Украины и разработки комплекса профилактических мероприятий / В.Г. Бардов, С.Т. Омельчук, И.М. Пельо. – Материалы XIV съезда гигиенистов. – Днепропетровск, 2004. – С. 288–289.
261. Сердюк А.М. Показатели риска в практике гигиенического нормирования / А.М. Сердюк, И.А.Черниченко, О.Н. Литвиченко // Материалы XIV съезда гигиенистов. – Днепропетровск, 2004. – С. 198–201.

262. Фоновое содержание микроэлементов в почвах / Фатеев А.И., Пащенко Я.В., Балюк С.А. – Харьков, 2003. – 55 с.
263. Пиковский Ю.И. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами / Ю.И. Пиковский, А.Н. Геннадиев, С.С. Чернянский, Г.Н. Сахаров // Почвоведение. – 2003. – № 9. – С. 1132–1140.
264. МР 1.1.5-088-02. Обоснование гигиенических нормативов вредных химических веществ в различных средах на основе системного подхода. – М., 2002. – 30 с.
265. Григоренко Л.В. Эколого-гигиеническая оценка техногенного загрязнения почв антропогенных ландшафтов города Днепропетровска кадмием и свинцом / Л.В. Григоренко, А.А. Шевченко, Ю.Ф. Карасёв // Довкілля та здоров'я. – 2009. – № 3. – С. 34–37.
266. Коршун М.М. Научное обоснование алгоритма расчётного гигиенического нормирования пестицидов в почве / М.М. Коршун, И.М. Филатова, И.И. Ткаченко // Научный вестник Национального медицинского университета имени А.А. Богомольца. – 2010. – № 27. – С. 135–136.
267. Методические рекомендации количественного учёта почвенных микроорганизмов и изучение их свойств. – Ленинград, 1982. – 25 с.
268. Оценочные показатели санитарного состояния почвы населённых мест № 1739-77. - [Действующие от 07.07.77 г.]. – М.: МЗ СССР, 1977. – 8 с.
269. Штабський Б.М. Медико-профілактична справа і проблеми хімічної безпеки людини / Б.М. Штабський, М.Р. Гжегоцький, В.І. Федоренко // Матеріали XIV з'їзду гігієністів України [„Гігієнічна наука та практика на рубежі століть”], (Дніпропетровськ, 19-21 травня 2004 р.). – Дн-ськ., 2004. – С. 217–219.
270. Безкровна О.В. Екотоксикологічна оцінка впливу нафтопродуктів на дощових черв'як Eisenia foetida // О.В. Безкровна, А.О. Кліщенко / Сучасні проблеми токсикології. – № 3-4. – 2012. – С. 64–69.

271. Методические указания МУ 2.1.7.730-99 "Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест" (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 7 февраля 1999 г.). [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/6/6862/index.php

**Математичне моделювання динаміки схожості насіння та пригнічення
кореневої системи редису**

Табл. А.1

Результати розрахунку статистичних параметрів математичної моделі

Концентрація (г/кг) ДП (С)	Статистичні параметри						
	параметр	середн	S	t	p	НГ	ВГ
0	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	0,897	0,006	147,457	0,000	0,878	0,916
	a	0,968	0,079	12,324	0,001	0,718	1,217
	t_0	0	-	-	-	-	-
0,5	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	0,754	0,015	51,163	0,000	0,707	0,801
	a	0,826	0,138	5,964	0,009	0,385	1,266
	t_0	0	-	-	-	-	-
1	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	0,705	0,021	33,061	0,000	0,637	0,773
	a	0,685	0,128	5,369	0,013	0,279	1,091
	t_0	0	-	-	-	-	-
1,5	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	0,694	0,003	259,487	0,000	0,682	0,706
	a	0,783	0,023	34,136	0,001	0,684	0,882
	t_0	1,857	0,032	57,656	0,000	1,719	1,996
2	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	0,747	0,080	9,355	0,068	-0,268	1,761
	a	0,504	0,561	0,899	0,534	-6,626	7,635
	t_0	0,669	2,931	0,228	0,857	-36,575	37,913
4	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	0,741	0,051	14,405	0,005	0,520	0,963
	a	0,528	0,131	4,037	0,056	-0,035	1,090
	t_0	2,222	0,188	11,821	0,007	1,413	3,030
6	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	0,549	0,044	12,407	0,051	-0,013	1,112
	a	0,765	0,411	1,862	0,314	-4,457	5,988
	t_0	2,731	0,583	4,688	0,134	-4,671	10,133

Примітка: Y – відсоток пророслих насінин, y_{∞} – їх граничне значення, a – параметр швидкості процесу, t – час спостереження, t_0 – імовірне зрушення відносно часу перед початком.

Найбільш прийнятна математична форма опису такого виду динаміки, є експоненційна функція з обмеженням росту:

$$Y = y_{\infty}(1 - \exp(-a \cdot t - t_0))$$

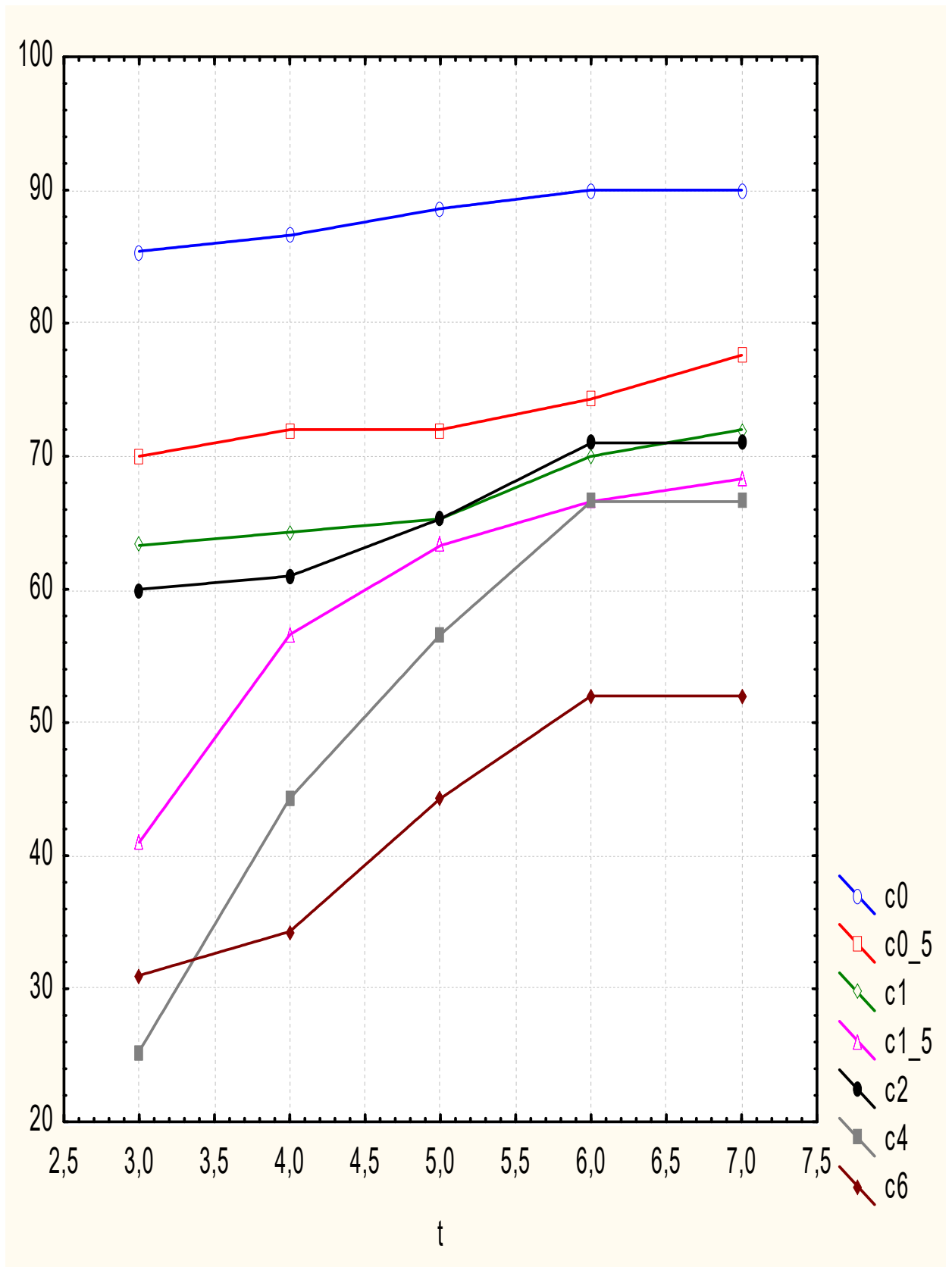


Рис. А.1 Динаміка схожості насіння редису (%) під впливом різних концентрацій ДП

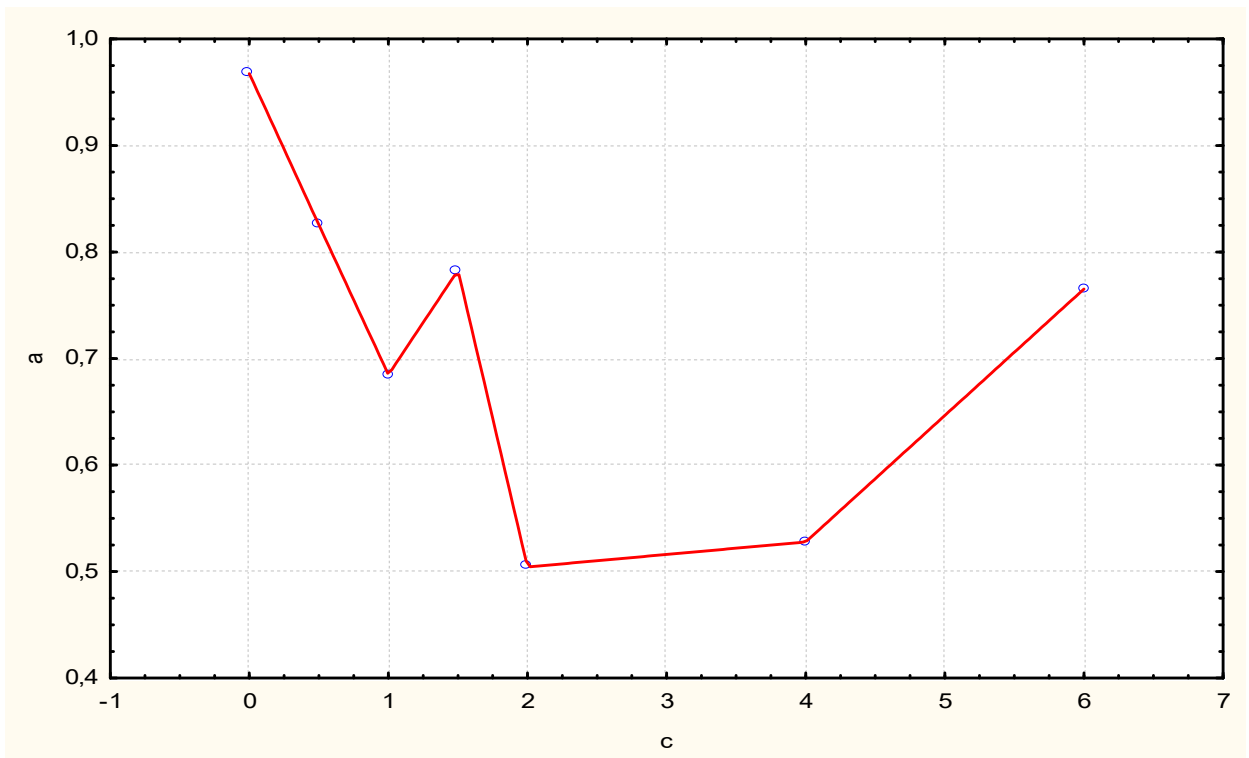


Рис. А.2 Вихідний графік залежності параметрів швидкості від концентрації ДП

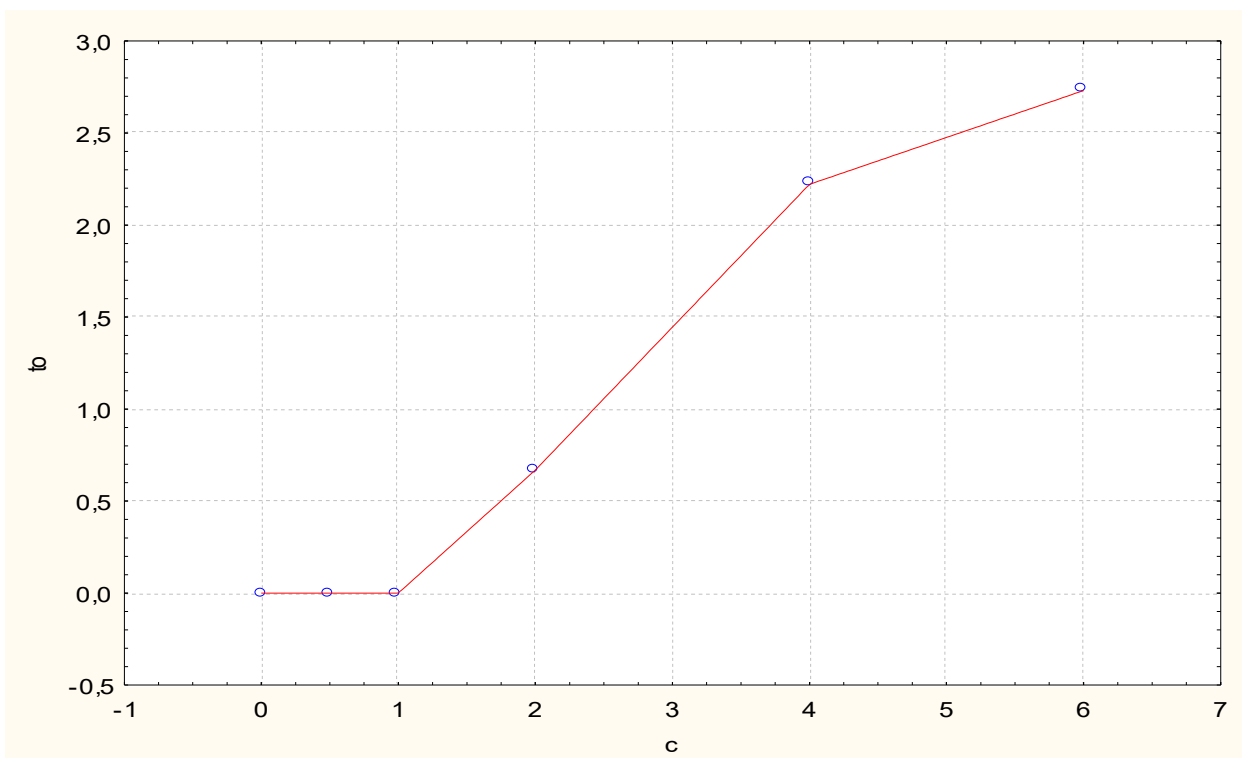


Рис. А.3 Вихідний графік залежності параметру здвигу t_0 моделі

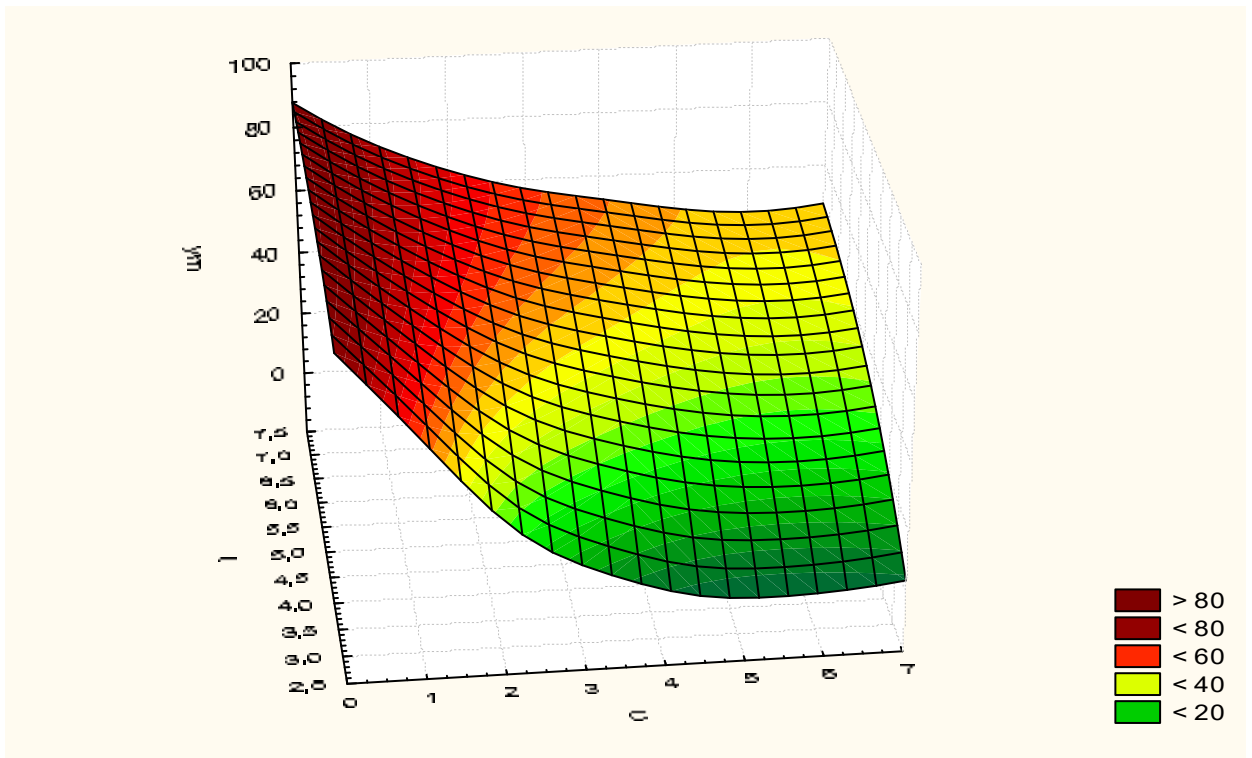


Рис. А.4 Графік залежності «концентрація (с) – доба (t) – ефект (y)» схожості насіння редису під впливом різних концентрацій ДП

**Математичне моделювання динаміки схожості насіння та пригнічення
кореневої системи пшениці**

Табл. Б.1

Результати розрахунку статистичних параметрів математичної моделі

Концентрація (г/кг) ДП (С)	Статистические параметры						
	параметр	середн	S	t	p	НГ	ВГ
0	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	89,035	-	-	-	-	-
	a	1,194	-	-	-	-	-
	t_0	2,542	-	-	-	-	-
0,5	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	90,001	0,001	-	-	-	-
	a	8,475	1,001	8,464	-	-	-
	t_0	4,674	0,039	120,668	-	-	-
1	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	84,545	1,948	43,395	0,001	76,163	92,928
	a	1,390	0,555	2,504	0,129	-0,998	3,778
	t_0	2,076	0,366	5,676	0,030	0,502	3,650
1,5	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	65,223	0,695	93,801	0,007	56,388	74,059
	a	0,788	0,131	6,040	0,104	-0,870	2,447
	t_0	1,072	0,302	3,549	0,175	-2,765	4,908
2	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	61,591	1,716	35,899	0,001	54,209	68,973
	a	1,200	0,511	2,346	0,144	-1,001	3,400
	t_0	1,934	0,448	4,312	0,050	0,004	3,863
4	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	57,335	0,337	170,030	0,000	55,884	58,786
	a	2,325	0,757	3,071	0,092	-0,932	5,581
	t_0	2,190	0,260	8,437	0,014	1,073	3,307
6	$y_{\infty} \times 10^{-2}$	44,110	-	-	-	-	-
	a	0,631	-	-	-	-	-
	t_0	3,193	-	-	-	-	-

Примітка: Y – відсоток пророслих насінин, y_{∞} – їх граничне значення, a – параметр швидкості процесу, t – час спостереження, t_0 – імовірне зрушення відносно часу перед початком.

Найбільш прийнятна математична форма опису такого виду динаміки, є експоненційна функція з обмеженням росту:

$$Y = y_{\infty}(1 - \exp(-a \cdot t - t_0))$$

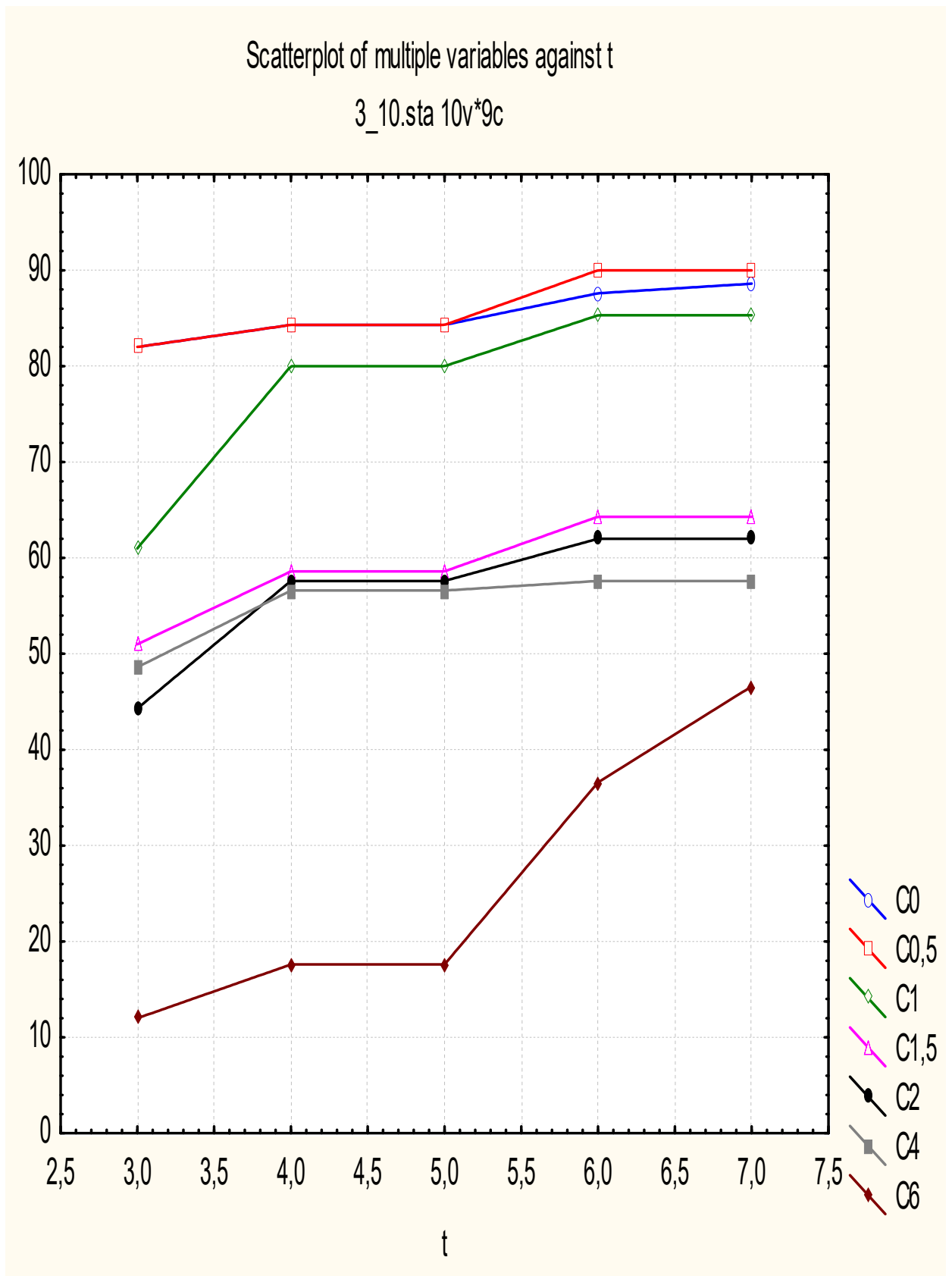


Рис. Б.1 Динаміка схожості насіння пшениці (%) під впливом різних концентрацій ДП

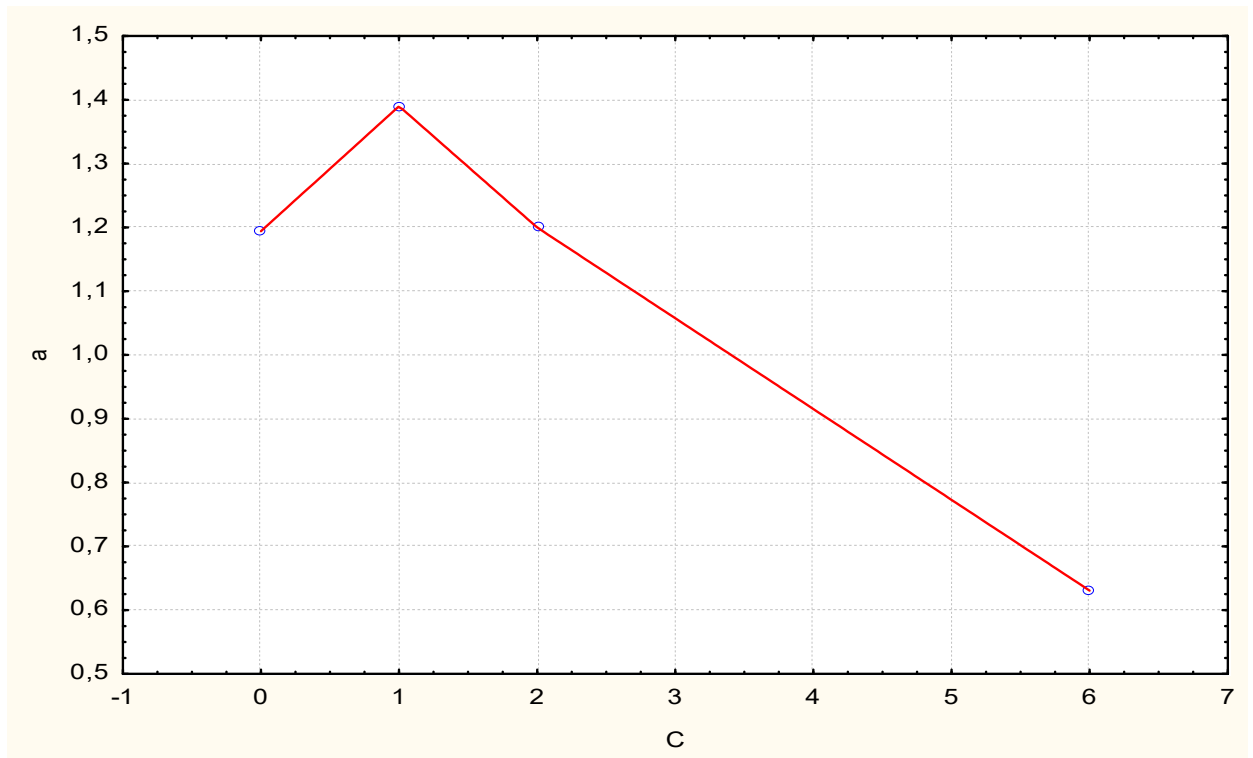


Рис. Б.2 Вихідний графік залежності параметрів швидкості від концентрації ДП

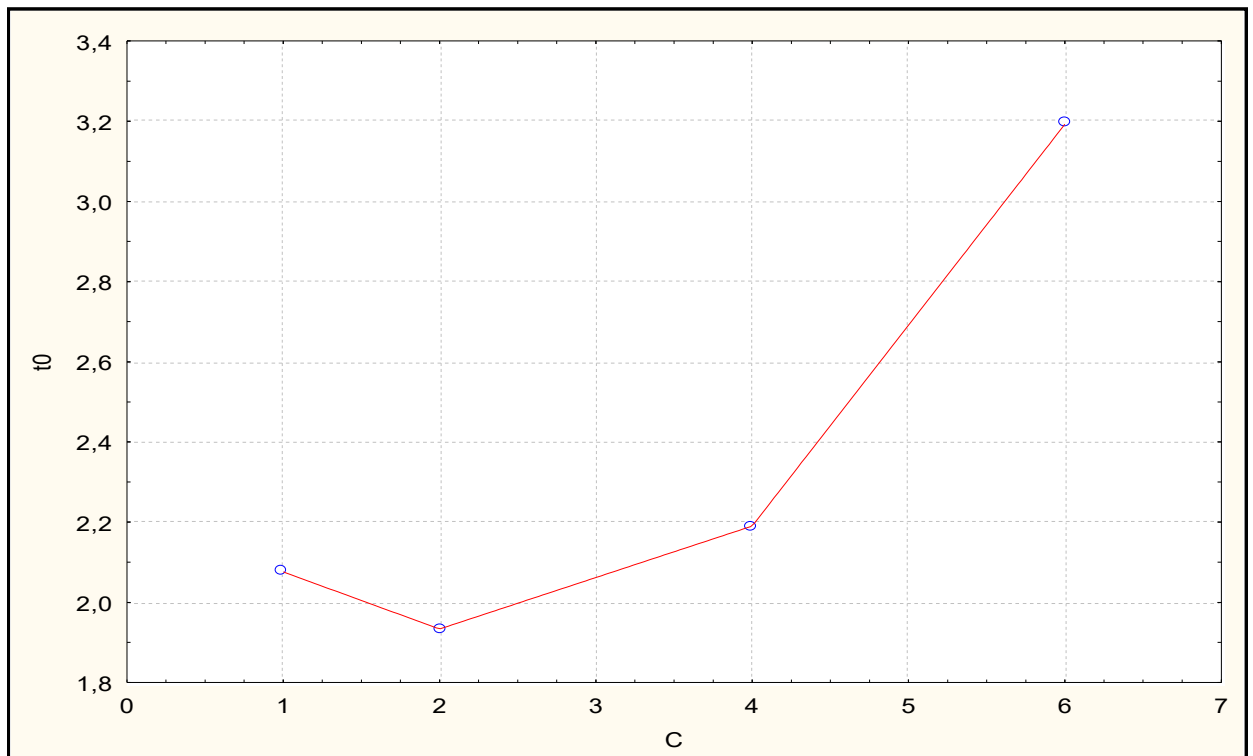


Рис. Б.3 Вихідний графік залежності параметру здвигу t_0 моделі

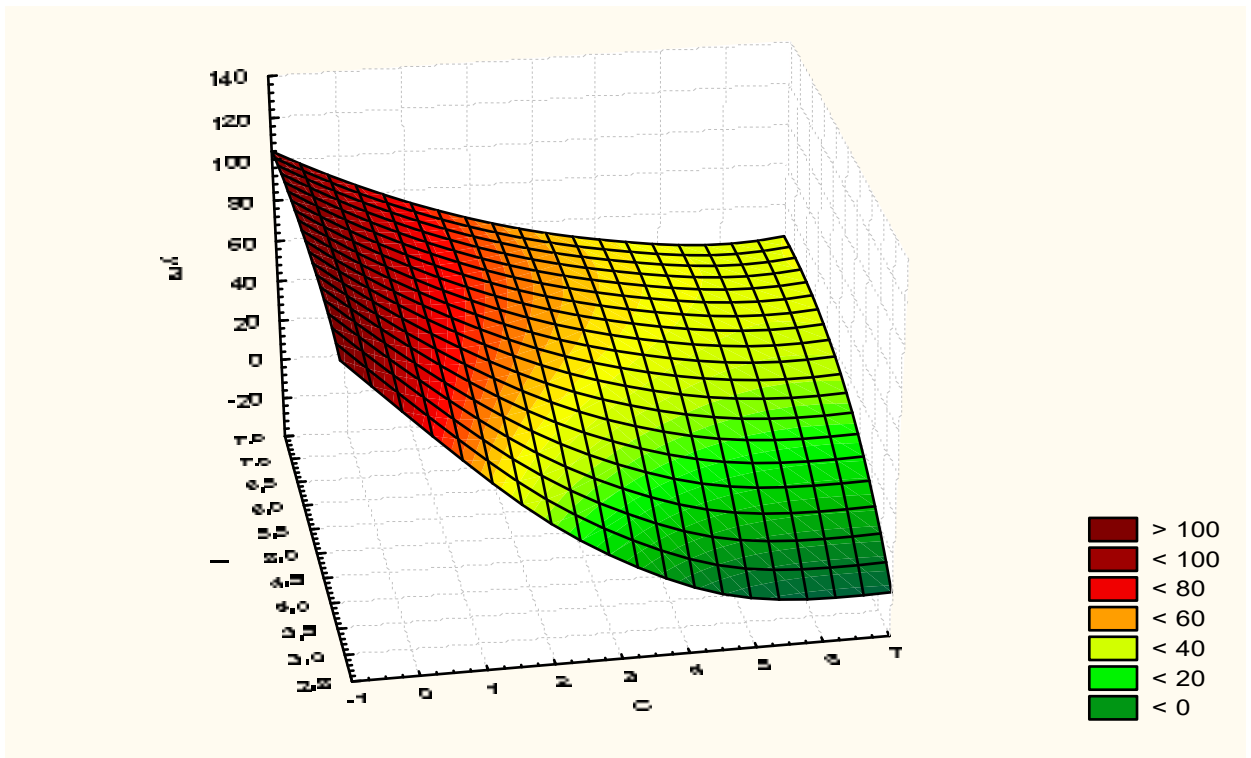


Рис. А.4 Графік залежності «концентрація (с) – доба (t) – ефект (y)» схожості насіння пшениці під впливом різних концентрацій ДП

**Математичне моделювання змін кількості ґрунтових мікроорганізмів
під впливом різних концентрацій ДП**

Табл. В.1

Результати розрахунку статистичних параметрів математичної моделі

Концентрація (г/кг) ДП (С)	параметр	Статистичні параметри					
		середн	S	t	p	НГ	ВГ
0	y_{∞}	6,001	0,578	10,378	0,002	4,161	7,841
	y_0	2,668	0,359	7,434	0,005	1,526	3,810
	a	0,081	0,038	2,158	0,120	-0,038	0,201
1	y_{∞}	6,241	0,844	7,394	0,005	3,555	8,927
	y_0	2,537	0,386	6,567	0,007	1,308	3,767
	a	0,069	0,037	1,840	0,163	-0,050	0,187
1,5	y_{∞}	6,230	0,839	7,428	0,005	3,561	8,899
	y_0	2,457	0,490	5,015	0,015	0,898	4,016
	a	0,078	0,045	1,724	0,183	-0,066	0,223
2	y_{∞}	6,225	0,502	12,408	0,001	4,629	7,822
	y_0	2,605	0,257	10,136	0,002	1,787	3,423
	a	0,073	0,025	2,901	0,062	-0,007	0,153
2,5	y_{∞}	6,172	0,638	9,670	0,002	4,141	8,203
	y_0	2,573	0,324	7,947	0,004	1,543	3,603
	a	0,072	0,032	2,275	0,107	-0,029	0,174
3	y_{∞}	6,117	0,614	9,957	0,002	4,162	8,072
	y_0	2,596	0,302	8,600	0,003	1,636	3,557
	a	0,071	0,030	2,340	0,101	-0,026	0,168
3,5	y_{∞}	6,219	0,846	7,354	0,005	3,528	8,911
	y_0	2,542	0,424	5,990	0,009	1,192	3,893
	a	0,072	0,041	1,761	0,176	-0,058	0,202
4	y_{∞}	6,169	0,430	14,343	0,001	4,800	7,538
	y_0	2,710	0,345	7,861	0,004	1,613	3,807
	a	0,094	0,035	2,718	0,073	-0,016	0,204
15	y_{∞}	6,215	0,349	17,786	0,000	5,103	7,327
	y_0	2,718	0,306	8,881	0,003	1,744	3,691
	a	0,099	0,030	3,261	0,047	0,002	0,196
30	y_{∞}	6,066	0,256	23,666	0,000	5,250	6,881
	y_0	2,654	0,270	9,815	0,002	1,794	3,515
	a	0,112	0,028	4,005	0,028	0,023	0,200

Примітка: Y – величина ЗМЧ (lg), y_{∞} – його граничне значення, y_0 – початкове значення, a – параметр швидкості процесу, t – час спостереження.

Найбільш прийнятна математична форма опису такого виду динаміки, є експоненційна функція з обмеженням росту:

$$Y=(y_{\infty}-y_0)\cdot(1-\exp(-a\cdot t))+y_0$$

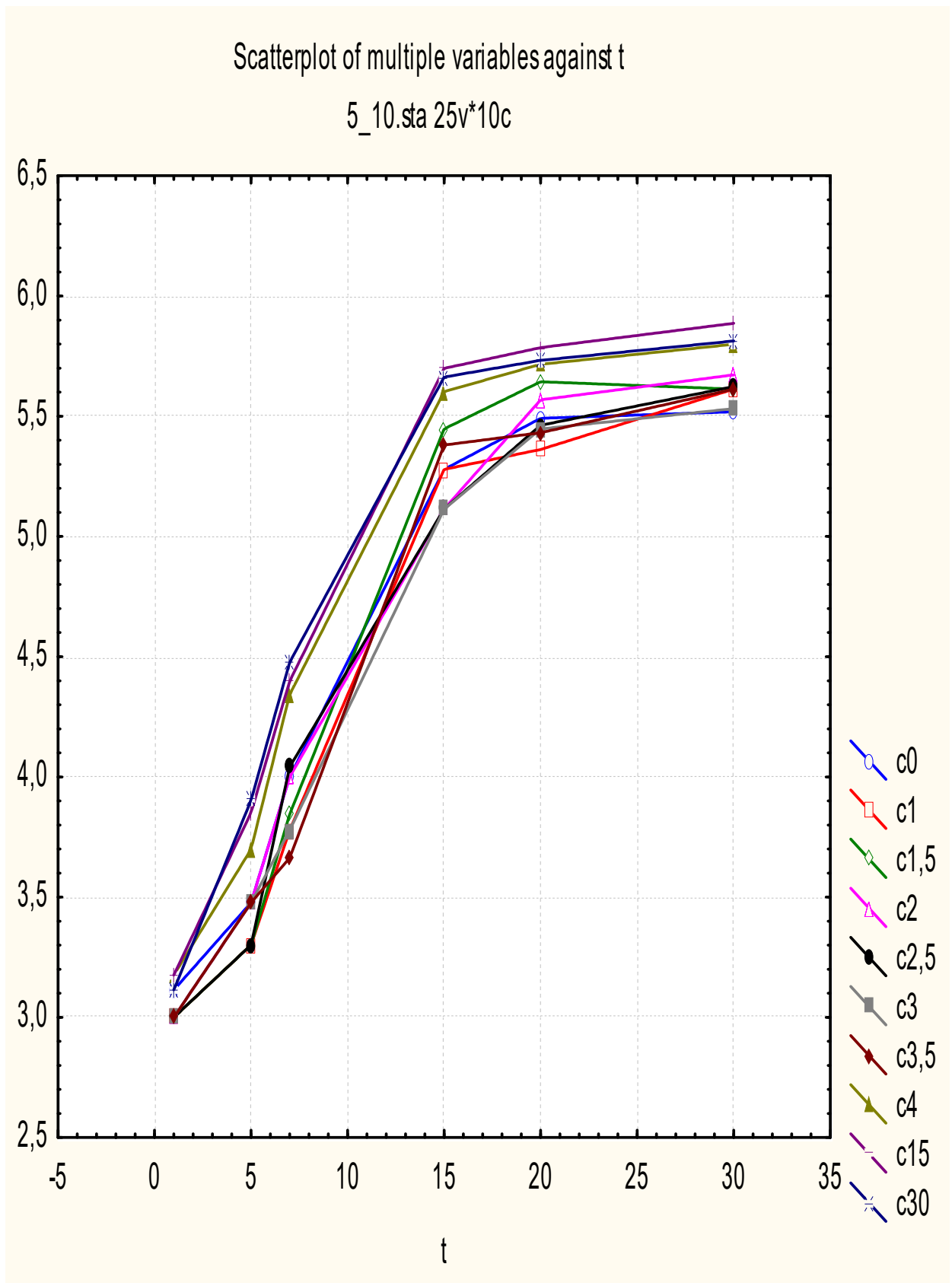


Рис. В.1 Динаміка зміни ЗМЧ (lg) під впливом різних концентрацій ДП

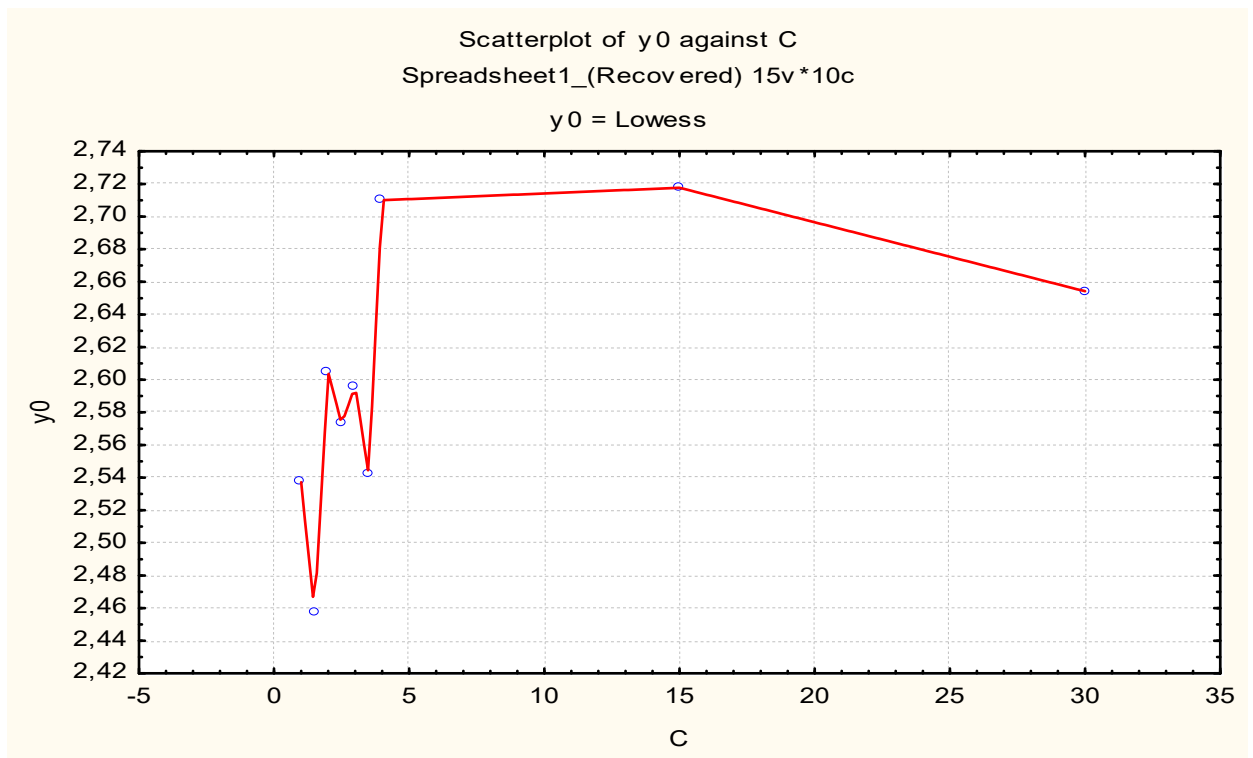


Рис. В.2 Вихідний графік залежності параметра y_0 від концентрації ДП

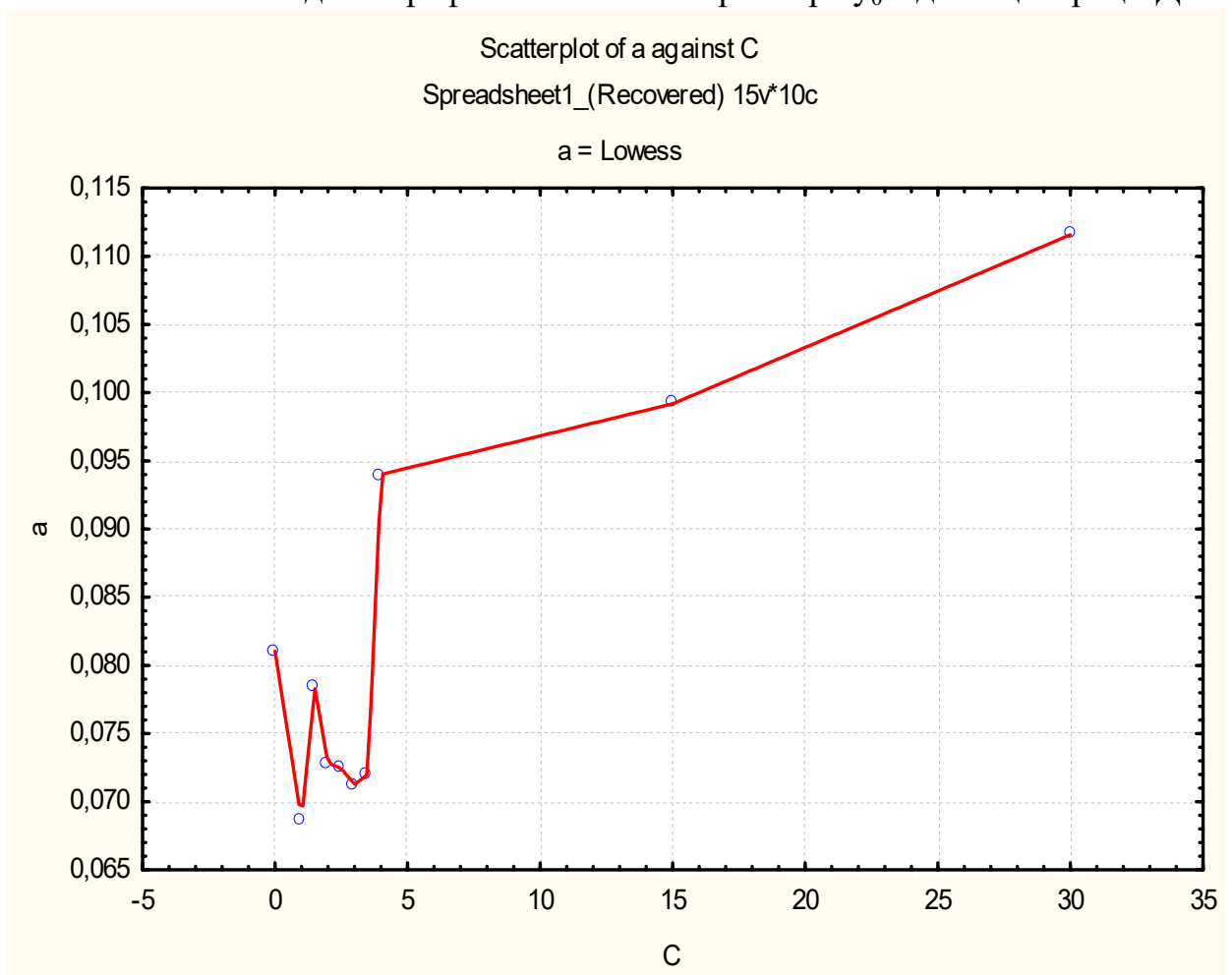


Рис. В.3 Вихідний графік залежності параметра (a) швидкості математичної моделі

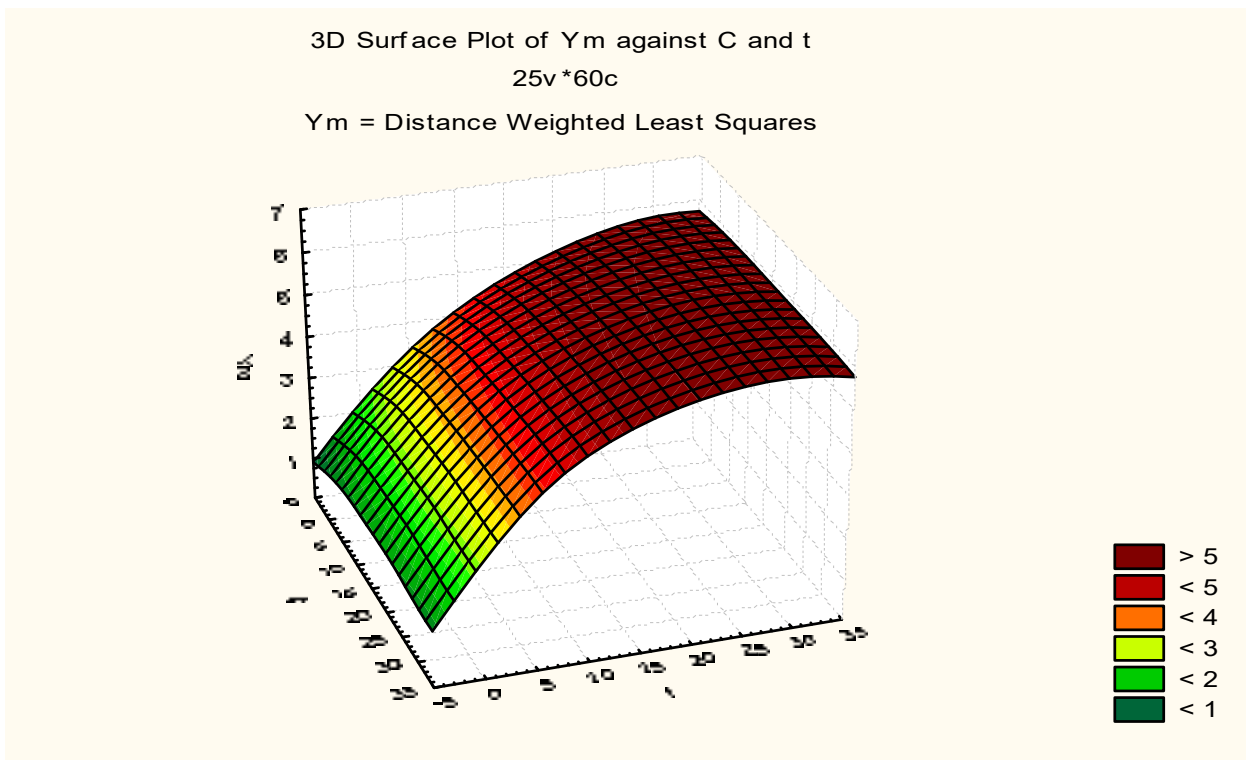


Рис. В.4 Графік залежності «концентрація (с) – доба (t) – ефект (y)» змін ЗМЧ під впливом різних концентрацій ДП

ДОДАТОК Г

**Математичне моделювання деструкції ДП під впливом біопрепарату
в лабораторному експерименті**

Табл. Г.1

Результати розрахунку статистичних параметрів математичної моделі

C	S	параметр	середн	S	t	p	HГ	BГ
6	0	C ₀	5,980	0,245	24,427	0,002	4,927	7,033
		C _∞ ,	3,356	0,144	23,240	0,002	2,735	3,978
		a	0,337	0,163	2,068	0,175	-0,365	1,039
	30	C ₀	5,633	0,296	19,045	0,003	4,360	6,906
		C _∞ ,	1,838	0,490	3,750	0,064	-0,271	3,946
		a	0,061	0,024	2,526	0,127	-0,043	0,164
	60	C ₀	5,696	0,243	23,438	0,002	4,651	6,742
		C _∞ ,	0,984	0,427	2,302	0,148	-0,855	2,823
		a	0,057	0,015	3,732	0,065	-0,009	0,123
	90	C ₀	5,602	0,317	17,653	0,003	4,237	6,968
		C _∞ ,	0,491	0,619	0,793	0,511	-2,172	3,154
		a	0,052	0,017	2,965	0,097	-0,023	0,126
12	0	C ₀	11,771	0,289	40,702	0,001	10,527	13,015
		C _∞ ,	6,745	0,269	25,028	0,002	5,585	7,904
		a	0,149	0,052	2,883	0,102	-0,073	0,370
	30	C ₀	11,440	0,467	24,501	0,002	9,431	13,448
		C _∞ ,	4,445	0,660	6,737	0,021	1,606	7,284
		a	0,074	0,024	3,052	0,093	-0,030	0,178
	60	C ₀	11,803	0,181	65,067	0,000	11,022	12,583
		C _∞ ,	6,464	0,197	32,830	0,001	5,617	7,311
		a	0,113	0,020	5,536	0,031	0,025	0,202
	90	C ₀	11,705	0,316	37,097	0,001	10,347	13,062
		C _∞ ,	3,174	0,504	6,296	0,024	1,005	5,343
		a	0,063	0,012	5,380	0,033	0,013	0,114
22	0	C ₀	23,969	1,755	13,660	0,005	16,419	31,519
		C _∞ ,	10,598	1,988	5,330	0,033	2,043	19,152
		a	0,105	0,071	1,474	0,278	-0,201	0,411
	30	C ₀	22,418	0,724	30,984	0,001	19,305	25,532
		C _∞ ,	11,328	0,556	20,380	0,002	8,936	13,719
		a	0,195	0,085	2,307	0,147	-0,169	0,560
	60	C ₀	23,172	1,133	20,459	0,002	18,299	28,046
		C _∞ ,	9,695	1,149	8,434	0,014	4,749	14,640
		a	0,128	0,060	2,121	0,168	-0,132	0,388
	90	C ₀	21,810	0,448	48,680	0,000	19,882	23,738
		C _∞ ,	8,556	0,453	18,906	0,003	6,609	10,504
		a	0,129	0,025	5,252	0,034	0,023	0,235

Примітка: C – концентрація ДП у ґрунті, S – концентрація сорбенту, c_{∞} – граничне значення концентрації ДП, a – параметр швидкості процесу, t – час спостереження, C₀ – початкове значення.

Найбільш прийнятна математична форма опису такого виду динаміки, є спадаюча до деякого (граничного) значення експоненційна функція.

$$C(t)=(C_0-C_\infty)\cdot\exp(-a\cdot t)+C_\infty$$

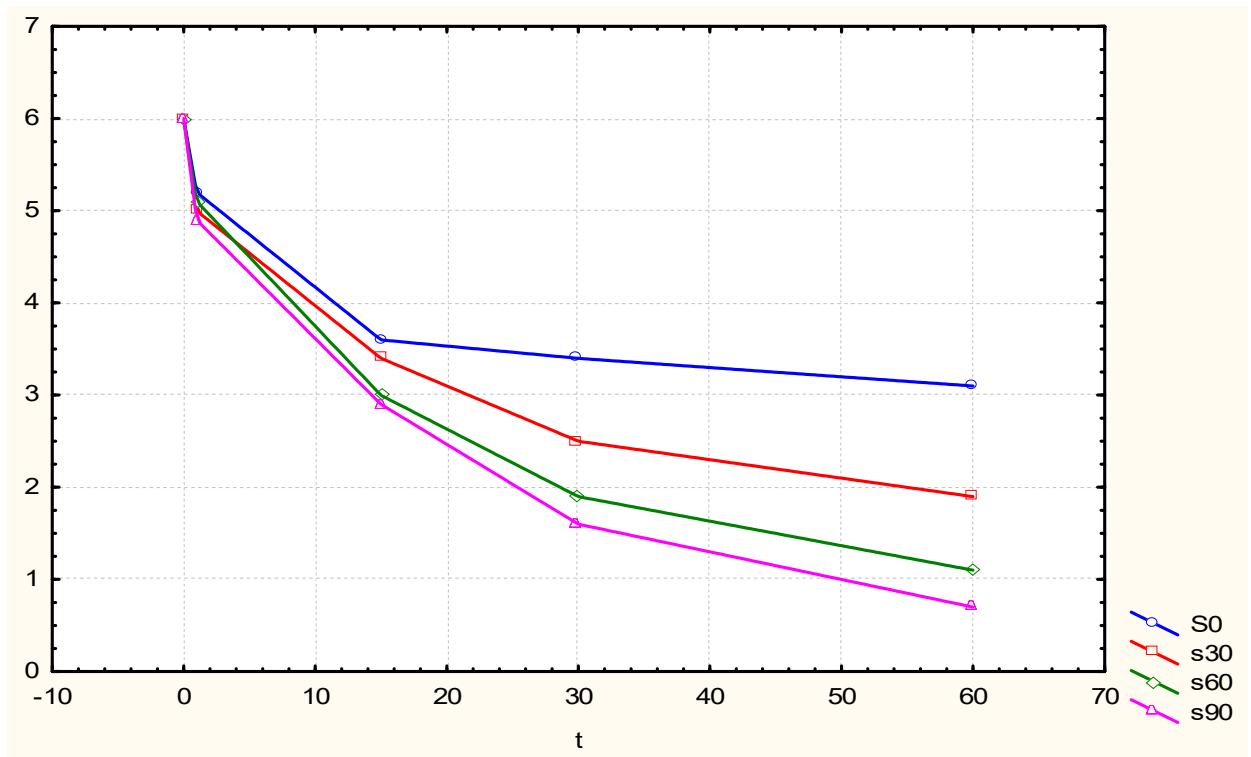


Рис. Г.1 Динаміка деструкції ДП (6 г/кг) у ґрунті

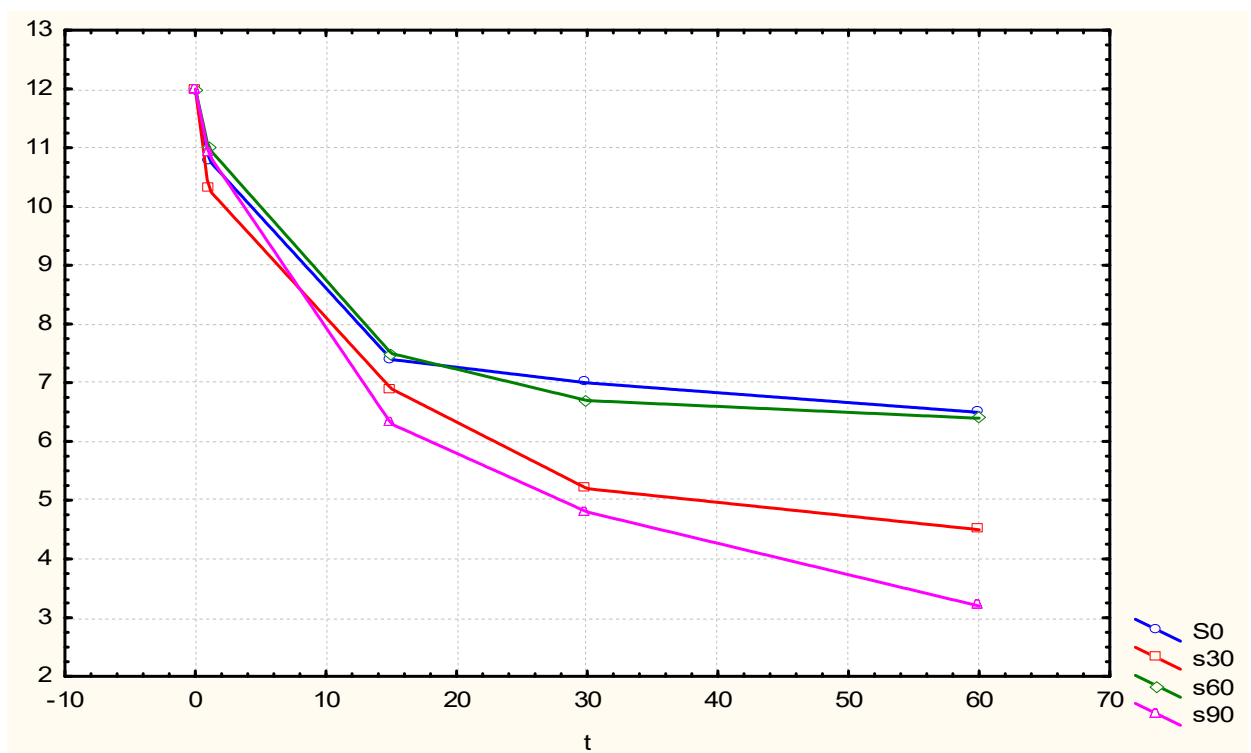


Рис. Г.2 Динаміка деструкції ДП (12 г/кг) у ґрунті

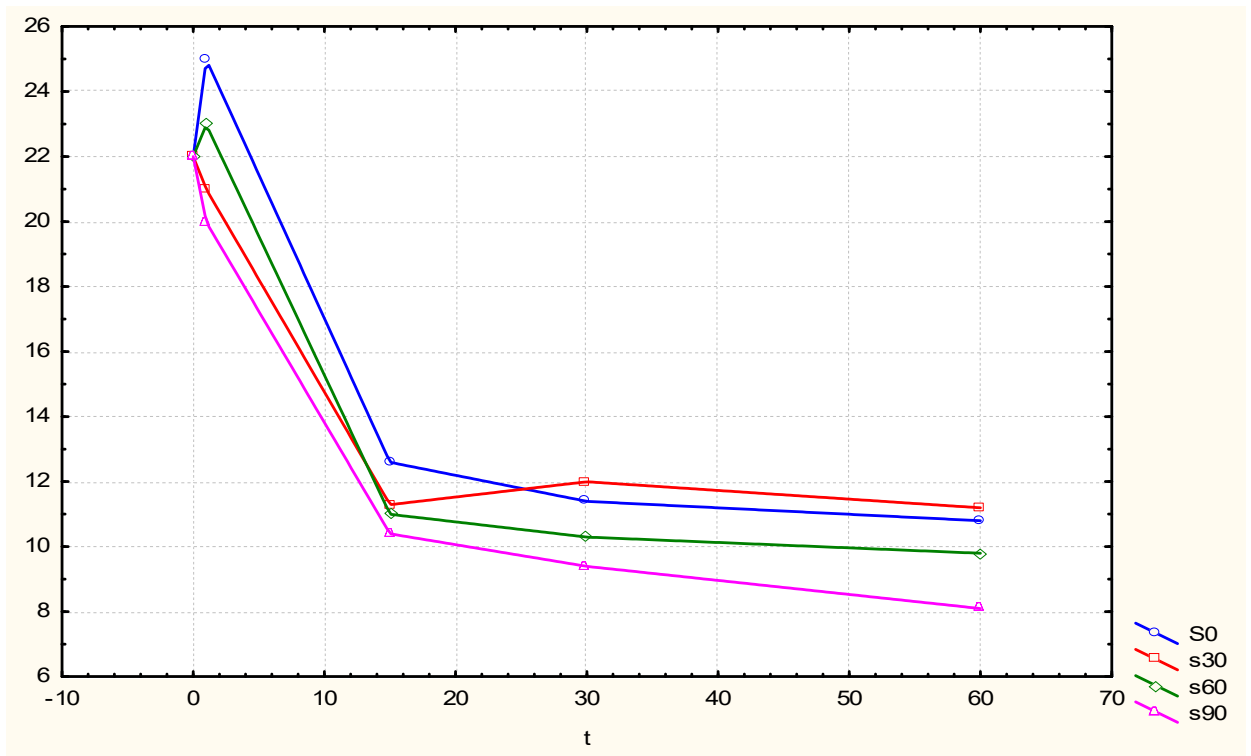


Рис. Г.2 Динаміка деструкції ДП (22 г/кг) у ґрунті

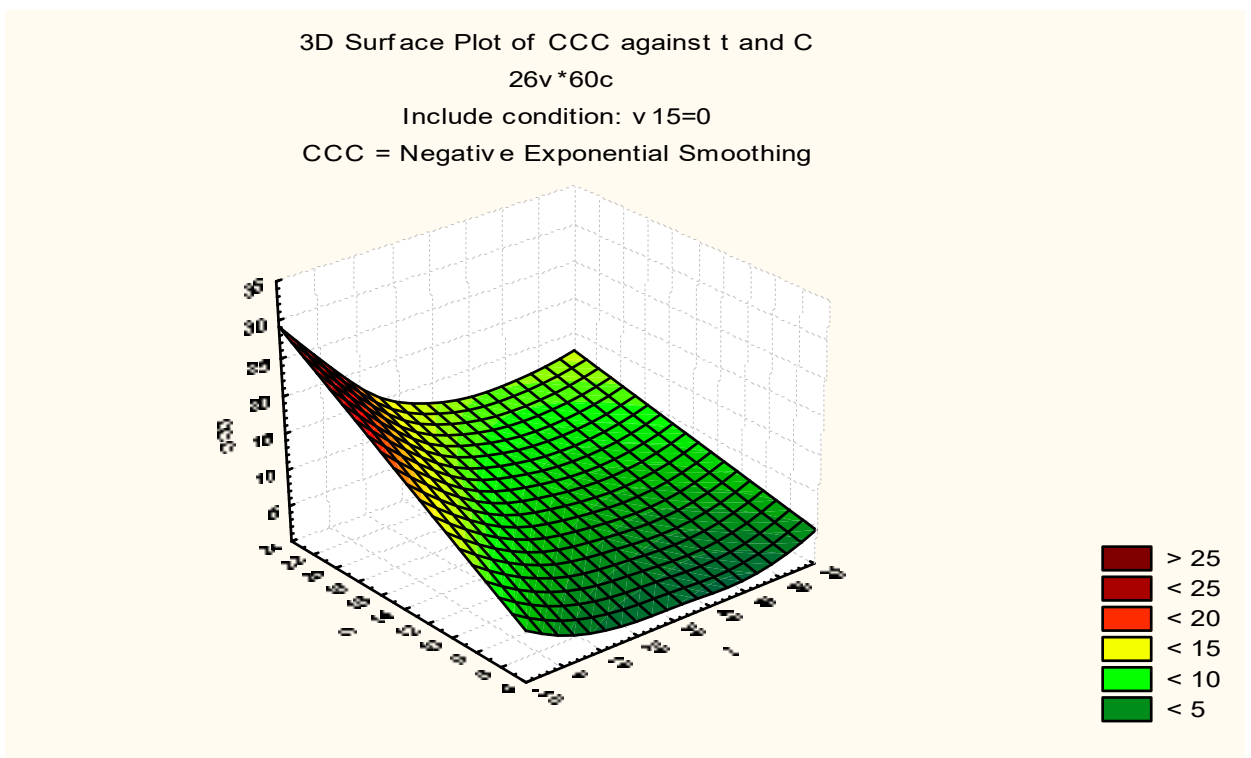


Рис. Г.3 Деструкція ДП у ґрунті в залежностях «концентрація (с) – доба (t) – ефект (ccc)» (без додавання біопрепарату)

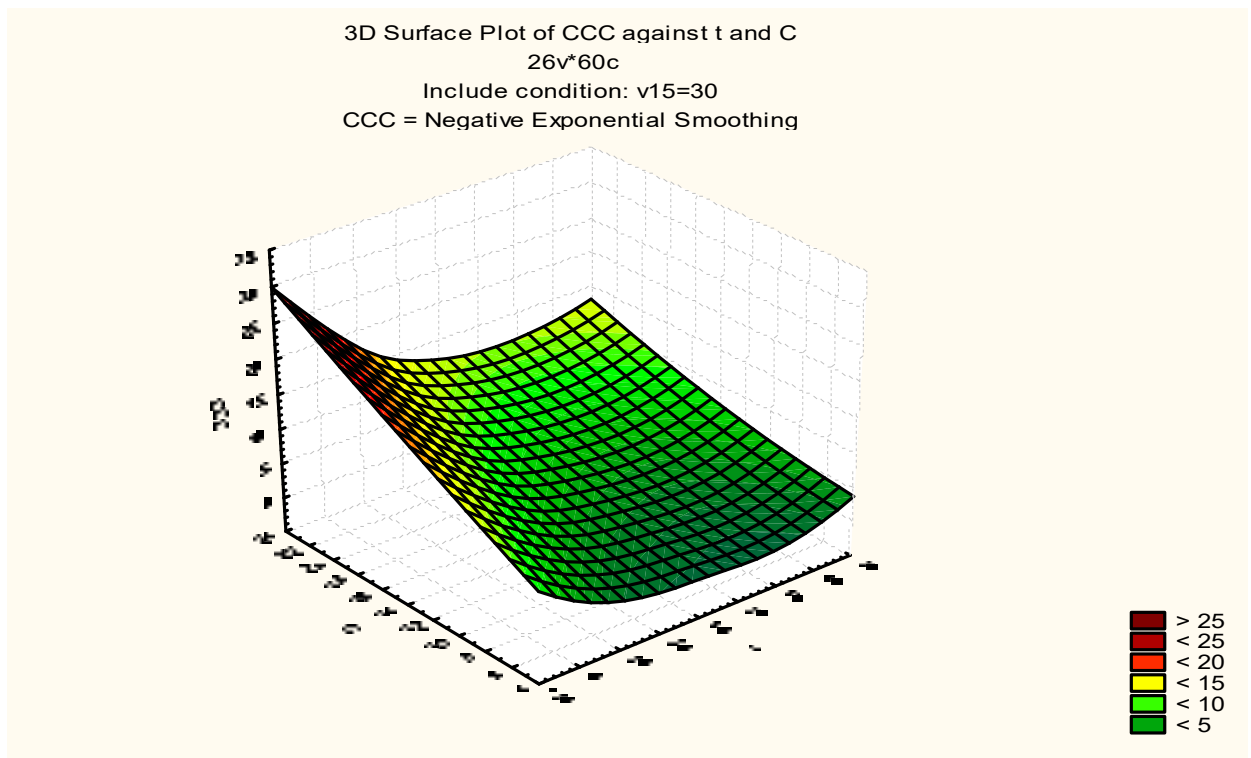


Рис. Г.4 Деструкція ДП у ґрунті в залежностях «концентрація (с) – доба (t) – ефект (ccc)» (біопрепарат 10 г/кг)

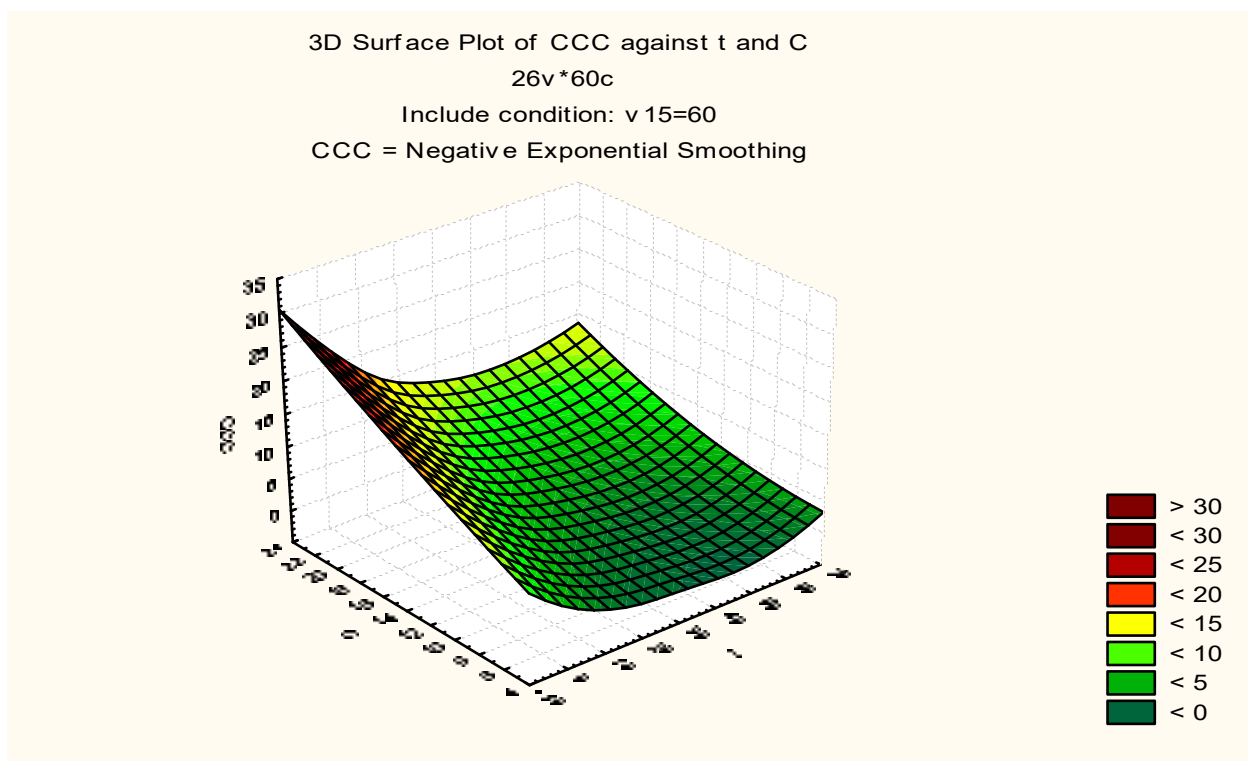


Рис. Г.4 Деструкція ДП у ґрунті в залежностях «концентрація (с) – доба (t) – ефект (ccc)» (біопрепарат 20 г/кг)

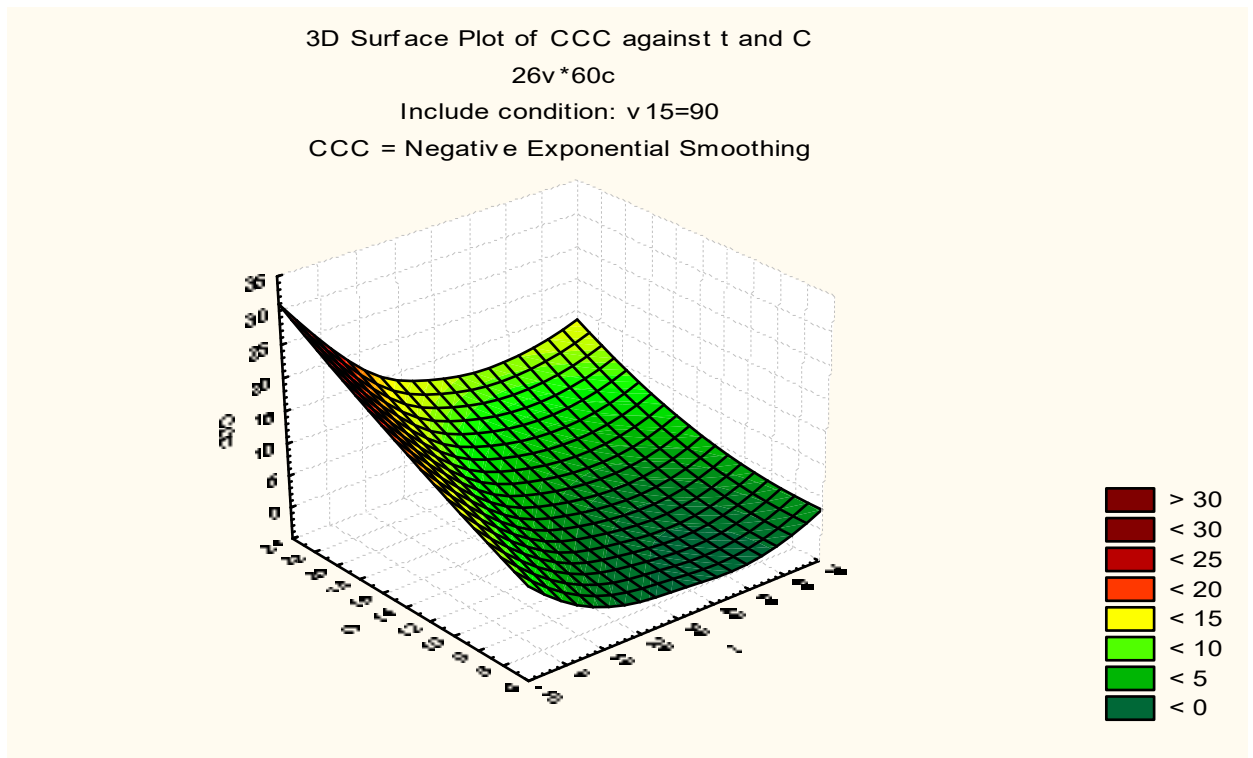


Рис. Г.4 Деструкція ДП у ґрунті в залежностях «концентрація (с) – доба (t) – ефект (ccc)» (біопрепарат 30 г/кг)