

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему: Оценка химического воздействия на почву промышленными
предприятиями г. Тольятти

Студент

А.Е. Пищелина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.т.н., доцент, О.С. Авдякова

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

Тольятти 2021

Оглавление

Введение	3
Глава 1 Литературный обзор по проблемам загрязнения почв	8
1.1 Нормативные требования по уровню загрязнения почв	8
1.2 Обоснование возможных загрязняющих компонентов почв на территориях фосфорных производств	9
1.3 Неблагоприятные последствия воздействия загрязняющих компонентов	12
1.4 Влияние кислотности почв на их состав и биологические процессы в почве	16
1.5 Подходы к оценке неблагоприятного воздействия загрязненных территорий	20
1.6 Методы восстановления загрязненных территорий	26
1.6.1 Химические методы восстановления	26
1.6.2 Биологические методы восстановления почв	35
Глава 2 Экспериментальные исследования по загрязнению почвы на территории ОАО «Фосфор»	46
2.1 Метод отбора почв	46
2.2 Методы анализа состава почв	47
2.3 Результаты исследования почв площадки ОАО «Фосфор»	58
2.4 Обсуждение результатов	62
Глава 3 Предложения по рекультивации загрязненных свинцом территорий	69
Заключение	74
Список используемой литературы и используемых источников	76

Введение

Актуальность настоящего исследования

Оценка состояния почвы и приобретает в последнее время все более острый социально-экономический характер, что обусловлено усилением значения антропогенных факторов.

Загрязнение почвы промышленными предприятиями города является актуальной темой. Воздух, вода и почва загрязняются повсеместно, но почва несет наибольшее бремя загрязнения окружающей среды, так как более других сред аккумулирует в себе вредные вещества. Существует настоятельная необходимость в контроле загрязнения почвы промышленных предприятий.

На территории городского округа Тольятти наиболее неблагополучной территорией является площадка в Северном промышленном узле, занимаемая ОАО «Фосфор», поэтому в данной работе рассматривается именно это предприятие.

Предприятие было основано в 1958 году как Куйбышевский химический завод, затем ПО «Куйбышевфосфор», для переработки фосфорной руды в элементарный фосфор и его производные. Предприятие было единственным, производящим фосфор, и самым крупным заводом в СССР по выпуску производных фосфора: фосфорной кислоты, пентасернистого фосфора, синтетических моющих средств, фосфатных удобрений, фосфатирующих препаратов. Продукция завода поставлялась в десятки стран.

Переименовано в ОАО «Фосфор» и приватизировано предприятие было почти сразу после распада СССР. Единственный в России завод по производству ортофосфорной кислоты и жёлтого фосфора, вскоре стал убыточным, по причине потери поставщика фосфорной руды с территории Казахстана. В 2003 прекратилась всякая производственная деятельность на мощностях завода. За долги части предприятия были переданы мелким

предприятиям, а часть до сих пор является хранилищем для вредных отходов бывшего производства, представляющих серьезную опасность для окружающей среды.

В настоящее время производственная площадка бывшего завода ПО«КуйбышевФосфор» находится в ведении управляющей компании, чья деятельность связана с продажей и предоставлением в аренду производственных площадок, энергоресурсов, офисов бывшего предприятия. Между территория бывшего завода полностью не исследована на содержание в почве токсичных веществ, в том числе I-III класса опасности, что ставит под сомнение безопасность использования данной территории. Многолетнее зафосфачивание почвенного покрова способствовало помимо прочего аккумуляции в почве тяжелых металлов, губительных в высоких концентрациях для растительного покрова и окружающей среды.

Актуальность темы состоит в необходимости определения уровня загрязнения в связи с высокой антропогенной нагрузкой на территории бывшего завода и отсутствии решений по улучшению состояния почвы и возможной ремедиации.

Объект исследования: территория бывшего завода ОАО «Фосфор».

Предмет исследования: почвенный покров территории бывшего завода ОАО «Фосфор».

Цель исследования: оценка химического воздействия на почву фосфорного производства после многолетней консервации.

Гипотеза исследования состоит в том, что предположительно основным источником загрязнения почвы на выбранной территории являлась многолетняя активная деятельность предприятия до 2003 года и дальнейшее неконтролируемое содержание территории. С учетом профиля предприятия, на котором перерабатывали фосфориты с получением фосфора, фосфорной кислоты, сложных удобрений и других соединений на основе фосфора, с большой вероятностью происходило зафосфачивание почв на всей площадке ОАО «Фосфор».

Кроме того, возможно загрязнение почв другими компонентами, содержащими в фосфатном сырье и сложных удобрениях, в частности тяжелыми металлами и нитратами. Тем более, что зафосфачивание почв способствует аккумуляции в почве тяжелых металлов, губительных в высоких концентрациях для растительного покрова и окружающей среды.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать уровень загрязнения почвы на территории ОАО «Фосфор»,
- оценить экологическое состояние почвенного покрова,
- разработать меры снижения негативного воздействия для возможности последующего использования территории.

Теоретико-методологическую основу исследования составили: нормативная документация по определению массовой доли загрязняющих веществ в почве, нормативная документация по охране природы, патенты, отечественные и иностранные научные статьи.

Базовыми для настоящего исследования явились также: результаты исследования состояния почв на территориях предприятий по производству фосфорсодержащих продуктов.

Методы исследования:

в рамках написания данной магистерской диссертации были проведены исследования методами спектрофотометрии, потенциометрического анализа, атомно-абсорбционной спектрометрии и инверсионной-вольтамперометрии. Во время выполнения работы были использованы аттестованные методики, в том числе: ГОСТ, РД, ПНД Ф.

Опытно-экспериментальная база исследования:

- лаборатории кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение»;
- лаборатория ООО «Лабораторный Центр «БТиОС».

Научная новизна исследования заключается в выборе подхода к оценке воздействия деятельности фосфорного производства на загрязнение почв.

Теоретическая значимость исследования заключается в доказательстве высокого уровня загрязнения почвенного покрова на территории ОАО «Фосфор» рядом компонентов.

Практическая значимость исследования:

результаты осуществленной работы позволяют дать объективную оценку загрязнения почвенной среды промышленными предприятиями, оценить масштаб антропогенной нагрузки выбранной территории и предложить методы для последующей ремедиации загрязненной почвы.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались:

- проведением исследований с применением методов, адекватных объекту исследования;
- применением аттестованных действующих методик по измерению и отбору проб;
- использованием поверенного лабораторного оборудования.

Личное участие автора состоит в

- анализе литературных данных по составу сырья и продукции производства, по проведенным ранее исследованиям почвы на данной территории;
- проведении исследований проб почв по выбранным показателям;
- патентном поиске и изучении научных статей по технологиям очистки почвы от химических загрязнений;
- описании и систематизации существующих методов восстановления почв.
- описании и подведении итогов результатов исследования.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования. Его результаты выносились на Всероссийской студенческой

научно-практической междисциплинарной конференции «Молодежь. Наука. Общество» направление «Химия, рациональное природопользование и биотехнологии», январь 2021.

На защиту выносятся:

– результаты исследований почвы территории бывшего завода ОАО «Фосфор» на содержание в ней загрязняющих веществ, в том числе тяжелых металлов,

– оценка состояния почвенного покрова выбранной территории,

– предложения по рекультивации почвенного покрова территории бывшего завода ОАО «Фосфор».

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, содержит 13 таблиц, 10 рисунков, список использованной литературы представлен 57 источниками. Основной текст работы изложен на 82 страницах.

Глава 1 Литературный обзор по проблемам загрязнения почв

1.1 Нормативные требования по уровню загрязнения почв

Основной норматив, с помощью которого проводится оценка уровня загрязнения почв веществами химического происхождения – предельно допустимая концентрация (далее ПДК) этого вещества в почве. Сравнение с ПДК исследуемых характеристик почвы проводится в соответствии с СанПиН 1.2.3685-21. Согласно санитарным правилам [34], основными показателями, контролируруемыми на территории промышленных зон являются: тяжелые металлы, нитратный азот, аммонийный азот, хлориды, водородный показатель, мышьяк, нефтепродукты и др., показатели приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные химические показатели оценки санитарного состояния почв территорий промышленной зоны

№ пп	Наименование показателя	Транспортные магистрали	Промышленная зона
1	Аммонийный азот, мг/кг	–	±
2	Нитратный азот, мг/кг	–	±
3	Хлориды, мг/кг	–	±
4	рН	±	±
5	Пестициды (остаточные количества), мг/кг	–	±
6	Тяжелые металлы, мг/кг	+	+
7	Нефть и нефтепродукты, мг/кг	+	+
8	Фенолы летучие, мг/кг	±	+
9	Сернистые соединения, мг/кг	+	+
10	Детергенты, мг/кг	–	+
11	Канцерогенные вещества, мг/кг	+	+
12	Мышьяк, мг/кг	+	+
13	Полихлорированные бифенилы, м кг/кг	+	±
14	Цианиды, мг/кг	+	+
15	Радиоактивные вещества, Ки/г	+	+

Критериями оценки загрязненности почв являются ПДК и ОДК. В случае отсутствия установленных гигиенических нормативов сравнение содержания загрязняющих веществ проводится в соответствии с фоновым уровнем [19].

В зависимости от класса опасности в соответствии с ГОСТ 17.4.1.02-83 [6] подразделяются следующие вещества (таблица 2).

Таблица 2 – Отнесение химических веществ, попадающих в почву из выбросов, сбросов, отходов, к классам опасности

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

1.2 Обоснование возможных загрязняющих компонентов почв на территориях фосфорных производств

В качестве объекта исследования выбрана территория бывшего ОАО «Фосфор», поэтому рассмотрим возможные последствия от деятельности предприятия по производству фосфора и продуктов на его основе, которая прекратилась в 2003 году.

К 1980 году в структуре объединения действовало четыре производства:

- производство желтого фосфора: цехи по производству желтого фосфора 1-ой и 2-ой очереди, по производству литого щебня;
- производство фосфорных солей: цехи по производству фосфорной кислоты; фосфорных солей; синтетических моющих порошков.
- производство удобрений: цехи по производству кормового монокальций фосфата; по производству сложных удобрений; по производству сернокислого алюминия; по производству жидких комплексных удобрений;

- производство фосфорорганических соединений: цехи по производству пластификатов; по производству карбофоса; по производству тринонилфенилфосфата и фталофоса; по производству пентасернистого фосфора [5].

Многотоннажным сырьем для производства фосфора являлся фосфорит Каратау. Отсевы фосфоритов до настоящего времени хранятся на территории полигона захоронения предприятия. В таблице 3 приведен примерный состав фосфоритов Каратау [25].

Таблица 3 – Химический состав образца фосфорита Каратау

Содержание основных компонентов, %								
P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	CO ₂	н.о.	H ₂ O
26,13	45,28	1,84	0,68	0,97	1,93	8,78	8,43	5,96

Результаты энерго-дисперсионного химического анализа показали, что элементный состав исследуемого образца фосфорита Каратау представляется в основном фтором, натрием, магнием, алюминием, кремнием, фосфором, серой, калием, кальцием и железом (таблица 4) [24].

Таблица 4 – Элементный состав фосфорита Каратау

Элементный состав, %									
F	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
2,11	0,32	1,29	0,89	4,49	13,84	0,39	0,55	33,66	0,89

Поскольку основным сырьем для производства фосфора являлись фосфориты Каратау, то есть большая вероятность загрязнения территории площадки представленными в таблице 1 компонентами, а также тяжелыми металлами. Минералого-геохимические исследования различных видов

фосфатного сырья показывают, что в них возможно присутствие свинца, цинка, никеля, молибдена, циркония, редких земель, ртути, кадмия.

Приближенно-количественный спектральный анализ натечного фосфорита показал, например, присутствие следующих элементов: свинца, меди, цинка, ванадия, никеля, титана, марганца, бария, стронция, циркония, молибдена [38].

Для фосфоритов Каратау характерно высокое содержание Zn и Pb [8]. В соответствии с действующими санитарными нормами цинк и свинец относятся к 1 классу опасности, однако допустимое содержание свинца значительно меньше, поэтому содержание в почве именно этого компонента необходимо контролировать в первую очередь.

В фосфоритах Каратау среднее содержание фтора составляет 2,6%. Степень загрязнения почв фтором оценивается по содержанию водорастворимого фтора, которое не должно превышать 10 мг/кг. Вследствие слабой растворимости большинства соединений фтора, наблюдается слабая миграционная способность фтора в почвенном профиле. Как показали исследования [40], даже при высоком содержании общего фтора в почве, содержание водорастворимого фтора ниже ПДК. В этой связи нет необходимости контролировать содержание этого компонента в почве.

Анализ производств, действующих ранее на рассматриваемой площадке, показывает, что основным загрязняющим веществом являлся фосфор и его соединения. Несмотря на то, что содержание фосфора в почве не нормируется, однако повышенное содержание свободной фосфорной кислоты нежелательно, так как она растворяет большое количество металлов, в том числе тяжелых, которые всегда присутствуют в почве, с образованием труднорастворимых фосфатов. Так, в литературе отмечена тенденция к накоплению тяжелых металлов в почвах, богатых фосфатами.

Из исследований состава разного типа фосфатных руд следует, что в них возможно присутствие следующих элементов: F, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sr, V, Cr, Pb, Hg, Co, Cd, U, Th, Y [40].

Действительно, анализ поведения химических элементов в цепи обогащения апатитовых и фосфоритовых руд показывает, что значительная часть из перечисленных химических элементов переходит из руд (часто в более высоких содержаниях) в концентраты, которые, зачастую без дальнейшей переработки используются в сельском хозяйстве [39].

Производство пентасернистого фосфора могло отразиться на накоплении в почве серы, а производство сернокислого алюминия на содержание в почве серы и алюминия. Производство сложных удобрений использовало в качестве сырья азотную кислоту и хлористый калий, поэтому рационально контролировать содержание в почве нитратного азота и калия. Производство фосфорорганических соединений могло отразиться на содержании в почве нефтепродуктов. Присутствие в почве свободной фосфорной кислоты можно установить путем контроля рН почвы.

С эколого-гигиенической точки зрения в результате анализа производственной деятельности, которая ранее осуществлялась на территории ОАО «Фосфор», для контроля содержания в почве выбраны следующие элементы: P, S, K, Al, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Zr, Cr, Ti, Mo, Pb, Кроме того, дополнительно представляет интерес контроль почв на рН, содержание NO_3^- и нефтепродуктов.

1.3 Неблагоприятные последствия воздействия загрязняющих компонентов

Главная опасность нахождения в почвах тяжелых металлов в том, что они не разрушаются, а имеют свойство трансформироваться из одних соединений в другие. Могут быть представлены в составе почвы соединениями оксидов, солей, металлоорганических соединений. Городские и промышленные выбросы, сжигание топлива, жидкие и твердые отходы жизнедеятельности животных и людей, отходы горных работ,

промышленные и сельскохозяйственные химикаты и т. д. способствуют загрязнению тяжелыми металлами [5].

В основном ТМ находят специфические участки поглощения в почве, где удерживаются очень сильно в виде неорганических или органических коллоидов. «Наиболее опасны по степени загрязнения почв тяжёлыми металлами почвы многогумусовые, глинисто-суглинистые с щелочной реакцией среды: темно-серые лесные, черноземы и темно-каштановые — почвы, обладающие высокой аккумулятивной способностью» [15]. Для дерново-подзолистых почв не так характерно накопление тяжелых металлов, но по причине серьезной антропогенной нагрузки и они не успевают «самоочищаться».

Между тяжелыми металлами существует сложная взаимосвязь, так называемые антагонистические и синергетические свойства. Наличие одних тяжелых металлов в почве может влиять на наличие других, например: конкурирующую способность при поглощении растениями имеют кадмий и никель, а так же цинк и медь. Медь может влиять на токсичность цинка. Опасность тяжелых металлов обусловлена их высокой токсичностью, опасностью на здоровье человека в связи процессами повреждения клетки в результате окисления, так называемый окислительный стресс [41]. Наиболее токсичными ТМ являются мышьяк, кадмий, хром, медь, ртуть, свинец, цинк.

Воздействие свинца имеет неврологический характер, вызывает болезни почек, хрупкость костей и приводит к снижению координации рук. Поступление в организм человека неорганического мышьяка, в течении длительного времени, приводит к болезням сердца, кожи, костного мозга, к диабету и онкологическим заболеваниям.

Воздействие высоких концентраций меди вызывает цирроз печени, хроническую анемию, желудочное и кишечное раздражение, повреждение головного мозга и почек. Отравление ртутью приводит к нарушениям в желудочной и центральной нервной системах, влияет на координацию, работу сердца, печени, снижает зрение и осязание. Кадмий способен

вызывать канцерогенное и мутагенное действия на организм человека, соли кадмия вызывают интоксикацию всего организма, заболевания почек и печени, вдыхание кадмия имеет канцерогенное действие [35].

Неорганические остатки в промышленных отходах вызывают серьезные проблемы с их утилизацией. Они содержат металлы, которые имеют высокий потенциал токсичности. Промышленная деятельность также выделяет большое количество фторидов мышьяка и диоксида серы (SO₂). Фториды попадают в атмосферу при производстве суперфосфата, фосфорной кислоты [43].

Пестициды, большую часть которых образуют органические соединения, интенсивно накапливаются в почве, в результате деятельности сельского хозяйства и на производстве. Помимо этого существует обширная группа пестицидов, представленная соединениями Hg, Cu, F, Sn, Zn, V, Mn, As, J, Pb, Al, Fe.

Хотя тяжелые металлы естественным образом присутствуют в почве, геологическая и антропогенная деятельность увеличивает концентрацию этих элементов до количеств, вредных для растений и животных. Некоторые из этих мероприятий включают добычу и выплавку металлов, сжигание ископаемого топлива, использование удобрений и пестицидов в сельском хозяйстве, производство аккумуляторы и другие металлические изделия в промышленности, канализация отстой и утилизация коммунальных отходов.

Тяжелые металлы - это элементы, которые проявляют металлические свойства, такие как пластичность, пластичность, проводимость, стабильность катионов и специфичность лиганда. Они характеризуются относительно высокой плотностью и высоким относительным атомным весом с атомным номером, превышающим 20. Некоторые тяжелые металлы, такие как Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V и Zn, требуются в незначительных количествах организмам. Однако чрезмерное количество этих элементов может стать вредным. Другие тяжелые металлы, такие как Pb, Cd, Hg и As не оказывают

какого-либо положительного воздействия на организмы и, таким образом, рассматриваются как «основные угрозы», поскольку они очень вредны для растений и животных [26].

Металлы существуют либо как отдельные объекты, либо в сочетании с другими компонентами почвы. Эти компоненты могут включать обменные ионы, сорбированные на поверхностях неорганических твердых веществ, не подлежащие обмену ионы и нерастворимые неорганические соединения металлов, такие как карбонаты и фосфаты, растворимые соединения металлов или ионы свободных металлов в почвенном растворе, комплекс металлов из органических материалов и металлы, присоединенные к силикатам полезные ископаемые.

Металлы, связанные с силикатными минералами, представляют собой фоновую концентрацию металлов в почве, и они не вызывают проблем загрязнения / загрязнения по сравнению с металлами, которые существуют как отдельные объекты или присутствуют в высокой концентрации в других 4 компонентах. Свойства почвы по-разному влияют на доступность металла. рН почвы является основным фактором, влияющим на доступность металлов в почве.

Главными источниками загрязнения почвы нефтепродуктами являются выбросы и отходы промышленных предприятий. Нефтепродукты в почве могут находиться в жидком, легкоподвижном состоянии, в сорбированном состоянии между частицами почвы или в поверхностном слое почвы. Закупоривая капилляры почв, нефть нарушает водный обмен и аэрацию почвы, которая вскоре становится гидрофобной. Под влиянием нефтяного загрязнения почва теряет водоподъемную способность и резко снижается влагоемкость. Легкие токсичные фракции нефти наносят вред растениям и микроорганизмам. Загрязнение почвы приводит к необратимой потере её плодородия, трансформации почвенных экосистем, изменению биологических, морфологических и химических свойств. Нефтепродукты в почве нарушают кислотно-основной баланс, что приводит к повышению рН.

Вещества, плотность которых меньше плотности воды, (нефть, НП, некоторые ароматические соединения), при затруднении движения в вертикальном направлении формируют плавающий слой на поверхности водного зеркала и поверхности зоны, насыщенной водой. Загрязнения соединениями, плотность которых больше плотности воды, (хлорорганические соединения, полиароматические углеводороды) стремятся вниз через водоносный слой и скапливаются под водной фазой или над плохо проницаемыми почвенными слоями, формируя погружной слой загрязнения. При вертикальном проникновении данных углеводородов возможно загрязнение глубинных горизонтов подпочв и грунтовых вод.

В результате накопления в почве избыточных содержаний нитратов, сульфатов и хлоридов происходит засоление почвы. Избыточное наличие солей в почве ведет к нарушению процессов обмена, нарушает питание растений водой. При засолении почвенного покрова, по причине техногенных факторов, происходит невозможность произрастания растений, происходит полная гибель растительного покрова, если содержание солей становится токсичным. Хлориды являются наиболее подвижными мигрантами, могут распространяться на большую глубину от источника загрязнения [33].

1.4 Влияние кислотности почв на состав и биологические процессы в почве

Водородный показатель почвы важен для химического состава и плодородия почв, кроме того признание почвенных функций за пределами питания растений и роли почвы как среды роста растений требует изучения почвы и ее свойств в свете более широких экосистемных функций с помощью междисциплинарного подхода. Это позволяет ученым просматривать процессы от ландшафта до регионального и глобального уровней. Одним из процессов, который обозначает междисциплинарный

подход к почвоведению, является биогеохимия почвы, которая изучает биогеохимические процессы.

Экосистемные функции почвы, в некоторой степени, тесно связаны с биогеохимические процессы в почве, которые являются связующим звеном между биологическими, химическими и геологическими процессами (почва является важнейшим элементом систем жизнеобеспечения, поскольку она поставляет несколько экосистемных товаров и услуг, таких как хранение углерода, регулирование воды, плодородие почвы и производство продуктов питания, которые оказывают влияние на благосостояние человека.

В естественной среде рН почвы оказывает огромное влияние на биогеохимические процессы в почве. Поэтому рН почвы описывается как «основная переменная почвы», которая влияет на множество биологических, химических и физических свойств почвы и процессов, которые влияют на рост растений и урожай биомассы. Например, рН почвы контролируется выщелачиванием основных катионов, таких как Ca, Mg, K и Na, далеко за пределами их выделения из выветрившихся минералов, оставляя ионы H^+ и Al^{3+} доминирующим обменным катионам; растворение CO_2 в почвенной воде с образованием углекислоты, которая диссоциирует и выделяет ионы H^+ ; гуминовые остатки от гумификации органического вещества почвы, которое производит карбоксильные и фенольные группы высокой плотности, которые диссоциируют с выделением ионов H^+ ; нитрификация NH_4^+ до NO_3^- приводит к образованию ионов H^+ ; удаление N в растительных и животных продуктах; и данные от кислотных дождей и поглощения N растениями [37].

С другой стороны, рН контролирует биологию почвы, а также биологические процессы. Следовательно, существует двунаправленная связь между рН почвы и биогеохимическими процессами в наземных экосистемах, особенно в почве. В этом смысле рН почвы влияет на многие биогеохимические процессы, тогда как некоторые биогеохимические процессы, в свою очередь, в некоторой степени влияют на рН почвы. В течение многих десятилетий интенсивные исследования показали, что рН

почвы влияет на многие биогеохимические процессы. Последние достижения в области исследований сделали интригующие открытия о важной роли рН почвы во многих почвенных процессах. Важное свойство почвы контролирует взаимодействие ксенобиотиков в трех фазах почвы, а также их перемещение и трансформацию. Следовательно, рН почвы определяет судьбу веществ в почвенной среде. Это имеет значение для рециркуляции питательных веществ и доступность для растениеводства, распределение вредных веществ в окружающей среде и их удаление или перемещение.

Функциональная роль рН почвы в биогеохимии почвы используется для восстановления загрязненных почв и контроля перемещения и преобразования загрязняющих веществ в окружающую среду. К сожалению, во многих исследованиях рН почвы часто измеряют как норму без тщательного рассмотрения ее роли в почве.

рН почвы контролирует растворимость, подвижность и биодоступность микроэлементов, которые определяют их перемещение в растениях (во многом зависит от распределения элементов между твердой и жидкой фазами почвы в результате реакций осаждения-растворения в результате зависимых от рН зарядов в минеральных и органических фракциях почвы. Например, отрицательные заряды преобладают при высоком рН, тогда как положительные заряды преобладают при низких значениях рН. Кроме того, количество растворенного органического углерода, которое также влияет на наличие микроэлементов, контролируется рН почвы.

При низком рН микроэлементы обычно растворимы из-за высокой десорбции и низкой адсорбции. При промежуточном рН тенденция адсорбции микроэлементов увеличивается от почти полной адсорбции до почти полной адсорбции в узком диапазоне рН, называемом краем рН-адсорбции. и далее элементы полностью адсорбируются, при рН 5,3 адсорбция Cd, Cu и Zn на Композиция диаманта, состоящая из Al-, Fe- и Si-оксидов, составила 60, 62 и 53% соответственно. Напротив, 50% Cd и Zn сорбируются гуминовыми кислотами при рН 4,8–4,9.

Исследования установили, что при повышении рН почвы растворимость большинства микроэлементов элементы будут уменьшаться, что приводит к низким концентрациям в почвенном растворе. Любое увеличение или уменьшение рН почвы оказывает различное влияние на растворимость металлов. Растворимость двухвалентных металлов уменьшается в сто раз, в то время как трехвалентные испытывают уменьшение до тысячи раз.

Помимо адсорбции, концентрации микроэлементов при высоком рН почвы могут быть также вызваны осаждением карбонатами, хлоридами, гидроксидами, фосфатами и сульфатами. Апатит и известь, применяемые к почвам, оказывали наибольшее влияние на рН и одновременно уменьшали концентрации доступных, выщелачиваемых и биодоступных Cu и Cd. Органическое вещество почвы существует в различных фракциях, начиная от простых молекул, таких как аминокислоты, мономерные сахара и т. Д., До полимерных молекул, таких как целлюлоза, белок, лигнин и т. Д. Растворенный органический углерод определяется как размер органического углерода, который проходит через фильтр диаметром 0,45 мм. РН почвы увеличивает растворимость органического вещества в почве за счет увеличения диссоциации кислотных функциональных групп и уменьшает связи между органическими компонентами и глинами (нас, содержание растворенное органическое вещество увеличивается с ростом рН почвы и, следовательно, минерализуемых С и N, это объясняет сильное влияние щелочных условий рН почвы на выщелачивание растворенного органического углерода и растворенного органического азота, наблюдаемое во многих почвах, содержащих значительные количества органического вещества [47].

Практика утилизации, случайные разливы, утечки и местное воздушное осаждение, имевшие место в прошлом, во многих случаях приводят к локальному загрязнению почвы. Особенно в ситуациях, когда люди живут в

таких местах или поблизости от них, это вызывает беспокойство по поводу возможных неблагоприятных последствий для здоровья человека.

1.5 Подходы к оценке неблагоприятного воздействия загрязненных территорий

Поэтапный подход к оценке опасности загрязненной почвы, разработан Целевой группой Европейского центра экологии и токсикологии химической промышленности (ЕСЕТОС). На ранней стадии процесса оценки оценивается потенциальное воздействие на человека. Для этой цели может быть применена модель воздействия человека на загрязнители почвы (HESP). Модель рассчитывает общее воздействие на взрослых и детей в результате загрязнения, присутствующего в почве, по 10 различным путям воздействия. Расчетное воздействие может использоваться для указания возможных путей существенного воздействия и для проведения предварительной оценки опасности. Модель также может прогнозировать концентрации загрязняющих веществ в почве, которые не превышают допустимые максимальные уровни воздействия на человека как в стандартизированных, так и в конкретных местах. Ступенчатый подход является экономически эффективным и обеспечивает объективную основу для принятия решений и определения приоритетов.

С 1970-х годов все большую озабоченность вызывает возможное воздействие загрязненной почвы на здоровье человека и окружающую среду. Принятие решения о мерах по исправлению положения затруднены отсутствием объективных и систематических методов для определения степени любой опасности, создаваемой в данной ситуации. В ответ Целевая группа Европейского центра экологии и токсикологии химической промышленности (ЕСЕТОС) разработала практическую систему для оценки опасности химических загрязнителей в почве.

В прошлом большое внимание уделялось токсикологическому воздействию химических веществ. Результаты токсикологических испытаний позволяют установить так называемые максимально допустимые уровни воздействия (MTEL) с использованием соответствующих факторов

неопределенности или факторов безопасности. Воздействие на человека химических загрязнителей в почве сильно зависит от использования земли, например, городской, сельскохозяйственной, рекреационной или промышленной.

Загрязнение, вызванное локализованными источниками, часто характеризуется длительным присутствием химических загрязнителей, так что разумным приближением является установление равновесия между различными средами окружающей среды в пределах загрязненной зоны. Это предположение является важной основой для моделей расчета экспозиции.

Оценка опасности в контексте данного документа определяется как «оценка неблагоприятных воздействий, которые могут возникнуть в результате токсичности веществ и воздействия на конкретную площадку, когда они присутствуют в почве». Из-за зависимости опасности химических веществ в почве от конкретных характеристик площадки может быть дан только общий подход к оценке опасности, а не конкретная процедура.

Знание внутренних токсикологических свойств химического вещества и условий воздействия являются основными требованиями для оценки опасности. Все желательные данные, однако, доступны редко, и часто приходится делать оценки или теоретические предположения. Степень реализма в этих оценках определяет надежность окончательной оценки опасности; это требует экспертного суждения.

Оценка воздействия может быть определена как «процесс измерения или оценки интенсивности, частоты и продолжительности воздействия опасного агента». Важно определить каждый путь, по которому человек подвергается воздействию химического вещества, присутствующего в почве.

Первым шагом в оценке воздействия является характеристика источника загрязнения. Помимо информации о концентрации и распределении загрязнителя, такая характеристика источника может включать оценку климатологических факторов, информацию о местной окружающей среде, ее использование человеком (например, сохранение

природы, жилой, сельскохозяйственной или промышленной зоны) и потенциал деградации органических загрязнителей. Эта информация важна для выбора соответствующих путей воздействия и продолжительности воздействия.

Следующий шаг включает в себя оценку относительного вклада каждого маршрута воздействия в общее воздействие и количественную оценку воздействия по каждому маршруту. В результате EELS оцениваются или определяются экспериментально.

Наконец, требуется оценка продолжительности воздействия и характера воздействия. Помимо воздействия, вызванного загрязненной почвой, возможно люди должны подвергаться воздействию одного и того же загрязнителя через воздух, пищу и питьевую воду (фоновые уровни). Хотя фоновые воздействия могут быть относительно низкими, их следует принимать во внимание [50].

Большое количество химических веществ ежегодно применяется на сельскохозяйственных почвах в качестве удобрений и пестицидов. Такое применение может привести к увеличению содержания тяжелых металлов, в частности Cd, Pb и As. Исследования изменчивости концентраций Cd, Pb и As в почвах, возделываемых пшеницей показали, что концентрации этих металлов были увеличены в культивированных почвах благодаря внесению удобрений. Хотя статистический анализ показывает, что эти тяжелые металлы значительно увеличились (значение $P < 0,05$), концентрации свинца и мышьяка значительно возросли по сравнению с концентрацией Cd. Это может быть связано с перерасходом удобрений, а также с использованием пестицидов, которые используются для уничтожения вредителей растений, трав и крыс.

Удаление отходов муниципальных и промышленных отходов, выбросы автомобилей, добыча полезных ископаемых и применение удобрений и пестицидов для сельского хозяйства способствуют постоянному накоплению тяжелых металлов в почвах. Фоновая концентрация тяжелых металлов в

почве зависит от геологических характеристик почв. Тем не менее, нормы сельскохозяйственного производства обычно вызывают накопление этих элементов.

Тяжелые металлы могут также накапливаться в почве из-за внесения жидкого и почвенного навоза (или их производных, компоста или ила) или неорганических удобрений. Эти методы являются основными источниками тяжелых металлов. Долгосрочное одновременное внесение удобрений и навоза в коммерческом хозяйстве показало более высокое накопление металлов в почве и растениях, чем в кооперативном хозяйстве. Долгосрочное использование чрезмерного количества химических удобрений и органических удобрений в огороде и в тепличных полях способствует накоплению тяжелых металлов в почвах. Присутствие кадмиевых удобрений в высоких концентрациях вызывает наибольшую обеспокоенность в связи с токсичностью этого металла и его способности накапливаться в почвах и биоаккумулироваться у растений и животных.

Кадмий заносится в почву из воздуха (около 3 г/га в год) либо с фосфорсодержащими удобрениями (35...260 г/т). В некоторых случаях источником загрязнения могут быть предприятия, связанные с переработкой кадмия. В кислых почвах со значением $pH < 6$ ионы кадмия весьма подвижны и накопления металла не наблюдается. При значениях $pH > 6$ кадмий отлагается вместе с гидроксидами железа, марганца и алюминия, при этом происходит потеря протонов группами ОН. Такой процесс при понижении pH становится обратимым, и кадмий, а также другие ТМ, могут необратимо медленно диффундировать в кристаллическую решетку оксидов и глини.

Соединения кадмия с гуминовыми кислотами значительно менее устойчивы, чем аналогичные соединения свинца. Соответственно накопление кадмия в гумусе протекает в значительно меньшей степени, чем накопление свинца.

Кадмий склонен к активному биоконцентрированию, что приводит в довольно короткое время к его накоплению в избыточных биодоступных

концентрациях. Поэтому кадмий, по сравнению с другими ТМ, является наиболее сильным токсикантом почв ($Cd > Ni > Cu > Zn$). Известь и суперфосфатное удобрение содержат не только основные элементы, необходимые для питания и роста растений, но и следовые примеси металлов, такие как Cd. Эти металлы могут накапливаться в почве, поглощаться растениями и передаваться в пищевой цепи животным и людям.

Применение удобрений может влиять на видообразование и комплексообразование Cd, которые влияют на перемещение корней растений, а также на поглощение Cd. Интенсивное применение удобрений и кислотное атмосферное осаждение в сочетании с недостаточной известкованностью могут также привести к снижению рН и, таким образом, увеличению доступности тяжелых металлов, усугубляя проблему ухудшения качества продуктов питания, выщелачивания металлов и воздействия на почвенные организмы. Кроме того, использование кормовых культур, выращиваемых на почве с повышенной концентрацией кадмия, может привести к высоким уровням кадмия в говядине и птице (особенно в печени и почках). Пшеница накапливает больше Cd, чем другие обычно выращиваемые злаки.

Применение удобрений в этой области с превышением потребности земли, может привести к высокой концентрации тяжелого металла в почве. Загрязнение почвы тяжелыми металлами в результате применения фосфатных удобрений вызывает беспокойство в некоторых странах. Например, азотные удобрения могут повышать концентрацию Cd в растениях, даже если они не содержат значительных уровней Cd. Кроме того, внесение фосфорных удобрений в сельскохозяйственных угодьях может привести к увеличению уровня почв Cd, As, Cr и Pb и значительному снижению рН почвы, что вызывает десорбцию тяжелых металлов из почвенного матрикса. Атмосферные осадения, навоз и шламы являются наиболее важными источниками свинца в сельскохозяйственных почвах [56].

Хром – один из биогенных элементов, который постоянно находится в тканях растений и животных. В зависимости от количества содержания элемента в почве может проявлять себя как стимулятор производительности урожая, так и угнетать её при более высоких концентрациях или даже проявлять токсичность. В почве более распространено содержание Cr трехвалентного, который мало растворим в кислой среде. В щелочной среде трехвалентный хром способен окисляться до шестивалентного хрома, образуя растворимые хроматы.

Токсичность хрома для растений определяется его валентностью, которая характеризует его доступность растениям и подвижность в почве. Шестивалентный хром – анион хромовой кислоты, практически не поглощается преимущественно отрицательно заряженными почвенными коллоидами. Трехвалентный хром, являющийся катионом, хорошо поглощается почвой, по причине чего обладает малой токсичностью. Поэтому предельно допустимая концентрация (ПДК) трехвалентного хрома в почве равна 100 мг/кг, тогда как ПДК шестивалентного хрома – 0,05 мг/ кг. ПДК подвижных форм трехвалентного хрома составляет 6 мг/кг. Однако, как показывают результаты исследований, при содержании кадмия около ПДК, растения слабо накапливают этот элемент сверх допустимых нормативов.

Основные источники, способствующие загрязнению почвы хромом – выбросы металлургических предприятий, коммунальные стоки, осадки сточных вод кожевенных заводов, сжигание топлива и отходы гальванических производств, а также отвалы шлаков при производстве феррохрома, хромовых сталей, некоторые фосфорные удобрения содержат хрома порядка 100 мг/кг.

Хром в почвах образует соединения с органическим веществом, которое стимулирует восстановление Cr⁺⁶ до Cr⁺³. Мигрирует он в коллоидной форме и в составе механических взвесей. Как правило, для хрома характерно отсутствие биогенной аккумуляции в гумусовом горизонте и равномерное распределение по профилю [21].

Согласно ГОСТ 17.4.1.02-83, по которому выделено три класса опасности тяжелых металлов, хром относится в этой группе к умеренно опасным ТМ. Им соответствует высокая, умеренная и малоопасная степень опасности. Хром является тяжёлым металлом с высоким содержанием токсических соединений. Такое загрязнение почвы характеризует регион как неблагоприятный. Биосфера, загрязнённая техногенными формами, может измениться в скором времени [3].

1.6 Методы восстановления загрязнённых территорий

Существует множество способов восстановления почвы от имеющегося загрязнения и обезвреживания тяжелых металлов, которые можно объединить в следующие группы: механические, химические и агротехнические.

Механические методы обезвреживания ТМ включают в себя:

- удаление верхнего, наиболее загрязнённого слоя грунта и его захоронение.
- перемешивание верхнего загрязнённого слоя с незагрязнённым грунтом [4].

1.6.1 Химические методы восстановления почв

Химические методы инактивации ТМ базируются на переводе данных элементов в малоподвижные соединения. Чаще всего в свойстве мелиоранта применяется известь. При возрастании рН почвы ТМ выпадают из почвенного раствора в осадок в виде гидроксидов, карбонатов, фосфатов, снижается подвижность ТМ. Ценным мелиорантом в загрязнённых ТМ почвах считается органомкарбонатный сапропель. Высокое содержание органического вещества, глинистых минералов и извести дает возможность перевести тяжелые металлы в недоступные для растений формы. Также часто имеет место применение цеолитов, силикатов, ионообменных смол, растворимых солей ортофосфорной кислоты.

Помимо основных перечисленных методов с недавнего времени для восстановления почв от тяжелых металлов на практике используется

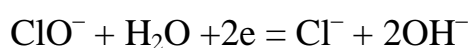
электромелиорационный метод, который основан на осаждении металла из раствора на аноде или катоде.

Металло-ионное выщелачивание или электрокинетическое восстановление является эффективным для удаления абсорбированных ионов свинца из загрязненной почвы.

Совсем недавно разработали улучшенный метод – электрокинетическая ремедиация с непрерывной промывкой вблизи катода. Этот процесс более эффективно удаляет свинец из богатой карбонатами почвы. Процесс промывки и выщелачивания почвы совмещает технологию гравитационного разделения (промывка почвы) с выщелачиванием определенных фракций почвы. При выщелачивании из хлоридного раствора наблюдается совместное выщелачивание как металлического свинца, так и других распространенных соединений свинца (например, оксида свинца, сульфата свинца и карбоната свинца). При скорости перемешивания менее 800 об / мин кинетика свинца выщелачивание контролировалось диффузией. Увеличение скорости перемешивания увеличивало скорость выщелачивания. Однако, когда скорость перемешивания была выше 800 об / мин, скорость перемешивания переставала влиять на скорость выщелачивания.

Скорость выщелачивания свинца увеличивается с повышением температуры. Кинетика выщелачивания свинца контролировалась химической реакцией при высоких скоростях перемешивания.

Результаты испытаний показали, что низкий уровень pH способствует лучшему извлечению и увеличивает скорость реакции. Причина в окислении свинца по гипохлориту, которое более благоприятно в кислой среде:



Более низкая концентрация хлоридов способствует лучшему осаждению свинца из-за лучшего образования стабильных комплексов хлорида свинца [46].

Сильные кислоты и хелатирующие агенты, такие как соляная, азотная, серная кислота и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) доказали свою эффективность для очистки почвы от ТМ. Однако сильные кислоты в высоких концентрациях смертельны для почвенной микрофлоры и разрушает эффективность удаления ионы металлов со значениями иногда ниже 45%. Эффективная промывка почвы дает комплексный щелочной раствор, который содержит ионы металлов, которые удаляются из раствора фильтрата. Вторичная очистка по типу нанофильтрации и электрохимическая обработка для удаления выщелоченного ионов металла из полученного раствора включает методы электрокоагуляция / флотация.

Электрохимическая обработка достаточно эффективна и рентабельна, а также может использоваться для извлечения металлов из загрязненных почв путем электролитического восстановления и электроосаждение. Один из способов электрохимической очистки включает использование уксусной кислоты в сочетании с разными концентрациями хлорида калия. Для максимального удаления свинца из фильтрата, разного применялись комбинации электродов на моющие растворы.

Биполярный электрод Al-Al и Al-Fe комбинации показали наибольшую эффективность удаления Pb из раствора со значениями более 90%. Хотя уксусная кислота менее эффективна при удалении Pb из загрязненной почвы, введение хлорида калия повысила эффективность удаления Pb, и этот моющий раствор может быть альтернативой более сильной кислоте и хелатным агентам. Комбинация 5% раствора уксусной кислоты и промывка 5% хлоридом калия представляет меньший риск для почвенная экосистемы и окружающей среды в совокупности [45].

Тяжелые металлы не поддаются биологическому разложению и могут оставаться почти неограниченно в почвенной среде. Однако их доступность для биоты может значительно измениться в зависимости от их химического состава в почве. Защита и восстановление почвенной экосистемы, требуют характеристики и рекультивации почв, загрязненных тяжелыми металлами.

Методы восстановления включают: выемку грунта или промывку / выщелачивание / промывку химическими реагентами, метод иммобилизации / стабилизации для уменьшения растворимости тяжелых металлов при добавлении нетоксичных веществ в почвы, покрытие загрязненной поверхности почвы чистыми почвами, метод разбавления (перемешивание загрязненной почвы с поверхностными и подпочвенными чистыми почвами фиторемедиация такими растениями, как древесные деревья.

Мытье почвы особенно часто используется поскольку этот метод полностью удаляет загрязняющие вещества, поэтому обеспечивает быструю очистку загрязненного участка

Поскольку тяжелые металлы плохо растворимы и встречаются преимущественно в сорбированном состоянии.

Образцы почвы были высушены на воздухе, измельчены и засыпаны смесью Ni, Cu, Zn, Cd и Pb с использованием водных растворов их нитратов.

Удаление тяжелых металлов из почвы путем хелатирования органических кислот.

Результаты серии испытаний показали, что хелатные растворы удалены Ni, Cu, Zn, Cd и Pb одновременно.

Исследование показало, что в зависимости от природы хелантов, эффективность промывки варьировалась в ряду ЭДТА > лимонная кислота > винная кислота с металлом, выходы экстракции обычно следуют последовательности Cu > Ni > Zn > Cd > Pb. Последовательные экстракции для оценки перераспределения форм тяжелых металлов в почве после промывки показали, что кажущаяся подвижность металлов, была сокращена хелантной промывкой почвы.

Анализ тяжелых металлов собранного урожая биомассы кукурузы, выращенной на немытой и промытой почве показал, что коэффициенты переноса металла снижаются в порядке: ЭДТА < лимонная кислота < винная кислота < немытая почва. ЭДТА и лимонная кислота оказались более эффективными в качестве хелатирующих агентов для использования при

восстановлении почвы с высокой водопроницаемостью. Винная кислота, рекомендуется при умеренных загрязнениях[53].

Промывка почвы - это быстрый и эффективный метод восстановления почвы, загрязненной металлами. Одним из исследований было проведено удаление из загрязненной почвы Cd, Pb и Zn этилендиаминотетра (метиленфосфоновой кислотой) (EDTMP) и полиакриловой кислотой (РАА). Затем было исследовано влияние варьирования концентрации, рН и продолжительности процессов промывки. Однофакторные эксперименты показывают, что в процессе промывки может преобладать электростатическая адсорбция, и подходит для восстановления в слабокислых и нейтральных условиях.

Оптимальная эффективность удаления Cd, Pb и Zn составила 92,74%, 96,14% и 50,76% соответственно в восстановлении EDTMP и 84,62, 79,24 и 41,66% соответственно в восстановлении РАА. Процессы промывки эффективно снижали доступность Cd, Pb и Zn в загрязненной почве, не оказывая заметного влияния на химические свойства почвы.

ЭДТА в качестве экстрагирующего реагента может удалять никель, свинец и цинк из загрязненной почвы, обладая высокой способностью извлечения. Синтетический хелатирующий агент этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) легко взаимодействует с металлами, но может вызвать вторичное загрязнение. Напротив, природные хелаторы разлагаются в почве, но менее эффективны, чем синтетические хелатирующие агенты. Соответственно, существует острая потребность в эффективных, экологичных и недорогих моющих средствах.

Этилендиаминтетра (метиленфосфоновая кислота) (EDTMP) и полиакриловая кислота (РАА) широко используются в качестве ингибиторов образования отложений при очистке воды и потенциально могут удалять тяжелые металлы из почвы. Более того, EDTMP фоторазлагаемый, применяется при лечении опухолей костей без доказательств биотоксичности

В первом эксперименте оценивалось влияние концентрации хелата эффективность очистки. По мере добавления большего количества хелатирующего агента диссоциация усиливалась, и большее количество групп и лигандов были сформированы. Следовательно, большее количество свободных ионов тяжелых металлов связывается с хелатором, тем самым повышая эффективность удаления.

Среди трех металлов моющий эффект PAA был самым высоким при ремедиации Cd и EDTMP был самым высоким при восстановлении Pb.

Два выщелачивающих агента, EDTMP и полиакриловая кислота (PAA), эффективно удаляли Cd, Pb и Zn из загрязненной почвы. Концентрации EDTMP и PAA, pH и время промывки были близки связаны с эффективностью удаления Cd, Pb и Zn. Концентрация и pH в основном влияют на эффективность EDTMP и PAA. Для EDTMP существуют эффекты взаимодействия между двумя из трех факторов, в то время как для PAA, pH может значительно ограничить два других фактора. Оптимальная эффективность удаления Cd, Pb и Zn составила 92,74, 96,14 и 50,76% соответственно для EDTMP и 84,62, 79,24 и 41,66% соответственно. EDTMP и PAA в основном захватывали легко извлекаемые фракции металлов, такие как фракции с обменными связями и карбонатными связями. После удаления металлов, присутствующих в этих легко извлекаемых фракциях, экологический риск был существенно снижен. Кроме того, химический состав почвы практически не изменился после промывки EDTMP и PAA.

Таким образом, EDTMP и PAA являются жизнеспособными альтернативами обычно используемому EDTA при удалении металлов из сильно загрязненных почв [54].

Выщелачивание почвы (или промывка) - это широко используемый метод восстановления почвы, в котором применяются агенты, такие как неорганический элюент, хелатные агенты и поверхностно-активное вещество, для выщелачивания целевых загрязнителей из почвы.

В качестве элюента обычно используются кислоты, поскольку они могут растворять нерастворимые соединения, такие как карбонаты и оксиды, и диссоциировать металлы с поверхности почвы, тем самым повышая их экстрагируемость и удаление из почвы. Для выщелачивания почвы применяются различные кислоты, в том числе неорганические, такие как: соляная кислота, серная, азотная, ортофосфорная и органические кислоты, такие как: муравьиная кислота, уксусная кислота, щавелевая кислота, лимонная кислота, винная кислота и полиглутаминовая кислота.

Выщелачивание почвы - это эффективный метод восстановления загрязнителей из почвы. Был проведен следующий эксперимент по выщелачиванию для определения влияния соляной (HCl), лимонной (CA) и щавелевой кислот (OX) на выщелачивание Cr, а также Ca, Mg, Fe и Mn из почвы, загрязненной шлаком Cr. Кислотное выщелачивание снизило pH почвы и повысило подвижность всех исследуемых металлов. Динамика выщелачивания варьировалась как в зависимости от металлов, так и от кислот. Щавелевая кислота имела самые высокие показатели удаления Cr, Fe, Mn и Mg, но обладала наименьшей способностью выщелачивать Ca. Соляная кислота выщелачивала наибольшее количество Ca, в то время как лимонная выщелачивала аналогичные количества Mg и Mn по сравнению с щавелевой, а количество Fe и Cr по сравнению с соляной.

Анализы показали, что минералогические и морфологические свойства почвы были по-разному изменены после выщелачивания различными кислотами. Комплексообразование Cr(III), конкурентная десорбция и восстановление Cr(VI) вносят значительный вклад в выщелачивание Cr органическими кислотами. В заключение следует отметить, что щавелевая кислота может быть использована для выщелачивания загрязненной Cr почвы, но сопутствующее удаление других нецелевых металлов следует принимать во внимание из-за потери минералов и плодородия почвы.

Эффективность удаления металлов зависит не только от характеристик кислот и загрязнения металлами, но также зависит от физико-химических

свойств почвы, таких как рН почвы, текстура, емкость катионного обмена и органическое вещество.

Поскольку кислоты, как правило, не являются селективными, они могут выщелачивать не только загрязняющие вещества, но и другие элементы, включая необходимые питательные вещества для организмов, неизбежно вызывая растворение почвенной матрицы и ухудшение структуры почвы, а также снижение рН и плодородия почвы. Очевидно, что идеальный экстрагент должен быть дружественным к окружающей среде, удалять загрязняющие вещества в максимально возможной степени, но при этом удалять как можно меньше остальных веществ. В процессе выщелачивания Cr и Ni с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), другие элементы, такие как Ca, Fe, Mg, Al, Mn и Zn также были удалены из почвы. В другом исследовании лимонная кислота и тартрат (ТА) были признаны такими же эффективными, как ЭДТА и диэтиленetriаминпентауксусная кислота (ДТРА) для извлечения загрязняющих веществ (Cd, Cu, Pb и Zn) из двух загрязненных почв, загрязненных почв, но они удалили на 80% меньше почвенных макроэлементов (Fe, Ca и Mg) и улучшили структуру почвы.

Таким образом, различные агенты могут оказывать различное воздействие на характеристики почвы.

Среди широко используемых выщелачивающих агентов, соляная кислота может эффективно растворять минералы. Органические кислоты, такие как лимонная и щавелевая, считаются биоразлагаемыми и экологически чистыми низкомолекулярными органическими кислотами, которые могут оказывать меньшее негативное влияние на качество почвы.

В отличие от HCl, органические кислоты могут действовать как восстановители и хелаты токсичных металлов, таких как Cr. Неорганические и органические кислоты могут иметь различные механизмы удаления при выщелачивании Cr и сопутствующее влияние на выщелачивание нецелевых элементов.

Кислотное выщелачивание может снизить рН почвы, вызывая ее закисление. Щавелевая кислота выщелачивает гораздо больше Cr, чем лимонная и соляная, что указывает на возможность использования щавелевой кислоты для выщелачивания загрязненной Cr почвы. Ca, Mg, Mn и Fe также выщелачивались тремя кислотами и в большинстве случаев положительно коррелировали с Cr.

В процессе кислотного выщелачивания глинистые минералы, первичные силикатные минералы и карбонатные минералы в почве разлагаются, в результате чего Cr и другие металлические элементы (Ca, Mg, Mn и Fe) высвобождаются в выщелачивание. В дополнение к кислотному растворению, лигандному комплексообразованию Cr(III), конкурентной десорбции и восстановлению Cr(VI) могут представлять собой основные механизмы, лежащие в основе выщелачивания Cr под действием лимонной и щавелевой кислот.

Одновременное удаление других нецелевых металлов происходит во время выщелачивания загрязненной Cr почвы, что приводит к потере минеральных питательных веществ и плодородия почвы. В целом, щавелевая кислота выщелачивает больше Cr, но меньше Ca и производит меньшее подкисление почвы, и, таким образом, может функционировать как эффективный экстрагент для восстановления загрязненной Cr почвы путем выщелачивания [55].

Лимонная кислота более эффективна для удаления органически связанного хрома, чем HCl той же концентрации; средняя эффективность удаления хрома составляет около 60% при использовании 0,5 М лимонной кислоты. Для удаления хрома, связанного с железом и оксидами марганца, эффективной себя показала только 0,5 М HCl, с эффективностью удаления до 60%. Хотя остаточный хром теоретически не удаляется кислотной промывкой, некоторые остатки хрома могут быть удалены с помощью 0,5 М лимонной кислоты, особенно из части глины, эффективность удаления достигает 48%.

Общие процедуры, рекомендуемые для эффективной кислотной промывки с целью удаления хрома, включают в себя предварительную обработку для разделения почвы путем просеивания. Различные части отделенных частиц почвы могут быть направлены для обработки соответствующим моющим реагентом, что позволяет сократить использование химикатов в дополнение к повышению эффективности обработки. В данном примере различные части почвы частицы разного размера были оперативно очищены для удаления практически всего хрома, который может быть удален удалить кислотной промывкой.

Результаты экспериментов показали, что выщелачивание 0,5 М HCl имело наилучшую эффективность удаления Cr из насыпных почв. Высокая концентрация HCl способствует значительному растворению оксидов Fe-Mn. Совместное растворение компонентов почвы при кислотной промывке является критически важным параметром с экологической и экономической точки зрения. Использование кислоты в высоких концентрациях может повлиять на структуру и плодородие почвы, а очистка промывочных стоков может представлять собой серьезную проблему [52].

Среди загрязнителей тяжелыми металлами хром (Cr) считается токсичным и одним из основных загрязнителей. Хром широко используется в промышленных операциях, таких как дубление кожи, пигменты производство, гальваника, краски, производство стали и в производстве автомобилей. Интенсивное промышленное применение хрома и выбросы соответствующих отходов вызвали значительное загрязнение почвы. В окружающей среде наиболее стабильными и распространенными формами являются трехвалентная [Cr(III)] и шестивалентная [Cr(VI)] формы. Cr(VI) является более реактивной и вредной, чем трехвалентная форма, которая, по сравнению с ним, менее токсична, менее растворима и менее подвижна, чем шестивалентная.

1.6.2 Биологические методы восстановления почв

Биологический подход (биоремедиация), с другой стороны, способствует созданию / восстановлению растений на загрязненных почвах. Это экологически чистый подход, потому что он достигается за счет естественных процессов. Биоремедиация также является экономически выгодным методом восстановления по сравнению с другими методами восстановления. Биоремедиация - это использование организмов (микроорганизмов и / или растений) для очистки загрязненных почв. Это широко распространенный метод восстановления почвы, так как он воспринимается как естественный процесс.

Тяжелые металлы не могут быть разложены во время биоремедиации, но могут быть преобразованы только из одного органического комплекса или состояния окисления в другое. Из-за изменения их степени окисления, тяжелые металлы могут превращаться в менее токсичные, легко испаряющиеся, более растворимые в воде (и, следовательно, могут быть удалены путем выщелачивания), менее растворимые в воде (что позволяет им выпадать в осадок и легко удаляться из окружающей среды) или менее биодоступный. Биоремедиация тяжелых металлов может быть достигнута с помощью микроорганизмов, растений или комбинации обоих организмов [44].

В последние годы все больше и больше внимание сосредоточено на биоремедиации Cr(VI) загрязнения с помощью устойчивых к хромату бактерий. Был исследован потенциал бактерий для удаления Cr(VI). Возможным является удаление хромового загрязнения методом биоремедиации с помощью бактерий. Результаты исследований показали, что *Pseudochrobactrum saccharolyticum* штамм W1 обладает высокой способностью к удалению хрома и может расти при концентрации Cr(VI) от 0 до 1 225 мг L⁻¹. Результаты показали, что как штамм *P. saccharolyticum* W1 и *S. saromensis* W5 имели высокую степень удаления хрома скорости удаления хрома до 0,21 и 0,79 мг ч⁻¹ мг⁻¹ биомассы, соответственно. Производство экзополисахаридов (ЭПС) и их компонентов пяти штаммов

бактерий также были исследованы, и была обнаружена положительная связь между бактериальным удалением хрома и производством ЭПС. Однако, точный механизм того, как выделенные штаммы участвуют в удалении хрома, требует дальнейшего изучения [57].

Один из наиболее эффективных способов ремедиации основан на фиторемедиации. Фитомелиорация базируется на применении выноса химических компонентов растениями. Для этой цели используются растения, способные накапливать ТМ в больших количествах (гипераккумулянты) [20].

Фиторемедиация буквально означает: восстановление баланса окружающей среды с помощью растений. Она включает в себя технологии, в которых используются растения для очистки воздуха, почвы и воды. Растения естественным образом поглощают и удаляют загрязнения.

Одним из фиторемедиационных методов очистки почвы от тяжелых металлов, в частности от соединений свинца проводится посредством выращивания на загрязненной территории растений гречихи.

Почва, подготовленная для исследований, предварительно просеивается для получения равномерной структуры. На дно сосудов помещается керамзитная крошка, затем устанавливаются стеклянные трубки и помещается слой фильтровальной бумаги, далее – вносится подготовленная почва. Через две недели после посадки семян в почву вносят тяжелые металлы.

Степень накопления ТМ различными органами растения не одинакова. Наибольшая аккумуляция кадмия и свинца осуществляется корневой системой. Неравномерное накопление тяжелых металлов в различных частях растений объясняется тем, что в процессе метаболизма в растениях образуются органические соединения с хелатирующими свойствами при проникновении ионов тяжёлых металлов в корни происходит их связывание и, как следствие, снижение подвижности [31].

Процесс фиторемедиации зависит от способности растения улавливать тяжелые металлы, в зависимости от конкретного фенотипа и генотипа. Когда

используются хелатирующие агенты, такие как этилендиаминтриуксусная кислота (ЭДТА), N- (2-гидроксиэтил) этилендиаминтриуксусная кислота (НЭДТА), лимонная кислота (СА) и т. д. увеличивает подвижность металла, возрастает способность фитоэкстракции. В целом было замечено, что ЭДТА ведет себя как стойкий загрязнитель в окружающей среде, повышающий подвижность и биодоступность тяжелых металлов.

Brassica juncea (индийская горчица) - одно из наиболее часто используемых растений из семейства Brassicaceae, которое может удалять различные тяжелые металлы из загрязненной почвы (рисунок 1).

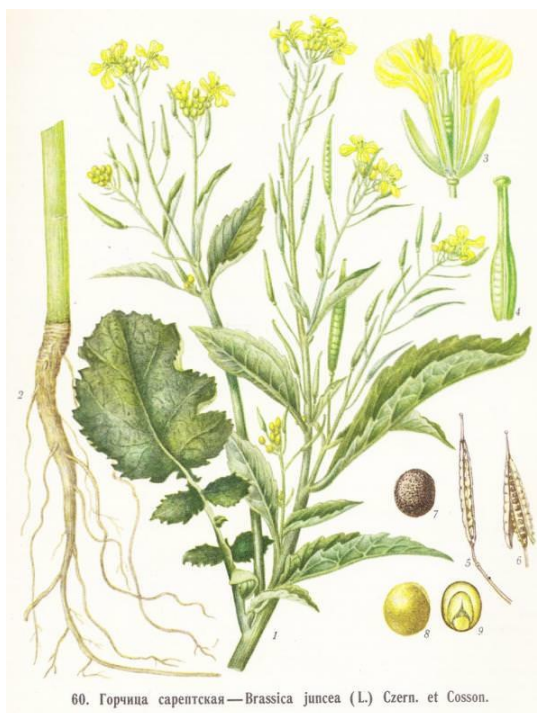


Рисунок 1 – *Brassica juncea* (индийская горчица)

Фиторемедиация почвы, загрязненной свинцом, с использованием *Brassica juncea* (индийской горчицы) имеет хорошие результаты. Некоторые исследования подтверждают, что *Brassica juncea* лучше всего накапливает этот тяжелый металл в корнях, затем плоды и побеги. Более высокая концентрация Pb в корнях обусловлена глубиной корней в почве и способностью корней к накоплению свинца. Эффект взаимодействия между почвой и органами растений по накоплению свинца в растении *Brassica*

juncea показывают, что самое высокое значение было во взаимодействии между загрязненной почвой и корневой частью, а самое низкое значение было во взаимодействии незагрязненной почвы и побегов. EDTA и *Brassica juncea* увеличивают накопление свинца в результате загрязнения почвы. Концентрация Pb в побегах индийской горчицы также увеличивалась добавлением ЭДТА.

Декоративную капусту (*Brassica oleracea* var. *Acephala*) удобно использовать для фиторемедиации в городских условиях, особенно в мегаполисах с высоким уровнем загрязнения свинцом (Pb). Китайская капуста (*Brassica chinensis*) может накапливать Pb в побегах, хорошо подходит для фиторемедиации металлов только в корнях.

Горчица сарептская (*Brassica juncea*), используемая для обеззараживания почвы медью, совместно с EDTA увеличивают накопление Cu в побегах растений. Концентрация Cu в ростках индийской горчицы также увеличивались добавлением ЭДТА

Части растения *Brassica juncea* оказывают значительное влияние на накопление Zn, причем в наибольшей степени в побегах, а самая низкая аккумулирующая способность достигается корнями растений. Это растение способно накапливать необычно высокие концентрации Zn в их надземной части. Добавление ЭДТА в почву с *Brassica juncea* не влияет на почву, обеззараживающую цинк.

Растение Горчицы сарептской способно расти в почве, загрязненной тяжелыми металлами, а также накапливать чрезвычайно высокие концентрации некоторых металлов в своих корнях, стеблях и листьях.

Фитоэкстракция с ЭДТА не удаляет в достаточном количестве тяжелые металлы из почвы. EDTA может снизить стоимость и время, необходимое для восстановления загрязненной тяжелыми металлами почвы за счет увеличения индекса биоаккумуляции металла в растениях. Результатом попадания ЭДТА в окружающую среду является усиленная мобилизация тяжелых металлов [42].

Недостатком методики фитодезактивации загрязненной почвы гречихой является относительно небольшое количество тяжелых металлов, накапливающихся в биомассе растений. Эффективность извлечения металлов снижается при высоких уровнях загрязнения. Кроме того полное удаление растения-аккумулянта из почвы вместе с корнем является обязательным условием данного способа фиторемедиации от соединений свинца, скашивание растений применяться не может. [1].

В случае, если содержание свинца в загрязненной почве не превышает 550 мг/кг, эффективной является очистка растением горчицы сарептской (*Brassica juncea*).

Горчица сарептская является гипераккумулятором свинца, поэтому её высевание непосредственно на загрязненной территории достаточно продуктивный метод очистки почвы.

Растение активно поглощает соединения свинца, однако высокое содержание токсиканта в почве плохо сказывается на развитии растений горчицы, в связи с этим сорбция свинца из почвы с биомассой горчицы будет невелика. При высоком содержании свинца более устойчивыми являются растения райграса пастбищного, однако аккумулярующая способность его надземной биомассы гораздо меньше, райграс поглощает свинец корнями. Адекватным является решение сочетать высадку этих растений в смеси.

Подобное комбинированное действие горчицы сарептской и райграса пастбищного позволяет снижать концентрацию подвижной формы свинца в почве (до 10 % от подвижного свинца). Закрепление свинца в почве осуществляется при сорбции корнями растений (до 2,4% от п/ф свинца).

Райграс пастбищный и горчица сарептская эффективна в технологии очистки почвы от поверхностных загрязнений свинцом. Данные растения в неблагоприятных условиях способны формировать объемную биомассу и, кроме этого, обладают высокой устойчивостью к свинцу и являются естественными барьерами, фиксирующими свинец от миграции металла в нижележащие почвенные горизонты почвы [2].

Метод очистки растениями кукурузы (*Zea mays*) и подсолнуха (*Helianthus annuus*) осуществляется в сочетании с внесением растворов хелатов ЭДТА и ДТПА. Сорбция свинца осуществляется в результате образования коллоидных растворов и поглощения их растениями.

Хотя кукуруза и подсолнух не относятся к растениям – гипераккумуляторам, но в сочетании с добавлением хелатных соединений метод показал свою эффективность: в пропорциях по содержанию свинца в почве и в растениях, содержание свинца в растении подсолнуха (*Helianthus annuus*) увеличивается до 19 раз, у кукурузы (*Zea mays*) до 11 раз [36].

Однолетние растения растут в поверхностном (0-20см) загрязненном слое почвы, следовательно, выращивание данных растений является рентабельными на практике для использования фитоэкстракционного метода. Со статистической точки зрения ДТПА имеет немаловажное значение при увеличении концентрации Pb в растениях. Но, по причине продолжительной биodeградации ДТПА по сравнению с ЭДТА, для биоремедиации загрязненных почв более экологичным является использование ЭДТА.

Важную роль ЭДТА и ДТПА играют в охране и сохранении почвенной биоты и растительности, так как являются мощными инактиваторами и дезинтоксикаторами радионуклидов, пестицидов, детергентов и тяжелых металлов [16].

Согласно патенту RU2642868C1 клен остролистный способен сорбировать в листьях до 1355 мг/кг цинка, каштан конский (рисунок 2) обладает высоким уровнем аккумуляции по отношению к соединениям свинца. Дерево-ремедиатор накапливает в своих органах до 856 мг/кг свинца.



Рисунок 2 – *Aésculus* (каштан конский)

Способность к накоплению тяжелых металлов деревьями-аккумулянтами свинца и цинка отражена в таблице 5.

Таблица 5 – Аккумулирующая способность древесных пород, мг/кг

Загрязняющее вещество	Каштан конский		Клен остролистный		Липа крупнолистная	
	Листья	Древесина	Листья	Древесина	Листья	Древесина
Pb	732	856	122,2	124,1	22,7	23,4
Zn	878	956	1355,4	1687,5	137,2	143,4

Исследования влияния ели обыкновенной на очистку почвы от тяжелых металлов, проводимые в течении трех лет показали эффективность растений. Для исследований использовали загрязненную почву с различным уровнем рН (3,5; 4,5; 5,5 и 6,5). Результаты испытаний показывают, что при содержании свинца в пробе 1600 мг/кг в саженцах ели максимальной аккумулярующей способностью обладают корни дерева (164,9 мг/кг), меньшей накопительной способностью обладают ветви и ствол (123,3 мг/кг).

Эффективность сорбции свинца имеет тенденцию к увеличению с возрастанием рН почвы [17].

Одним из исследований было повышение аккумулирующей способности растений-гипераккумуляторов, представленных кенафом (*Hibiscus cannabinus* L.) и льном (*Linum usitatissimum* L.), последовательно выращиваемых на исследуемой территории. Для этого использовались гуминовая кислота и гиббереллин для опрыскивания листьев, с целью улучшить способность растений поглощать ионы тяжелых металлов из почвы. Также были внесены три почвенные добавки: сера, вермикулит и компост.

Кенаф (*Hibiscus cannabinus* L.) - однолетнее травянистое растение, принадлежащее к семейству Мальвовых (рисунок 3). Характеризуется быстрым ростом, высокой биомассой и устойчивостью к разным условиям окружающей среды. Его волокна используются для производства биоматериалов. Его целлюлоза используется в бумажной и текстильной промышленности. Следовательно, нет риска для здоровья человека и окружающей среды.



Рисунок 3 –*Hibiscus cannabinus* (Гибискус коноплевый, или Кенаф)

Лен (*Linum usitatissimum* L.) семейства *Linaceae* т – однолетнее двудольное растение и одно из старейших волокнистых растений в мире. В настоящее время основное производство сосредоточено на масле.

Семена яровой культуры кенаф (*Hibiscus cannabinus* L.) сорт Giza 3 и лен озимый (*Linum usita sizesimum*) сорт Sakha 1 были помещены в почву на глубину 30 см и оставлены для роста до конца сезона, а затем отобраны в качестве проб на этапе уборки урожая. Семена кенафа прорастали в июне, а полностью выращенные растения были собраны в октябре 2017 г.; после этого почва была очищена, вспахана и выровнена до к прорастанию семян льна в ноябре 2017 г., а полностью выращенные растения были собраны в апреле 2018 года.

Системы побегов кенафа и льна опрыскивали дважды, 30 дней, после выращивания и в фазе цветения с гуминовыми растворами кислоты (40 мг / л) или гиббереллина (200 мг / л). Гуминовую кислотную соль сначала растворяли в щелочной среде (рН доводили до 9 с помощью NaOH), и затем рН снова доводили до 7 с помощью HCl. Раствор гиббереллина готовили из 80% основного раствора

Вермикулит, элементарная сера и вегетарианский компост были добавлены один раз изначально в качестве почвенных добавок при выращивании как кенафа, так и льна.

Сера была почвенной добавкой, оказывающей наиболее выраженное влияние на поглощение Cr, Co, Cd и Mn растениями, в то время как гуминовая кислота оказывала наиболее благоприятное влияние в качестве внекорневой обработки на поглощение Co и Cr льном и поглощения Cd и Mn кенафом.

Внекорневая подкормка гиббереллином увеличивала рост растений оказала наилучшее влияние на поглощение как Co, так и Cr почвами, возделываемыми кенафом, и как Cd, так и Mn в культивируемых льняных почвах.

В целом тяжелых металлов было больше в корнях, чем в побегах. Сравнение эффективности двух экспериментов показало, что кенаф более благоприятно влияет на удаление Cr, Co и Cd, в то время как лен имеет большее преимущество в удалении Mn.

Эффективность кенафа по удалению тяжелых металлов убывает в ряду Cr > Co > Mn > Cd, где их процентное значение удаления достигло 50,71, 38,27, 33,98 и 14,43 % соответственно.

Эффективность фиторемедиации льна следовала по убыванию Mn > Cr > Co > Cd, где процентные значения их удаления достигли 54,36, 36,95, 28,72 и 11,37 % соответственно [51].

Кадмий (Cd) считается одним из наиболее потенциально токсичных микроэлементов в окружающей среде из-за токсичности, стойкости, биоаккумуляции и передачи через пищевые цепи, которые создают серьезную угрозу для людей и животных. Кроме того, Cd легко накапливается в растениях и тормозит физиологические процессы, что вызывает угнетение фотосинтеза, дисбаланс минеральных питательных веществ, замедление роста.

Изучены физико-химические свойства почв до и после посева горчицы индийской и овсяницы. Концентрация Cd в побегах индийской горчицы больше, чем овсяницы высокорослой, в то время как концентрация Cd в корнях горчицы индийской мельче, чем овсяница высокорослая. Абсорбция Cd корнями растений может быть этапом, ограничивающим скорость, что влияет на эффективность фиторемедиации.

Сообщества микробиома почв после фиторемедиации значительно выросли, а анализы функциональных микроорганизмов в ризосфере почвы открывают новые возможности для фиторемедиации [48].

Выводы к Главе 1

Санитарные правила обязывают контролировать состояние почв территорий промышленных зон по ряду показателей, в том числе pH, содержание тяжелых металлов, NO_3^- и нефтепродуктов.

Проведен анализ деятельности, которая ранее осуществлялась на территории ОАО «Фосфор».

Для контроля содержания в почве выбраны следующие элементы: P, S, K, Al, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Zr, Cr, Ti, Mo, Pb.

Анализ последствий антропогенного загрязнения почвы показал, что наиболее токсичными из представленного ряда являются тяжелые металлы, в первую очередь цинк и свинец.

Существуют различные методы восстановления почв, загрязненных тяжелыми металлами, что позволяет выбрать приемлемые методы ремедиации для конкретных территорий.

Глава 2 Экспериментальные исследования по загрязнению почвы на территории ОАО «Фосфор»

2.1 Метод отбора почв

Отбор проб почв для дальнейшего исследования проводится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017 и ГОСТ 17.4.4.02-2017. Количество отбираемых проб, размер пробной площадки в зависимости от цели исследования устанавливается в соответствии с таблицей. Размер пробных площадок определяется однородностью на выбранном участке растительного и почвенного покрова в соответствии с таблицей 6 [9].

Таблица 6 – Размер пробной площадки, количество и вид пробы

Цель исследования	Размер пробной площадки, га		Количество проб
	Неоднородный почвенный покров	Однородный почвенный покров	
Определение физических свойств и структуры почвы	От 0,5 до 1	От 1 до 5	От трех до пяти точечных проб на один почвенный горизонт
Определение содержания в почве химических веществ	От 0,5 до 1	От 1 до 5	Не менее одной объединенной пробы
Определение патогенных организмов и вирусов	0,1	От 0,1 до 0,5	10 объединенных проб, состоящих из трех точечных проб каждая

Точечные пробы отбирают из почвенных горизонтов таким образом, чтобы данная проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов этого типа почвы. Объединенная проба почвы должна быть не менее 1 кг [7]. В случае, когда проба почвы отбирается для

химического анализа, необходимо отобрать не менее 5 точечных проб. Отбирать, транспортировать и хранить пробы для химического анализа необходимо в таре из химически инертного материала. Отобранные на одной площадке точечные пробы в лаборатории соединяют в одну объединенную пробу.

Пробы почвы для химического анализа высушивают до воздушно-сухого состояния по ГОСТ 5180. Воздушно-сухие пробы хранят в картонных коробках, стеклянной таре или матерчатых мешочках. Для определения химических показателей, распределяющихся на поверхности, таких как нефтепродукты и тяжелые металлы – точечные пробы послойно отбирают с глубины 0-5 и 5-20 см массой не более 200 г каждая. Отбор проб почвы, предназначенной для определения легколетучих химических веществ, осуществляют в стеклянные банки с притертыми пробками, которые заполняют почвой полностью до пробки. В лаборатории почву для химических исследований рассыпают на бумаге, разминают пестиком или шпателем крупные комки, удаляют включения, а затем распределяют на бумаге до толщины в слой 1 см, для высушивания до воздушно-сухого состояния. При дальнейшей подготовке к анализу почву растирают в ступке пестиком, затем просеивают через сито с диаметром отверстий 2 мм [9].

2.2 Методы анализа состава почв

Приготовление солевой вытяжки из почвы и определение ее рН

Определение рН солевой вытяжки из почв для проведения контроля за состоянием почвы на территории бывшего завода ОАО «Фосфор» проводилось в соответствии с ГОСТ 26483-85 [12].

Метод исследования рН основан на приготовлении солевой вытяжки из почвы, доведенной до воздушно-сухого состояния. Предварительно была проведена настройка рН-метра по буферным растворам с концентрацией рН

4,01, 6,86 и 9,18. Почву, отобранную для исследования, предварительно размещали на ровной поверхности, перемешали и разровняли слоем толщиной в 1 см. Подготовленную пробу почвы (измельченную в ступке и просеянную через сито с отверстиями 2 мм) массой 30 г заливали 1 н. раствором калия хлористого в соотношении пробы и раствора 1:2,5. В течение 1 минуты перемешивали раствор хлористого калия с почвой. Затем проводили потенциметрическое определение значения рН солевой вытяжки на рН-метре с использованием измерительного стеклянного электрода. В качестве результата измерения было принято значение единичного определения рН пробы почвы. По значению величины водородного потенциала все почвы делятся на: сильноокислые – со значением рН от 5 до 6, слабощелочные – с водородным показателем от 7 до 8, щелочные – рН от 8 до 9, сильнощелочные – значение рН от 9 до 11.

Определение фосфора и калия

Сущность метода состоит в извлечении из почвы подвижных форм фосфора и калия 0,5 молярным раствором уксусной кислоты и определении содержания фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса.

В коническую колбу последовательно вносили 4,0 г почвы, затем 100 мл экстрагирующего раствора 0,5 М уксусной кислоты, перемешивали в течение часа и оставляли на сутки.

Предварительно профильтрованную вытяжку почвы объемом 5 мл помещали в коническую колбу, добавляли 45 мл смешанного реактива, содержащего аскорбиновую кислоту, сурьмяновиннокислый калий и молибденовокислый аммоний. Через 10 минут после добавления реактива растворы с образовавшейся молибденовой синью фотометрировали в кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 20 мм при длине волны 710 нм.

Определение калия проводили на пламенном фотометре после экстракции 0,5 молярным раствором уксусной кислоты, на светофильтре 766-770 нм с максимумом пропускания в области [10].

Определение подвижной серы

Метод определения серы в почве основан на измерении оптической плотности взвеси сульфата бария, образующегося в результате реакции сульфатов с хлористым барием.

Подвижную серу экстрагировали из пробы почвы раствором 1 молярного KCl, затем фильтровали через фильтр белая лента. Осаждающий раствор, содержащий хлористый барий, смешивали с фильтратом. Оптическую плотность образовавшегося сульфата бария измеряли через 10 минут на спектрофотометре при длине волны 520 нм, в кюветах толщиной 50 мм, предварительно перемешав раствор [13].

Определение алюминия

Определение алюминия в почве проводили спектрофотометрическим методом по реакции с алюминоном [30]. При образовании комплекса с алюминоном раствор окрашивался в красно-оранжевый цвет, фотометрируемый в кювете с толщиной светопоглощающего слоя 2 см при длине волны 530 нм. Массу алюминия в мг определяли по градуировочному графику. Массовую долю алюминия находили по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1}, \quad (1)$$

где: C – содержание ионов алюминия, найденное из градуировочной характеристики, мг;

V – объем раствора, мл;

V_1 – объем раствора, взятый на анализ, мл;

m – пересчитанная на абсолютно-сухую масса пробы, мг.

Определение магния

Определение магния в почве проводили атомно-абсорбционным методом. Для анализа использовали водную вытяжку почвы, приготовленную для определения pH. Метод основан на избирательном

поглощении атомами магния резонансного излучения, испускаемого лампой с полым катодом, содержащим определяемый элемент [11]. Для определения магния использовали аналитическую линию 285,2 нм.

При нахождении градуировочной характеристики готовили ряд растворов магния разной концентрации, в соответствии с Таблицей 7. Отмеченные в таблице объемы растворов хлористого магния концентрации 0,025 н. помещали в мерные колбы на 100 мл и доводили дистиллированной водой до метки.

Таблица 7 – Приготовление градуировочных растворов магния

Характеристика раствора	Раствор сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора хлористого магния, мл	0	4	8	16	24	32	40	48
Концентрация магния в растворе сравнения, н.	0	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0

Водную вытяжку объемом 0,5 мл помещали в химические стаканчики совместно с 40 мл раствора стронция хлористого. После перемешивания растворы фотометрировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре по поглощению линии 285,2 нм. Растворы перемешивают, вводят в пламя и регистрируют показания прибора. Количество эквивалентов магния находили по градуировочному графику.

Массовую долю магния в почве (X_1) в процентах вычисляли по формуле:

$$X_1 = C_1 \cdot 0,0122, \quad (2)$$

где: 0,0122 - коэффициент пересчета в проценты;

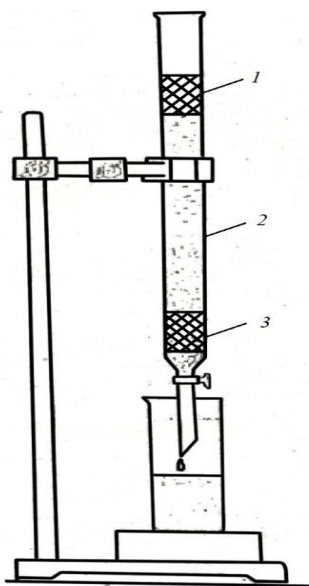
C_1 - количество эквивалентов магния в почве, ммоль в 100 г почвы.

Определение концентрации нефтепродуктов в почве

Для определения содержания массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы была выбрана методика ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.64-10 [29].

Метод основан на экстракции нефтепродуктов хлороформом из пробы почвы, доведенной до воздушно-сухого состояния, с пропусканием экстракта через хроматографическую колонку для отделения полярных соединений при замене растворителя на гексан и последующем измерении нефтепродуктов гравиметрическим методом.

В качестве колонки нами была использована стеклянная пипетка высотой 15 см, диаметром 1 см, диаметром нижнего оттянутого конца 1 мм. Перед выполнением анализа колонку последовательно заполнили, начиная с нижней части: слой стеклянной ваты толщиной 1 см, слой оксида алюминия – около 6 см, слой стеклянной ваты. Содержимое хроматографической колонки, установленной в штативе, смачивали 3 мл гексана. Хроматографическая колонка показана на рисунке 4.



1 - слой стеклянной ваты; 2 - слой оксида алюминия; 3- слой стеклянной ваты

Рисунок 4 – Хроматографическая колонка

Образцы пробы, экстрагированные хлороформом до прозрачного экстракта, фильтровали через «красную ленту», после чего объединенный экстракт выпаривали на водяной бане в конической колбе, приблизительно до объема 10 мл, затем ополаскивали колбу дважды по 10 мл хлороформа, поместили содержимое в стаканчик на 50 мл и оставили для испарения в вытяжном шкафу. Осадок, оставшийся в стакане, растворили в гексане, а затем пропустили через колонку с оксидом алюминия, в соответствии с методикой. Раствор, прошедший через хроматографическую колонку, собирали в предварительно взвешенный стаканчик постоянной массы. После полного испарения гексана, в токе воздуха, стаканчик взвешивают до достижения постоянной массы.

Содержание нефтепродуктов (X , млн^{-1}) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 1000, \quad (3)$$

где: A – найденное, по разности массы стаканчика с остатком и пустого стаканчика, количество нефтепродуктов, мг;

B – навеска образца, взятая для анализа, г.

Определение нитратного азота в почве

Определение азота нитратов почвы осуществлялось в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.2.2:3.67-10. Данная методика основана на измерении оптической плотности желтого комплексного соединения, образующегося в результате взаимодействия нитратов с салициловой кислотой в сернокислой среде. В результате данного взаимодействия образуется соль нитро-салициловой кислоты, которая окрашивает раствор в интенсивно желтый цвет в щелочной среде.

При расчете градуировочной характеристики был приготовлен ряд градуировочных растворов с концентрацией нитрат-ионов 0,1 - 10,0 мг/дм^3 .

Градуировочные растворы (растворы сравнения), готовили из рабочего раствора нитратного азота 0,01 г/дм^3 , последовательно в пробирках объемом 10 см^3 в соответствии с таблицей 8.

Таблица 8 – Состав и количество образцов для градуировки для определения нитратного азота

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего раствора, помещаемого в пробирку, см ³	0	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	10,0
Массовая концентрация нитратного азота в растворе сравнения, мг/дм ³	0	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	10,0

Навеску почвы, высушенной до воздушно-сухого состояния, в количестве 5 г залили 50 мл дистиллированной воды, затем встряхивали колбу в течение 3 минут для извлечения нитрат-иона. Полученную вытяжку фильтровали через промытый горячей дистиллированной водой складчатый фильтр белая лента, полученный фильтрат использовали для дальнейшего анализа.

Для анализа и при построении градуировочной характеристики вносили приготовленные растворы, а также растворы сравнения, в чашки фарфоровые, затем к пробам приливали по 2 мл салициловой кислоты, с последующим выпариванием досуха. Концентрированную серную кислоту растирали стеклянной палочкой с сухим остатком после охлаждения. Через 10 минут добавили 10 мл дистиллированной воды, натрия гидроксида и сегнетовой соли раствора 15 мл, а затем довели в мерной колбе дистиллированной водой до 50 мл. Фотометрирование проводили сразу после этого, относительно первого градуировочного раствора, в кювете с толщиной 20 мм при длине волны 410 нм на Спектрофотометре UNICO 1201 [14].

Массовую долю нитратного азота в грунте определяли по градуировочному графику, представленному на рисунке 5.

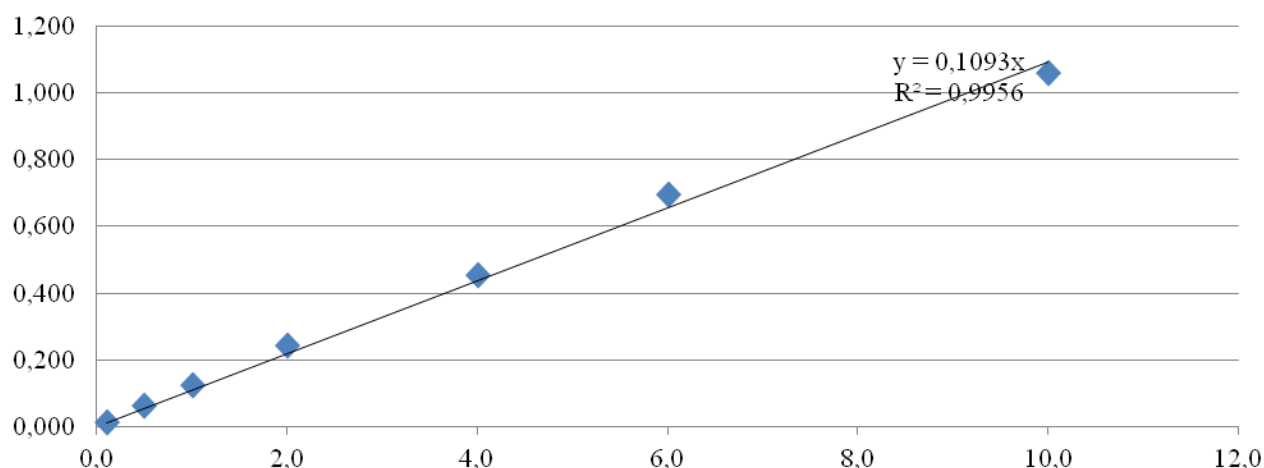


Рисунок 5 – Градуировочный график определения нитратов в почве

Количество нитратного азота (млн^{-1}) в исследуемой почве вычисляли по формуле:

$$X = K \cdot \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3}{V_2 \cdot a} \cdot n \cdot 0,23, \quad (4)$$

где: X – количество нитратного азота в исследуемой пробе, млн^{-1} ;

K – коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу;

V_1 – объем подготовленной вытяжки, (50 мл);

V_2 – объем фильтрата, используемый для анализа, мл;

V_3 – объем пробирки, 10 мл;

C – концентрация нитрат-ионов в растворе, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3 ;

a – навеска пробы, взятая на исследование, г;

n – коэффициент разбавления;

0,23 – коэффициент пересчета нитрат-ионов на нитратный азот.

Определение тяжелых металлов в почве

Определение тяжелых металлов в почве проводили в соответствии с методикой ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.46-06, инверсионновольтамперометрический метод определения массовой доли кислоторастворимых форм и валового

содержания тяжелых металлов и токсичных элементов в почвах, грунтах на анализаторе вольтамперометрическом.

Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на зависимости тока, проходящего через ячейку анализатора с анализируемым раствором, от массовой доли элемента, содержащегося в растворе и функционально связанного с формой и параметрами приложенного к электродам поляризующего напряжения. Инверсионно-вольтамперометрический метод базируется на способности анализируемого элемента электрохимически накапливаться на поверхности или в объеме индикаторного (рабочего) электрода и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента (приложение А). Высота пика элемента, регистрируемого на вольтамперограмме, пропорциональна массовой доле элемента в растворе. Процесс вольтамперометрического определения содержания элементов в инверсионном режиме включает:

- электрохимическую очистку рабочего электрода,
- электрохимическое накопление элемента на рабочем электроде,
- электрорастворение накопленного элемента при развертке потенциала при заданных режимах.

Массовую концентрацию элемента в растворах проб после их минерализации определяют методом «стандартных добавок», не требующим построения градуировочной кривой. «Метод стандартных добавок» основан на регистрации при одних и тех же параметрах измерений вольтамперограмм серии растворов для каждой пробы:

- фонового электролита (фона),
- пробы, подготовленной к измерениям,
- той же пробы, в которую вводят раствор-добавку измеряемого элемента, с известной массовой концентрацией.

Объем раствора-добавки, вносимого в измеряемую пробу после регистрации вольтамперограмм, подбирают таким образом, чтобы после

введения раствора-добавки в пробу высота аналитического пика определяемого элемента на вольтамперограмме увеличивалась в (1,53) раза. Результаты измерений рассчитываются автоматически сравнением значений аналитических сигналов элемента на вольтамперограммах серии растворов.

Перед проведением исследований проводится предварительная подготовка рабочего (углеситаллового) электрода и электрода сравнения. Перед работой электрод сравнения заполняется одномолярным раствором хлористого калия, рабочий углеситалловый электрод полируется бумажным фильтром, смоченным этиловым спиртом, до гладкого блестящего состояния. В случае обнаружения царапин на поверхности рабочего электрода необходимо провести более грубую полировку пастой из оксида алюминия.

Вытяжку для определения подвижных форм кадмия приготовили следующим способом. Навеску предварительно подготовленной воздушно-сухой пробы почвы 5,0 г помещали в коническую колбу, затем добавляли 50,0 мл буферного раствора $pH=4,8$. После аккуратного перемешивания пробы вращательными движениями её закрыли крышкой и, периодически перемешивая, выдержали при комнатной температуре сутки. Затем пробу отфильтровали через промытый ацетатно-буферным раствором складчатый фильтр «белая лента». Полученный фильтрат использовали для последующего определения. Фильтрат вытяжки объемом 5 мл выпаривали в фарфоровых чашках на плитке до влажных солей, растворяли полученные соли азотной кислотой и доводили в мерной колбе до 25 мл раствором фона, содержащим одновалентную азотнокислую ртуть.

В электрохимическую ячейку внесли 20 мл готового раствора, после чего проводили определение. Сначала были получены три вольтамперограммы фонового раствора, в программе было проведено их усреднение. Затем аналогично были обработаны исследуемый раствор и раствор пробы, с внесенной добавкой определяемого элемента. По разнице высот пиков в программе полярографа произведен расчет неизвестной

концентрации [28]. Пример полученных вольтамперограмм представлен на рисунке 6.

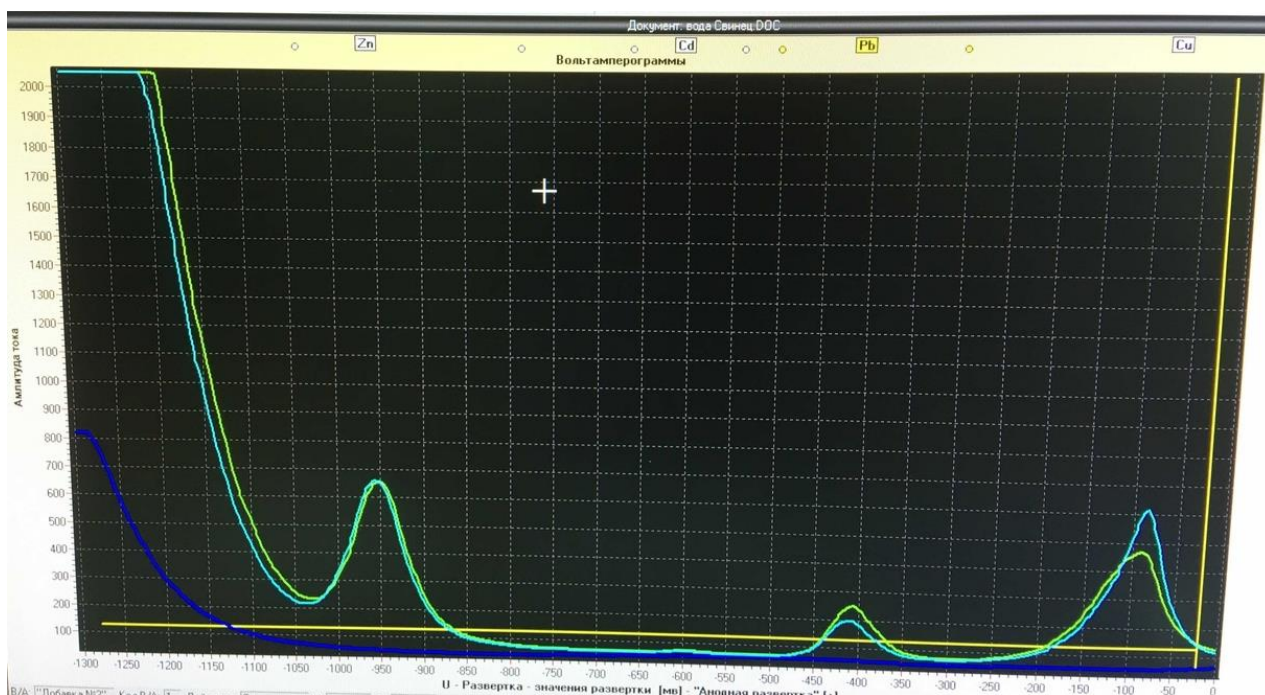


Рисунок 6 – Вольтамперограмма определения тяжелых металлов в пробе почвы

Определение валовых форм металлов в почве также проводилось на Атомно-абсорбционном спектрометре абсорбционном серии AA-7000, Япония Shimadzu Corp. 2013 г. С помощью Атомно-абсорбционного спектрометра (ААС) по атомным спектрам поглощения было определено содержание металлов в почве.

Для определения массовой доли металлов в пробе предварительно необходимо было перевести металл в раствор, для этого проводили разложение почвы смесью хлорной, азотной и плавиковой кислот. Предварительно высушенную до воздушно-сухого состояния пробу, усреднённую, растёртую в ступке и просеянную через сито помещали в количестве 0,30 г в тefлоновый стаканчик и последовательно добавляли концентрированные хлорную, азотную и плавиковую кислоты в количествах один, один и три мл соответственно.

Полученную смесь выдерживали при температуре 40 – 60 °С час на электроплитке, затем вносили в стаканчик ещё по 2 и 3 мл концентрированных азотной и плавиковой кислоты и нагревали ещё час при температуре 80 – 100 °С. После этого смесь выпарили, влили 1 мл раствора концентрированной HNO₃, прилили двадцать мл воды и кипятили до уменьшения раствора в 2 раза.

Полученный раствор пробы профильтровали через, предварительно промытый раствором горячей азотной кислоты концентрацией (1:3) фильтр «белая лента» в мерную колбу и довели водой до 25 мл [32]. Обработанную таким образом почву проанализировали на спектрометре в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

Содержание металла в пробах X , мг/кг, рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(\bar{C} - \bar{C}_K) \cdot K \cdot W \cdot V}{m}, \quad (5)$$

где: C – среднее значение полученных результатов испытаний массовых концентраций металлов в растворе пробы, мкг/л;

C_K – среднее арифметическое значение полученных результатов испытаний массовой концентрации металлов, мкг/л холостой пробы;

K – коэффициент разбавления пробы;

V – объем раствора, полученный после разложения пробы, л;

W – коэффициент влажности;

m – масса пробы, г.

2.3 Результаты исследования почв площадки ОАО «Фосфор»

Отбор проб почвы для оценки санитарного состояния почв, в том числе на тяжелые металлы проводится не реже одного раза в три года [23]. В рамках данной магистерской диссертации для осуществления мониторинга

санитарного состояния на выбранной площадке отбор проб был произведен один раз.

Согласно составленному плану отбора были отобраны пробы почвы в северо-восточной части территории ОАО «Фосфор» вблизи предприятия ООО «ЭкоРесурсПоволжье». Предприятие занимается сбором и переработкой твердых коммунальных отходов, поэтому маловероятно внесение дополнительного загрязнения почвами выбранных компонентов от его деятельности. Выбор точки отбора обоснован намерением оценить загрязненность почвы от предыдущей деятельности предприятия по получению и переработке фосфора. Для сравнения на территории города была отобрана фоновая проба за пределами санитарно-защитной зоны, которая составляет 1 км, вблизи жилых домов. Кислотность почвы практически не отличается от кислотности почв городской среды и находится в пределах ПДК.

Из данных таблицы следует, что 43% приходится на железо. Но поскольку этот компонент не представляет интерес для данного исследования, то на диаграмме (рисунок 7) показано распределение компонентов из выбранного ряда. Как видно из диаграммы основными загрязняющими компонентами в почве явились алюминий (27,2%) и магний (25,8%). Значительное место занимает цинк (20,5%) и калий (7,6%). Затем следует сера (5,6%), титан (4,7%) и фосфор (4,3%).

Пробы были проанализированы в соответствии с СанПиН 1.2.3685-21 на содержание следующих компонентов: P, S, K, Al, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Zr, Cr, Ti, Mo, Pb. Определены pH почвы, содержание нитратного азота и нефтепродуктов. Содержание исследуемых компонентов проб почвы с территории ОАО «Фосфор» и фоновой пробы сведены в таблицу 9.

Таблица 9 – Сравнение содержания показателей исследуемых проб с ПДК

Показатель	Класс опасности	Найденное содержание, мг/кг		ПДК (ОДК), мг/кг
		Проба с территории завода	Проба с территории города	
1	2	3	4	5
pH	-	7,92 ед. pH	7,93 ед. pH	6,0 – 9,0 ед. pH
P	-	3427	-	-
1	2	3	4	5
S	-	4452	2204	160,0
Al	4	21542	25775	-
Fe	3	60100	15886	-
Mg	-	20430	31392	-
NO ₃ ⁻	-	96	111	130,0
н/п	-	295	542	-
Mn	3	2061	728	1500
K	-	6016	6871	-
Zn	1	16230	169	(55,0)
Cu	2	24	208	(33,0)
Cr	2	332	222	6
Ti	3	3750	4302	-
Mo	2	40	-	-
Zr	3	185	244	-
Ni	2	95	-	(20,0)
Pb	1	344	32	(32,0)

Как следует из данных таблицы, содержание алюминия, магния, калия и титана в фоновой пробе превышает содержание этих компонентов в пробе с промышленной территории.

Почва с территории завода, мг/кг

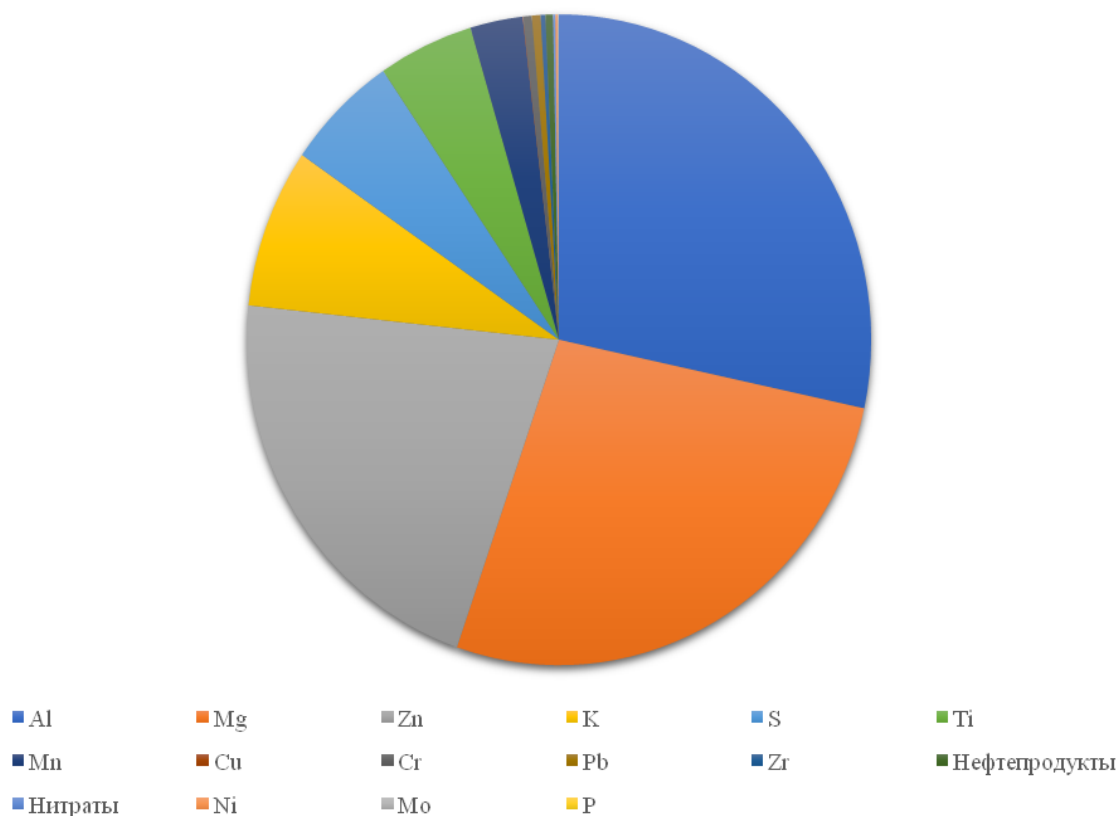


Рисунок 7 – Содержание исследуемых показателей в пробе почвы с территории завода

Данные по распределению содержания компонентов, также исключая железо, представлены в виде диаграммы (рисунок 8). В фоновой пробе также преобладают 2 компонента: магний (43,25%) и алюминий (35,5%). Большая доля приходится на калий (9,5%) и титан (5,9%).

В фоновой пробе, кроме алюминия, магния, калия и титана, установлены более высокие содержания таких компонентов как: нитратный азот, нефтепродукты, медь и цирконий. Поэтому эти компоненты в дальнейших обсуждениях не рассматриваются, поскольку не могут быть привязаны к загрязнениям от деятельности фосфорного производства.

Почва с территории города, мг/кг

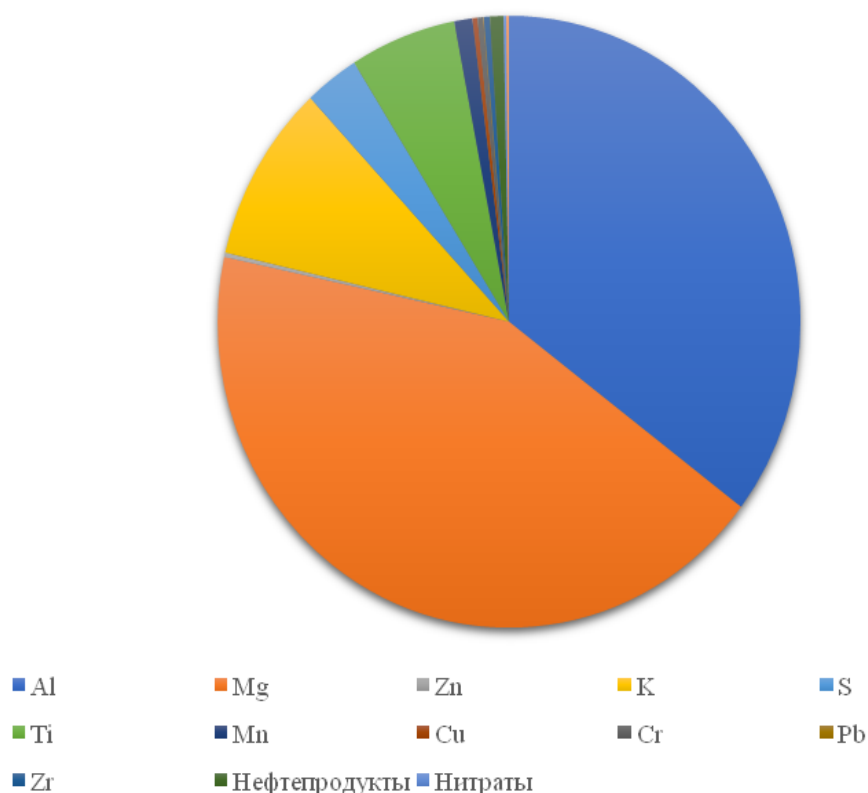


Рисунок 8 – Содержание исследуемых показателей в пробе почвы с территории города

2.4 Обсуждение результатов

По результатам исследований определена массовая доля фосфора в образце, отобранном на территории бывшего завода ОАО «Фосфор». Полученное количество фосфора в почве 3427,5 мг/кг, что эквивалентно 7850 мг/кг P_2O_5 . Проблема избыточного содержания в почвах, находящихся под антропогенной нагрузкой изучена очень слабо.

Определение оптимального содержания фосфора в почвах рассматривается исключительно как средство сельскохозяйственного производства, а не как составляющая экосистемы.

При экологическом мониторинге техногенно-нарушенных почв содержание подвижных форм фосфора не контролируется. Однако, с агрономической точки зрения обеспеченность в почве фосфором в

количестве 240-350 мг P₂O₅/кг считается очень высокой, более 350 P₂O₅/кг – очень высокой, а более 700 P₂O₅/кг – сверх высокой. ПДК суперфосфата, например, принято равным 200 мг P₂O₅/кг почвы. Однако речь идет о подвижных формах, тогда как в нашем случае мы имеем суммарное содержание фосфора.

По данным исследований [22] в городских почвах содержание фосфат-ионов может достигать 6000 мг P₂O₅/кг почвы. Сравнение данных показывает, что обнаруженное содержание фосфора в почве на промплощадке ОАО «Фосфор» свидетельствует о проблеме серьезного антропогенного зафосфачивания территории ОАО «Фосфор».

Даже если высокое антропогенное зафосфачивание исследуемой почвы само по себе не представляет опасности, то высокое содержание фосфора в почве приводит к образованию труднорастворимых фосфатов, в том числе тяжелых металлов. Ранее уже был установлен высокий уровень загрязнения почвы с территории ОАО «Фосфор» тяжелыми металлами, и в наибольшей степени свинцом (8,4 ПДК) [22].

Результаты анализа исследуемой почвы подтверждают повышенный уровень загрязнения почвы с территории ОАО «Фосфор» тяжелыми металлами, в наибольшей степени свинцом, цинком и хромом.

В таблице 10 рассчитаны уровни превышения ПДК для ряда компонентов. Для магния, как биогенного компонента не установлены допустимые концентрации в почве, поэтому в таблице он не фигурирует.

Таблица 10 – Расчет уровня загрязнений в сравнении с ПДК

Показатель	Класс опасности	C _x , мг/кг	ПДК (ОДК), мг/кг	C _x /ПДК
Zn	1	16230	(55,0)	295,09
Pb	1	344	(32,0)	10,75
Cr	2	332	6	55,30
Ni	2	95	(20,0)	4,75
Mo	2	40	Не установлена	-
Mn	3	2061	1500	1,37
S	-	4452	160,0	27,83

Сопоставление концентраций токсичных элементов с уровнем ПДК приведено на диаграмме (Рисунок 9).

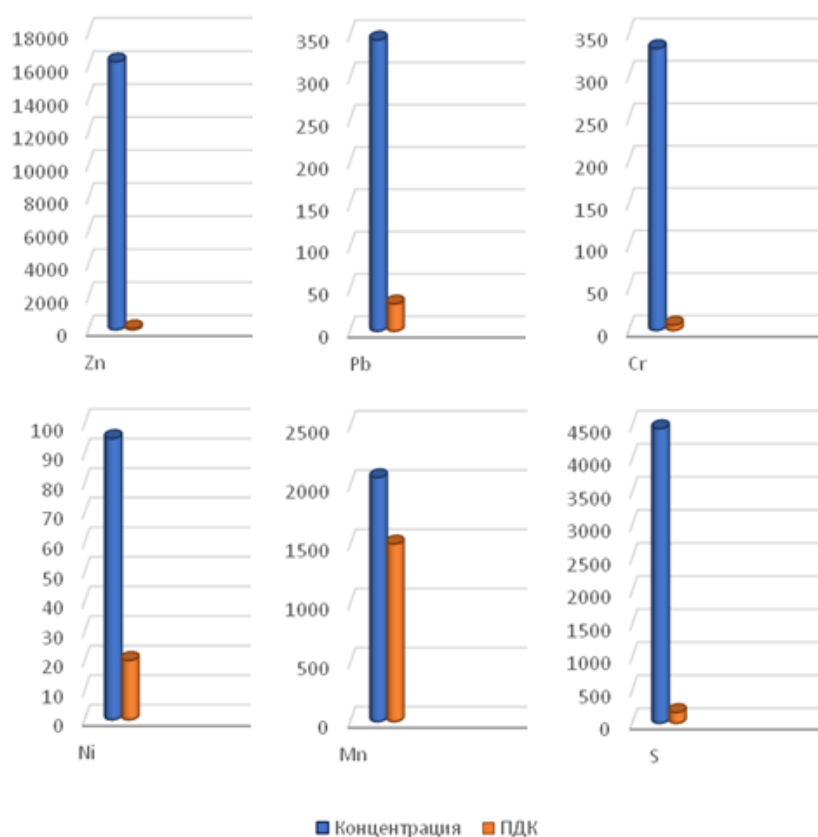


Рисунок 9 – Сопоставление содержания химических веществ почвы с территории завода с уровнем ПДК

В соответствии с Письмом Минприроды России «О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами» уровень загрязнения почвы оценивается в соответствии с данными таблицы 11.

С учетом сравнительных данных таблиц 10 и 11 загрязнение территории ОАО «Фосфор» цинком соответствует очень высокому уровню загрязнения (5 уровень), свинцом - высокому уровню (4 уровень). Загрязнение хромом – среднему уровню (3 уровень), а никелем и молибденом – низкому (2 уровень).

Как было отмечено выше, загрязнение медью и нефтепродуктами находится на 1 допустимом уровне.

Таблица 11 – Показатели уровня загрязнения земель химическими веществами

Элемент, соединение	Содержание (мг/кг), соответствующее уровню загрязнения				
	1 уровень допустимый	2 уровень низкий	3 уровень средний	4 уровень высокий	5 уровень очень высокий
Неорганические соединения					
Свинец	<ПДК	от ПДК до 125	от 125 до 250	от 250 до 600	>600
Цинк	<ПДК	от ПДК до 500	от 500 до 1500	от 1500 до 3000	>3000
Медь	<ПДК	от ПДК до 200	от 200 до 300	от 300 до 500	>500
Никель	<ПДК	от ПДК до 150	от 150 до 300	от 300 до 500	>500
Молибден	<ПДК	от ПДК до 40	от 40 до 100	от 100 до 200	>200
Хром	<ПДК	от ПДК до 250	от 250 до 500	от 500 до 800	>800
Органические соединения					
Нефть и нефтепродукты	<ПДК	от 1000 до 2000	от 2000 до 3000	от 3000 до 5000	>5000

В соответствии с нормативной документацией цинк и свинец соответствуют первому классу опасности, что характеризует их как чрезвычайно опасные химические вещества, поэтому рассмотрению этих компонентов уделено особое значение. Тем более что показан наиболее высокий уровень загрязнения этими металлами.

Оценка уровня загрязнения почвы химическими веществами проводилась в соответствии с СанПиН 201.2.3685-21 и МУ 2.1.7.730-99 также по суммарному показателю загрязнения почвы в соответствии с таблицей 12.

Суммарный показатель рассчитывался как сумма коэффициентов концентраций химических компонентов загрязнителей по формуле:

$$Z_c = \sum(K_{ci} + \dots + K_{cn}) - (n - 1), \quad (6)$$

где: K_{ci} - коэффициент концентрации i - ого компонента-загрязнителя,

n - количество определяемых, суммируемых веществ.

Коэффициент концентрации каждого вещества загрязнителя находили по формуле:

$$K_c = C_i / C_{\phi i}, \quad (7)$$

где: C_i – найденное содержание загрязняющего вещества в почве, мг/кг,

$C_{\phi i}$ – фоновое содержание вещества в почве, мг/кг.

Таблица 12 – Степени химического загрязнения почвы

Категория загрязнения	Суммарный показатель загрязнения
Чистая	-
Допустимая	< 16
Умеренно опасная	16-32
Опасная	32-128
Чрезвычайно опасная	> 128

Результаты расчета для 5 загрязняющих компонентов с учетом городских фоновых концентраций приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Сравнение содержания показателей исследуемых проб с ПДК

Показатель	Найденное содержание, мг/кг		Ci/Cφi
	Ci	Cφi	
S	4452	2204	2,0
Mn	2061	728	2,8
Zn	16230	169	96,0
Cr	332	222	1,5
Pb	344	32	10,75

По нашей фоновой пробе:

$$Z_c = K_S + K_{Mn} + K_{Zn} + K_{Cr} + K_{Pb} = 113,05$$

Полученный суммарный показатель загрязнения по 5 компонентам соответствует опасной категории загрязнения.

Расчет по региональным фоновым значениям проведен по 5 компонентам по формуле (таблица 14):

$$Z_c = K_{Mo} + K_{Mn} + K_{Zn} + K_{Cr} + K_{Pb}$$

Таблица 12 – Фоновые концентрации валовых форм металлов, мг/кг

Тяжелый металл	Zn	Pb	Cr	Mn	Mo
Фоновое содержание, мг/кг	49	19	140	650	1,5
Ci/Cfi	331,2	18,1	2,4	3,2	26,7

Полученный суммарный показатель загрязнения по 5 компонентам равен 381,4 и соответствует чрезвычайно опасной категории загрязнения.

В соответствии с Письмом Минприроды России «О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами» был рассчитан эколого-экономический ущерб от загрязнения почвы от загрязнения наиболее токсичными веществами, цинком и свинцом, в соответствии с формулой:

$$П = \sum_{i=1}^n (H_c \cdot S_i \cdot K_b \cdot K_3 \cdot K_э \cdot K_r), \quad (7)$$

где: H_c – нормированная стоимость земли, 1092 тыс.руб./га

S_i – площадь загрязненной почвы 0,0001 Га

K_b – коэффициент пересчета времени восстановления почвы, брали максимальный 10,0 в связи с низкой способностью самоочищения почв от тяжелых металлов

K_3 – коэффициент степени загрязнения, 1,5 для свинца и 2,0 для цинка

$K_э$ – коэффициент экологической значимости района загрязнения равен 1,9 для Поволжского региона

K_r – коэффициент залегания глубины химического загрязнения равен 1,0.

Найденный ущерб от загрязнения 1 м² почвы отобранной на территории ОАО «Фосфор» составил 9,337 тыс. рублей.

Выводы к Главе 2

Проведенные экспериментальные исследования загрязнения почвы территории ОАО «Фосфор» показали, что в соответствии с нормативной природоохранной документацией загрязнение почвы территории ОАО «Фосфор» цинком соответствует очень высокому уровню загрязнения (5 уровень), свинцом высокому уровню загрязнения (4 уровень), хромом – среднему уровню (3 уровень), никеля и молибдена – низкому (2 уровень).

Высокое содержание в почве цинка можно объяснить его свойством в наиболее значительной степени по сравнению с другими тяжелыми металлами снижать подвижность фосфора, что и приводит к накоплению как цинка, так и фосфора.

Суммарный показатель загрязнения почвы на территории ОАО «Фосфор», рассчитанный по городским фоновым показателям, соответствует опасному уровню загрязнения. Тогда как, расчет с учетом региональных фоновых значений показывает, что территория относится к чрезвычайно опасной категории.

Примерный эколого-экономический ущерб от загрязнения почвы по загрязнению наиболее токсичными веществами, цинком и свинцом и составляет 9,337 тыс. рублей на 1 квадратный метр. При общей площади территории в 180 га (1800 000 кв. м) эколого-экономический ущерб составит 16,8 млрд. руб.

Глава 3 Предложения по рекультивации загрязненных территорий ОАО «Фосфор»

Результатом исследования почвы территории ОАО «Фосфор» был определен высокий уровень загрязнения химическими веществами, в наибольшей степени свинцом и цинком, относящимися к 1 классу опасности. Поэтому первоочередной задачей по восстановлению загрязненной почвы территории ОАО «Фосфор» был выбран поиск путей снижения загрязнений свинцом и цинком.

Биоремедиация является экономически выгодным методом восстановления по сравнению с другими методами восстановления: механическим или химическим.

Это в равной степени экономически эффективный метод восстановления почвы. Экономичность метода составляет от 50% до 65%, когда биоремедиация использовалась для обработки 1 акра (0,4047 гектаров) загрязненной Pb почвы по сравнению с обычным методом (выемка грунта и захоронение отходов), который использовался для той же цели. Хотя биоремедиация является неразрушающим методом восстановления почвы, она обычно занимает много времени, и на ее использование для обработки загрязненных тяжелыми металлами почв иногда влияют климатические и геологические условия участка, подлежащего восстановлению.

В качестве перспективного метода восстановления территории ОАО «Фосфор» предлагается метод фиторемедиация, как экологически чистый подход. Этим методом можно на месте эффективно и недорого удалить загрязняющие вещества, особенно разлагать и детоксифицировать заражение.

Фиторемедиация – это экологически чистый и экономичный подход к борьбе с загрязнением окружающей среды. Фиторемедиация тяжелых металлов предназначена для концентрирования металлов в тканях растений, таким образом сводя к минимуму количество опасных отходов, которые необходимо обрабатывать и размещать на свалках с опасными отходами.

Однако биомасса, произведенная в процессе фиторемедиации, если ее оставить без присмотра, может повторно загрязнить окружающую среду, что приведет к вторичному загрязнению. Следовательно, необходимо эффективно использовать биомассу и управлять ею после сбора растений-фиторемедиаторов и разработать экономичный метод регенерации металлов из растительных остатков.

Типичными гипераккумуляторами и аккумуляторами, имеющими более высокую устойчивость к тяжелым металлам и способность к накоплению, чем у других растений являются индийская горчица и овсяница длинная.

Индийская горчица - это растение семейства крестоцветных, обладающее высокоразвитой транспортной системой для накопления тяжелых металлов в их побегах. Его уникальная структура позволяет извлекать, изолировать или детоксифицировать тяжелые металлы из загрязненных почв.

Между тем, овсяница высокорослая - основной корм в холодное время года и дерновая трава в умеренных регионах мира. Это потенциально полезное растение для экологической реабилитации на землях, загрязненных тяжелыми металлами, такие как кадмий, медь, свинец, цинк и никель. Оба эти растения широко используются и изучаются в фиторемедиации во всем мире.

Использование следующего подхода позволяет уменьшить концентрацию ТМ до метровой толщины почвы. Понижают содержание тяжелого металла в грунтах посредством высадки парковых газонных трав и деревьев, аккумуляторов свинца и цинка, затем очищая восстанавливаемую почву от опавших листьев. Сначала газонную траву в смеси растений, способных к произрастанию в тени, засеивают на очищаемую территорию, в следствии чего на данном участке образуется плотный травяной покров, хорошо переносящий заболевания и засуху. Смесь имеет следующий состав: 55% - овсяница тростниковая MUSTANG; 20% - райграс многолетний 1Г2;

20% - овсяница красная красная REVERENT; 5% - мятлик обыкновенный DASAS.

Высев газонной травы необходим для защиты от миграции металлов в нижние слои почвы.

Следующим этапом восстановления почвы служит посадка в качестве фиторемедиаторов деревьев каштана конского и клена остролистного, обладающих наибольшей аккумулирующей способностью к свинцу и цинку, таким образом, чтобы корневыми системами максимально перекрыть глубинно-загрязненную почву, как в вертикальном направлении, так и по горизонтали (Рисунок 10). В центре и по углам участка сажают липу крупнолистную, в качестве источника органического вещества. При этом оставляют расстояние 2-3 метра между кронами деревьев, что необходимо для удобства сбора и вывоза опавших листьев.

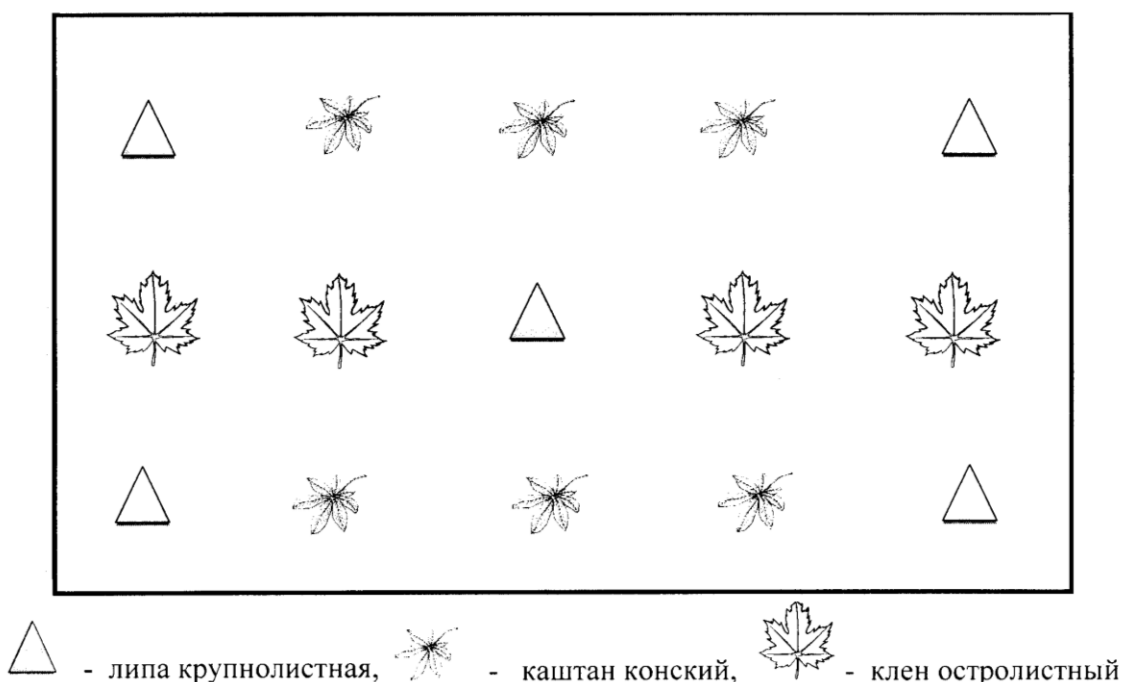


Рисунок 10 – Схема расположения древесных пород для аккумуляции тяжелых металлов

В сезон массового листопада, лиственной опад каштана и клена собирают и вывозят с территории, а листву липы оставляют на территории, в качестве источника органического вещества.

Прирост древесины каждый год позволяет извлекать большие количества свинца, только древесина каштана будет накапливать до 22,2 г свинца и 24,8 г цинка ежегодно (таблица 13). Впоследствии токсичные концентрации тяжелых металлов, сосредоточенные в почве, отчуждаются с убираемыми листьями и «разбавляются» путем миграции и аккумуляции в древесине липы, каштана и клена [27].

Таблица 13 – Количество ежегодно аккумулируемых древесиной тяжелых металлов

Порода	Количество сухой массы древесины, кг	Количество тяжелых металлов, накапливаемых древесиной, г	
		Pb	Zn
Каштан	26	22,24	24,86
Липа	11,4	0,27	1,63
Клен	14,4	1,78	24,29

Программы фиторемедиации с использованием биоэнергетических культур, лекарственных, ароматических, декоративных растений и гипераккумуляторов металлов могут быть использованы для производства биоэнергии, декоративных материалов, древесины, лекарственных и ароматических соединений и восстановления ценных металлов и, следовательно, могут предоставить расширенные финансовые возможности.

Использование заводов с высоким содержанием биомассы выгодно, потому что, помимо очистки загрязненных участков и потенциально получения ценных соединений, загрязненная остаточная биомасса может использоваться для производства биоэнергии. Таким образом, объединение фиторемедиации с производством ценных материалов и биоэнергии может сделать этот процесс экономически рентабельным [49].

В настоящее время методы дальнейшего концентрирования металлов в тканях растений включают: солнце, сушку тепловым воздухом, экологически безопасное озонирование или сжигание, компостирование, прессование и др. прессование и кислотное выщелачивание. Затем эти растения можно собрать и сжечь, чтобы восстановить металлы. Полученную биомассу утилизируют путём рекуперации ценных цветных металлов либо используют как биотопливо [18].

Выводы к Главе 3

Для восстановления загрязненной химическими веществами почвы территории площадки ОАО «Фосфор» предложен метод рекультивации, включающий использование смеси горчицы сарептской, являющейся гипераккумулятором свинца, совместно с райграсом пастбищным. Подобное комбинированное действие позволяет снижать концентрацию подвижной формы свинца и цинка в почве до 10 % от подвижной формы. Высев газонной травы необходим для защиты от миграции металлов в нижние слои почвы.

Следующим этапом восстановления почвы служит посадка в качестве фиторемедиаторов деревьев каштана конского, клена остролистного. Согласно патенту RU2642868C1 каштан конский способен депонировать до 856 мг/кг свинца, а клен остролистный до 1355 мг/кг цинка. Только древесина каштана способна накапливать каждый год порядка 22 г свинца и 24 г цинка. Впоследствии металлы убираются с листовым опадом и частично аккумулируются в древесине. Использование данного подхода позволяет уменьшить концентрацию металлов до метровой толщины почвы.

Для защиты от вторичного загрязнения окружающей среды, использованная биомасса растений может быть использована для производства биоэнергии, декоративных материалов, древесины и восстановления ценных металлов.

Заключение

Оценка состояния почвы и приобретает в последнее время все более острый социально-экономический характер, что обусловлено усилением значения антропогенных факторов. Существует настоятельная необходимость в контроле загрязнения почвы промышленных предприятий.

На территории городского округа Тольятти наиболее неблагоприятной территорией является площадка в Северном промышленном узле, занимаемая ОАО «Фосфор», поэтому именно это предприятие явилось объектом определения уровня загрязнения почв.

Санитарные правила обязывают контролировать состояние почв территорий промышленных зон по ряду показателей, в том числе pH, содержание тяжелых металлов, NO_3^- и нефтепродуктов.

На основании санитарных правил и анализа предыдущей производственной деятельности предприятия ОАО «Фосфор» были определены показатели для контроля загрязнения почв: pH, содержание P, S, K, Al, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Zr, Cr, Ti, Mo, Pb, а также NO_3^- и нефтепродуктов.

Анализ последствий антропогенного загрязнения почвы показал, что наиболее токсичными из представленного ряда являются тяжелые металлы, в первую очередь цинк и свинец.

Проведенные экспериментальные исследования загрязнения почвы территории ОАО «Фосфор» показали, что в соответствии с нормативной природоохранной документацией загрязнение почвы территории ОАО «Фосфор» цинком соответствует очень высокому уровню загрязнения (5 уровень), свинцом высокому уровню загрязнения (4 уровень), хромом – среднему уровню (3 уровень), никеля и молибдена – низкому (2 уровень).

Высокое содержание в почве цинка можно объяснить его свойством в наиболее значительной степени по сравнению с другими тяжелыми

металлами снижать подвижность фосфора, что и приводит к накоплению как цинка, так и фосфора.

Суммарный показатель загрязнения почвы на территории ОАО «Фосфор», рассчитанный по городским фоновым показателям, соответствует опасному уровню загрязнения. Тогда как, расчет с учетом региональных фоновых значений показывает, что территория относится к чрезвычайно опасной категории.

Примерный эколого-экономический ущерб от загрязнения почвы по загрязнению наиболее токсичными веществами, цинком и свинцом и составляет 9,337 тыс. рублей на 1 квадратный метр. При общей площади территории в 180 га (1800 000 кв. м) эколого-экономический ущерб составит 16,8 млрд. руб.

Для восстановления почвы на территории ОАО «Фосфор» рекомендована фиторемедиация с применением смеси горчицы сарептской, являющейся гипераккумулятором свинца, совместно с райграсом пастбищным с последующей посадкой деревьев каштана конского, клена остролистного. Подобное комбинированное действие позволяет снижать концентрацию подвижной формы свинца и цинка в почве до 10 % от подвижной формы. Высев газонной травы необходим для защиты от миграции металлов в нижние слои почвы. Прирост древесины каждый год позволяет извлекать большие количества свинца, только древесина каштана будет накапливать до 22,2 г свинца и 24,8 г цинка ежегодно. Впоследствии металлы убираются с листовым опадом и частично аккумулируются в древесине.

Биомасса, произведенная в процессе фиторемедиации, в дальнейшем может быть использована для производства биоэнергии, декоративных материалов, древесины и восстановления ценных металлов. Таким образом объединение фиторемедиации с производством ценных материалов и биоэнергии может сделать этот процесс экономически рентабельным.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Басов Ю.В., Басов А.Ю. Особенности аккумуляции тяжелых металлов гречихой в условиях техногенеза / Ю.В. Басов, А.Ю. Басов // Вестник ОрелГАУ. – 2010. – № 4. – С. 39 – 43.
2. Бганцова М.В. Использование горчицы сарептской и райграса пастбищного для фиторемедиации загрязнённых свинцом почв // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2009. – № 324 – С. 350 – 354.
3. Буркутова Л. Содержание хрома в почве и методы его определения / Л. Буркутова, Л. К. Тастанова // E-Scio. — 2021. — № 2. — С. 1-7.
4. Бушуев Н.Н. Мероприятия по рациональному использованию загрязнённых тяжёлыми металлами и радионуклидами почв. / Н.Н. Бушуев // Материалы международной научно-практической конференции «Роль мелиорации в обеспечении продовольственной и экологической безопасности России», 2009. – ч.1. – С. 80-85.
5. Бычинский В.А. Тяжелые металлы в почвах в зоне влияния промышленного города / В.А.Бычинский, Н.В.Вашукевич // Иркутск: Изд. Иркут. Ун -та. 2007, – 160 с.
6. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – Введ. 1985–01–01. – Москва. : Изд-во стандартов, 1989. – 4 с.
7. ГОСТ 17.4.3.01-2017. Охрана природы (ССОП). Почвы. Общие требования к отбору проб. – Введ. 2019–01–01. – Москва. : ФГУП «Стандартинформ», 2018. – 3 с.
8. ГОСТ 17.4.3.04-85. Охрана природы. Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения. – Введ. 1986–07–01. – Москва. : ФГУП «Стандартинформ», 2008. – 3 с.

9. ГОСТ 17.4.4.02-2017. Охрана природы (ССОП). Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. – Введ. 2019–01–01. – Москва. : ФГУП «Стандартинформ», 2018. – 9 с.
10. ГОСТ 26204-91. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО. – Введ. 1993–07–01. – М. : Издательство стандартов, 1992. – 6 с.
11. ГОСТ 26428-85. Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке. – Введ. 1986–01–01. – М. : Издательство стандартов, 1985. – 8 с.
12. ГОСТ 26483-85. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО. – Введ. 1985–03–26. – М. : Издательство стандартов, 1985. – 6 с.
13. ГОСТ 26490-85. Почвы. Определение подвижной серы по методу ЦИНАО. – Введ. 1986–07–01. – М. : Издательство стандартов, 1985. – 4 с.
14. ГОСТ 277537.7-88. Грунты тепличные. Методы определения нитратного азота. – Введ. 1988–12–23. – М. : Издательство стандартов, 1989. – 9 с.
15. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». — М.: Минприроды России; НИА-Природа. — 2016. — 639 с.
16. Гул К., Турметова Г.Ж., Убайдуллаева А.К., Бабаева Г.А. Применение метода фитоэкстракции для очистки загрязненных тяжелыми металлами почв / К. Гул, Г.Ж. Турметова, А.К. Убайдуллаева, Г.А. Бабаева // *Manas Journal of Agriculture and Life Science*. – 2015. – № 1. – С. 87 – 91.
17. Джалил П.Б., Ширвани А. Оценка способности фиторемедиации почвы с помощью ели обыкновенной / П.Б. Джалил, А. Ширвани // *Лесной вестник*. – 2011. – №4. – С. 187 – 188.

18. Домрачева Л.И. Использование организмов и биосистем в ремедиации территорий. // Теоретическая и прикладная экология. – 2013. – № 5. – С. 4 – 16.
19. Ежегодник. Загрязнение почв Российской Федерации токсикантами промышленного происхождения в 2018 году. – Обнинск: ФГБУ «НПО «Тайфун». – 2019. – 121 с.
20. Ларешин В.Г., Бушуев Н.Н., Скориков В.Т., Шуравилин А.В. Сохранение и повышение плодородия земель сельскохозяйственного назначения: учеб. пособие. – М.: РУДН, 2008. – 172 с.
21. Лукин С.В. Мониторинг содержания хрома в сельскохозяйственных культурах и почвах / С.В. Лукин // Достижения науки и техники АПК. — 2011. — № 06. — С. 54-55.
22. Михайлюк Е.А. Проблема антропогенного зафосфачивания почв и возможность микробиологической ремедиации. // Материалы студ. науч.-практ. конф., Тольятти, Волжский университет им.В.Н.Татищева.- 2016. С.147-150.
23. МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. – Введ. 1999–02–05. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999. – 19 с.
24. Мырзахметова Б.Б., Бестереков У.Б., Петропавловский И.А., Киселев В., Почиталкина И.А. Кинетические закономерности разложения низкосортных фосфоритов жидкофазным методом в условиях рецикла маточного раствора // Химическая промышленность сегодня. - 2012. – №5. – С. 6 – 9.
25. Мырзахметова Б.Б., Бестереков У., Туйебаева М.К., Механическое обогащение фосфоритов Каратау // Сборник трудов конференции «Научное пространство Европы». – 2012. – С.44 – 47.
26. Оценка степени загрязнения тяжёлыми металлами компонентов природной среды г. Свирска Иркутская область /Известия Иркутского

государственного университета / Серия Биология Экология 2015 год №11 – С. 81 – 92.

27. Пат. 2642868С1 Российская Федерация, МПК51 В 09 С 1/00. Способ снижения концентраций тяжелых металлов в почвах городских территорий / Неведров Н.П., Проценко Е.П., Терехов В.И.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Курский государственный университет». – № 2017110137/17 ; заявл. 17.03.27 ; опубл. 18.01.29, Бюл. № 4. – 9 с.

28. ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.46-06. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм тяжелых металлов и токсичных элементов (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии. – Введ. 2008–03–04. – Москва, 2008. – 20 с.

29. ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.64-10. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, отходов производства и потребления гравиметрическим методом. – Введ. 2010–02–18. – М. : ФГУ «ФЦАО», 2010. – 14 с.

30. ПНД Ф 16.1:2.3:2.2:3.57-08. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли алюминия в почвах, осадках сточных вод, шламах, отходах производства и потребления, активном иле очистных сооружений, донных отложениях фотометрическим методом с алюминоном. – Введ. 2008–12–26. – Москва, 2008. – 18 с.

31. Посевные площади, валовой сбор и урожайность сельскохозяйственных культур по всем категориям хозяйств // Статистический сборник №1207. – Орёлстат.:2008. – 160 с.

32. РД 52.18.685-2006. Методические указания. Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии.

– Введ. 2008–01–01. – М. : Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет), 2007. – 40 с.

33. Самтанова Д.Э. Мониторинг содержания хлорид-ионов и сульфат-ионов в пластовых водах нефтяных месторождений северо-западного прикаспия. // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5. –

с. 462.

34. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания»

35. Сердюкова А. Ф., Барабанщиков Д. А. Последствия загрязнения почвы тяжелыми металлами. // Молодой ученый. — 2017. — №51. — С. 131-135.

36. Серегин И.В., Иванов В.Б. Физиологические аспекты токсического действия кадмия и свинца на высшие растения / И.В. Серегин, В.Б. Иванов // Физиология растений – 2001. –Т. 48. – С. 606 – 630.

37. Ткаченко Л.Н. Динамика аммиачного азота в верхнем слое почвы при выращивании озимой пшеницы с применением сложного компоста / Л.Н. Ткаченко, В.В. Федоров // Экологический Вестник Северного Кавказа. — 2015. — № 3. — С. 70-72.

38. Цыкин Р. А. Натечный фосфорит пещеры Археологической (Кузнецкий Алатау). Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, С. 172 – 176.

39. Шакирова А. Д., Исламова А.А. Мониторинг почвы в зоне влияния асфальтобетонного завода / *Juvenis scientia* 2019 год №7 – С. 4 – 7.

40. Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки сельскохозяйственных районов // Экологическая экспертиза. – 2004. – № 4. – С. 67-90.

41. Abedin M. J., Feldmann J., Meharg A. A. “Uptake kinetics of arsenic species in rice plants,” *Plant Physiology*, vol. 128, no. 3, pp. 1120–1128, 2002.

42. Arnold Tatu G. L., Vladut N. V., Voicea I., Vanghele N. A., Pruteanu M. A.. Removal of heavy metals from a contaminated soil using phytoremediation. MATEC Web of Conferences, 305 // MATEC Web of Conferences 305. – 2020. – c. 7.
43. Ashraf M.A., Maah J., Yusoff I. Soil Contamination, Risk Assessment and Remediation // InTech. – 2014. – Chapter 1. – C. 56.
44. Chibuikel G. U., Obiora S. C. Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods // Applied and Environmental Soil Science. – 2014. – C. 1-12.
45. Effiong Ukorebi Etim. Lead Removal from Contaminated Shooting Range Soil using Acetic Acid Potassium Chloride Washing Solutions and Electrochemical Reduction // Journal of Health & Pollution. – 2017. – C. 22 – 31.
46. Lin H.K., Man X.D., Walsh D.E. Lead Removal via Soil Washing and Leachin // JOM. – 2001. – C. 22 – 25.
47. Neina D. The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation // Applied and Environmental Soil Science. – 2019. – C. 1-9.
48. Niu H., Leng Y., Li X., Yu Q., Wu H., Gong, J., Li H., Chen K. Behaviors of cadmium in rhizosphere soils and its interaction with microbiome communities in phytoremediation // Chemosphere. – 2020. – Volume 269. – C. 1 –9.
49. Pallavi Sharma, Jha A.B, Kuldeep Bauddh, JohnKorstad, R.S.Dubey. Efficient utilization of plant biomass after harvesting the phytoremediator plants // Elsevier. – 2021. – C. 57-84.
50. Poels C.L.M., Veerkamp W.Hazard assessment of chemical contaminants in soil // Toxicology Letters – 1992. – C. 503.
51. Sherine M. Shehata, Reham K. Badawy and Yasmin I. E. Aboulsoud. Phytoremediation of some heavy metals in contaminated soil. // Bulletin of the National Research Centre. – 2019.– C. 1-15.
52. Shu- Fen Cheng, Chin- Yuan Huang, Yao- Ting Tu. Remediation of soils contaminated with chromium using citric and hydrochloric acids: the role of

chromium fractionation in chromium leaching. // Taylor & Francis. – 2011.– C. 879-889.

53. Wuana R. A., Okieimen F. E., Imborvungu J. A. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids // J. Environ. – 2010.– C. 485-496.

54. Weijin Feng, Shirong Zhang, Qinmei Zhong, Guiyin Wang, Xiaomei Pan, Xiaoxun Xu, Wei Zhou, Ting Li, Ling Luo, Yanzong Zhang. Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: Properties, optimization, and risk assessment. // Journal of Hazardous Materials. – 2020.– C. 1-38.

55. Yuhuan Sun, Feng Guan, Weiwei Yang, Fayuan Wang. Removal of Chromium from a Contaminated Soil Using Oxalic Acid, Citric Acid, and Hydrochloric Acid: Dynamics, Mechanisms, and Concomitant Removal of Non-Targeted Metals. // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2019.– C. 1-14.

56. Zahra Atafar, Alireza Mesdaghinia, Jafar Nouri, Mehdi Homaei, Masoud Yunesian, Mehdi Ahmadimoghaddam, Amir Hossein Mahvi.

Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. // Environ Monit Assess. – 2010.– C. 83-89.

57. Zhiguo He, Shuzhen Li, Lisha Wang, Hui Zhong. Characterization of Five Chromium-Removing Bacteria Isolated from Chromium-Contaminated Soil. // Water Air Soil Pollut. – 2014.– C. 1-10.