



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

Институт химии и инженерной экологии

---

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

\_\_\_\_\_ М.В. Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

### **ЗАДАНИЕ**

#### **на выполнение бакалаврской работы**

Студент: Шевченко Виктория Михайловна

1. Тема: Разработка комплекса мероприятий по очистке почв от фосфорсодержащих загрязнений

2. Срок сдачи студентом законченной выпускной квалификационной работы  
14 июня 2017 г.

3. Исходные данные к бакалаврской работе:

3.1 Анализ проблемы фосфорных загрязнений почв на основе материала из  
Института Экологии Волжского бассейна РАН.

3.2 Анализ проблемы фосфорных загрязнений почв на примере почв с  
территории ОАО «Фосфор».

4. Содержание выпускной квалификационной работы:

4.1 Провести анализ теоретических источников по проблеме загрязнения  
почв фосфорсодержащими соединениями и их очистке.

4.2 Сравнительный анализ методов и способов очистки почв от  
фосфорсодержащих загрязнений.

4.3 Провести экспериментальные исследования эффективности различных биоремедиационных или биосорбционных смесей различного состава.

4.4 Разработать и экспериментально апробировать комплекс мероприятий по очистке почв, загрязненных фосфорсодержащими соединениями.

5. Дата выдачи задания « 26 » января 2017г.

Руководитель бакалаврской работы

В. В Заболотских

---

(подпись)

---

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

В. М. Шевченко

---

(подпись)

---

(И.О. Фамилия)

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

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

\_\_\_\_\_ М.В. Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**  
**выполнения бакалаврской работы**

Студента: Шевченко Виктории Михайловны

по теме: Разработка комплекса мероприятий по очистке почв от фосфорсодержащих загрязнений

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	15.05.2017	22.05.2017	Выполнено	
Провести анализ теоретических источников по проблеме загрязнения почв фосфорсодержащими соединениями и их очистке	17.05.2017	26.05.2017	Выполнено	
Сравнительный анализ методов и способов очистки почв от фосфорсодержащих загрязнений	20.05.2017	29.05.2017	Выполнено	
Провести экспериментальные исследования эффективности различных биоремедиационных или биосорбционных смесей различного состава	23.05.2017	01.06.2017	Выполнено	
Разработать и	25.05.2017	03.06.2017	Выполнено	

экспериментально апробировать комплекс мероприятий по очистке почв, загрязненных фосфорсодержащими соединениями				
Заключение	03.06.2017	08.06.2017	Выполнено	

Руководитель бакалаврской работы

В. В. Заболотских

\_\_\_\_\_  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

В.М. Шевченко

\_\_\_\_\_  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

**Бакалаврскую работу выполнила:** Шевченко В.М.

**Научный руководитель:** Заболотских В.В.

Бакалаврская работа посвящена вопросу разработки комплекса мероприятий по очистке почв от фосфорсодержащих загрязнений.

**Цель работы:** снижение негативного воздействия фосфорсодержащих загрязнений на почвы на основе разработки комплекса фиторемедиационных мероприятий.

Бакалаврская работа состоит из 67 страниц, введения, включает 28 рисунков и 18 таблиц, также в работу входит список литературы, состоящий из 64 источников, в том числе 6 иностранных.

В начале работы представлен анализ теоретических источников по проблеме фосфорного загрязнения почв.

Затем рассматриваются различные методы очистки почв от фосфорных загрязнений, в особенности акцентируется внимание на методе фиторемедиации, основанном на использовании растений в процессах очистки почв от загрязнений.

В работе представлены результаты экспериментов по очистке почв от фосфорных загрязнений методом фиторемедиации с использованием различных фиторемедиантов, среди исследуемых растений наиболее эффективным фиторемедиантом фосфорсодержащих соединений оказались вика и смесь фиторемедиантов вика и люцерна.

В конце работы представлены результаты тестирования образцов почв после очистки их фиторемедиантами. На основании исследований предложены фиторемедиационные мероприятия для очистки почв заброшенной территории нефункционирующего предприятия ОАО «Фосфор», являющегося источником экологического загрязнения города Тольятти.

## ABSTRACT

The title of the work is «Development of Complex Measures on Cleaning of Soils from Phosphate Pollution».

The aim of the work is to give some information about reducing the negative impact of phosphate pollution on the soil which is based on the development of complex phytoremediation events.

The diploma paper consists of 67 pages: 4 chapter, introduction, 28 figures, 18 tables, the list of 64 references including 6 foreign sources.

We first analyze theoretical sources on the problem of phosphorous pollution of soils.

We then consider various methods of cleaning soils from phosphorus contamination, in particular the attention is focused on the method of phytoremediation which is based on the use of plants in process of cleaning soils from contamination.

We also present the result of the experiments on clearing soils from phosphate contaminants by the method of phytoremediation using different phytoremediation, among the studied plants, the most effective phytoremediation phosphorus-containing compounds were vetch and a mixture of phytoremediation vetch and alfalfa.

Finally, we present the testing results of soil samples after cleaning them by phytoremediate. Based on the research activities we propose phytoremediation to clean soil of an abandoned site defunct company JSC "Phosphor", which is a source of environmental pollution in the city of Togliatti.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	10
1. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ПО ПРОБЛЕМЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ИХ ОЧИСТКЕ.....	12
1.1 История изучения влияния фосфора на почвы .....	12
1.2 Способы исследования фосфатного режима почв.....	14
1.3 Влияние природных факторов на фосфатный режим почв .....	16
1.4 Источники антропогенного загрязнения почв и их влияние на фосфатный режим.....	19
1.5 Сельское хозяйство, как источник фосфорных загрязнений.....	19
1.6 Деятельность промышленных предприятий, как источник фосфорных загрязнений .....	22
1.7 Бытовая деятельность как источник фосфорного загрязнения .....	23
2. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ И СПОСОБОВ ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ.....	25
2.1 Методы очистки почв от загрязнений.....	25
2.2 Биологические методы очистки.....	26
2.3 Фиторемедиация.....	27
2.4 Фитовосстановление фосфорзагрязненных земель.....	29
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФИТОРЕМЕДИАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА .....	34
3.1 Экспериментальное определение концентраций фосфорных соединений, оказывающих токсичное воздействие на почву.....	34
3.2 Определение токсичности фосфорных удобрений.....	38
3.3 Фиторемедиация фосфорзагрязненных почв .....	42

3.4 Наиболее эффективный фиторемедиант для очистки почв от фосфорных загрязнений .....	48
4. РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ОЧИСТКЕ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ .....	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	60
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	62

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность исследования:**

1. Соединения фосфора, как правило, рассматриваются как источник питательных веществ для растений и микроорганизмов, проблема их отрицательного воздействия на состояние почвы при достижении определенной концентрации остается мало изученной.

2. Антропогенная деятельность, связанная с масштабным производством фосфорсодержащих соединений и их продуктов не сопровождается усиленным контролем за состоянием окружающей среды, так как соединения фосфора не считаются особо опасными и оказывающими сильное токсическое действие на состояние окружающей среды.

3. На территории города Тольятти находится заброшенное предприятие ОАО «Фосфор», ранее занимавшееся производством желтого фосфора и ортофосфорной кислоты, а также выпускавшее фосфорные удобрения и порошки. Сейчас территория завода представляет собой скопление около 60 тонн ядовитых не утилизированных фосфорсодержащих отходов I-III класса опасности, которые вымываются грунтовыми водами в водоемы, вызывая их эвтрофикацию, или выносятся ветром с почвы в виде пыли, попадая в городскую зону. Это создает угрозу для здоровья населения, поэтому так важно осуществить очистку почв от вредных соединений.

4. Применение биологических методов очистки окружающей среды, в том числе и почв, является одним из перспективных направлений для решения экологических проблем.

**Цель работы:** снижение негативного воздействия фосфорсодержащих загрязнений на почвы на основе разработки комплекса фиторемедиационных мероприятий.

Для реализации заданной цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести анализ теоретических источников по проблеме загрязнения почв фосфорсодержащими соединениями и их очистке.

2. Провести сравнительный анализ методов и способов очистки почв от фосфорсодержащих загрязнений

3. Провести экспериментальные исследования эффективности различных фиторемедиационных смесей различного состава в очистке почвы от фосфорсодержащих соединений.

4. Разработать и обосновать эколого-экономическую эффективность мероприятий по очистке почв, загрязненных фосфорсодержащими соединениями.

# 1. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ПО ПРОБЛЕМЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ИХ ОЧИСТКЕ

## 1.1 История изучения влияния фосфора на почвы

Общее содержание фосфора на нашей планете составляет приблизительно  $10^{19}$  тонн. Из них  $10^{15}$  тонн находится в земной коре, что составляет 0,08 – 0,12 вес. % [25].

В природе фосфор входит в состав различных минералов, основными из которых являются фосфаты кальция, изверженный апатит и осадочные фосфориты [12].

Фосфор был открыт ещё в 1669 году немецким алхимиком Брандтом в результате опыта по выпариванию мочи. Но как химический элемент он стал известен лишь с 1777 года благодаря французскому химику Лавуазье.

В периодической системе Д.И.Менделеева элемент фосфор P занимает центральное положение, поэтому он может вступать во взаимодействие почти со всеми элементами кроме инертных газов и благородных металлов, что обуславливает разнообразие соединений фосфора в почве, а также его активное участие в протекающих в ней биохимических процессах. В связи с этим важным вопросом является изучение процессов трансформации фосфора в почвах. В результате многочисленных исследований было выявлено, что фосфор в почве малоподвижен [5]. Варингтон выявил, что внесение в почву подкисленных форм фосфора улучшает его подвижность [36]. А в некоторых источниках говорится о том, что на перемещение фосфора оказывает влияние технология обработки почв или температурные условия и влажность [14].

Фосфор в виде фитиновой кислоты содержится в семенах растений, а в форме других органических соединений присутствует в стеблях, листьях, плодах. Фосфор также является одним из основных микроэлементов необходимым для жизнедеятельности живых организмов. Основными

источниками этого элемента для них являются растения. Они в свою очередь черпают фосфор из почвы. Но несмотря на значительное содержание фосфора в почве, для растений он находится в труднодоступной форме. В связи с этим, изучение фосфатного режима почв стало основной задачей многих учёных [2].

Так как подвижный фосфор является доступным для растений, были разработаны различные методы определения таких форм в почве [35].

Многочисленные исследования различных образцов почв показали, что их фосфатный режим зависит от типа почвы. Впоследствии были изучены различные типы почв и установлены закономерности распределения фосфорных соединений в них [28].

Было установлено, что самыми богатыми по содержанию подвижных форм фосфора являются черноземные земли, а незначительное их количество приходится на дерново-подзолистые, каштановые, сероземные [16].

Решение проблемы дефицита фосфорсодержащих соединений в почве осуществляется преимущественно за счет внесения минеральных удобрений. Их влияние на растения и состояния земель изучали: Минеев В.Г., Доспехов Д.К., Бабарина Э.А., Кудеярова А.Ю., Уточкин В.Г.

А.В. Соколовым в 1985 г. был выдвинут термин «зафосфачивание», суть которого заключается в чрезмерном обогащении почвы фосфорсодержащими соединениями, что нарушает природный питательный баланс питательных веществ в ней. Исследования учёного показали, что длительное внесение минеральных удобрений является неэффективным и требуется разработка новых способов решения проблемы дефицита фосфорного питания [22].

Кроме того, известно, что микроорганизмы способствуют минерализации и закреплению фосфора в почве. Что создает предпосылки для создания бактериальных препаратов для преобразования соединений фосфора в доступную для растений форму [42,64].

Также необходимо разработать способы удаления из почвы избыточного фосфора, возникшего из-за нерационального применения удобрений [40].

Кроме того, фосфорными соединениями загрязнены не только сельскохозяйственные угодья, но и почвы городских районов, отрицательное воздействие на которые оказывает промышленная и бытовая деятельность человека [6].

Таким образом, очистка почв от фосфорсодержащих загрязнений является малоизученным вопросом, а разработка методов биоремедиации почв от них перспективным направлением современной науки [7].

## **1.2 Способы исследования фосфатного режима почв**

Фосфатный режим почв характеризуется количественным содержанием в почве соединений фосфора, их доступностью для растений, а также процессами их превращений и миграций в почвенном слое [39,58].

Фосфатный режим определяется следующими показателями [44]:

- валовое (общее) содержание фосфора [57];
- содержание минеральных и органических форм фосфора;
- содержание подвижных фосфатов;
- буферная способность почв (способность почвы сохранять свой состав при оказании на неё химического воздействия) по отношению к фосфору [53].

Методы изучения фосфорного состояния почв весьма разнообразны. Их применение зависит от типа почв [46]. В таблице 1 представлены методы, использующиеся для определения основных критериев фосфатного режима на почвах различного типа.

**Таблица 1 - Показатели фосфатного режима почв и методы их определения**

<b>Формы нахождения элементов</b>	<b>Почвы</b>	<b>Метод определения</b>	<b>Примечание</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Валовые формы	Все Некарбонатные	По Гинзбург	Показывает запас фосфора в почве, критерий плодородия почв.
Подвижные формы соединений фосфора	(Нечерноземная зона)  Некарбонатные (Черноземная зона)  Карбонатные	По Кирсанову (ГОСТ 26207-91)  По Чирикову (ГОСТ 26204-91)  По Мачигину (ГОСТ 26205-91)	Характеризуют общее количество подвижных фосфатов, при которых устанавливается равновесии между твердыми фазами почвы и почвенным раствором и является критерием плодородия почв.
Фракционный состав минеральных фосфатов	Все, кроме торфяных	По Гинзбург-Лебедевой	Показывает механизм трансформации фосфатов в почве. Позволяет выделить фракции минеральных фосфатов, различающихся по основности, степени окристаллизованности, растворимости и доступности растениям.
Фракционный состав минеральных форм фосфатов	Торфяные	Модификация метода Чанга-Джексона	Показывает содержание фосфатов щелочных и щелочноземельных элементов, высокоосновных фосфатов кальция. Критерий плодородия почв. Характеризует степень устойчивости почв к истощению.

## Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Баланс фосфора	Все	Разностный метод: -содержание фосфора в исходных объектах (до начала слежения) и периодическое (по окончании ротации) его изменение; -учёт выноса с урожаем товарной и побочной продукции сельскохозяйственных культур; -потери при эрозии	Оценка фосфатного состояния почв, на ее основе осуществляется разработка мероприятий по регулированию плодородия почв и степени истощения по фосфору.

Анализ существующих методов определения фосфатного состояния почв показал, что они являются не точными. Это связано с использованием во многих из них в качестве экстрагента сильных кислот и щелочей [55].

Таким образом, для получения достоверных результатов о фосфатном режиме почв необходимо усовершенствовать методы их исследования.

### 1.3 Влияние природных факторов на фосфатный режим почв

Круговорот фосфора в природе отличается от круговорота других элементов (N, P, O), так как его газообразные соединения почти не принимают участия в этом процессе. Поэтому циркуляция фосфорсодержащих соединений осуществляется преимущественно посредством почвы. Фосфор попадает в круговорот за счет разложения фосфорных горных пород, а также живых организмов и продуктов их жизнедеятельности и потребляется растениями [52,62]. Кроме того, большая часть фосфора выветривается из почвы или выносится из нее с атмосферными осадками или грунтовыми водами, попадая в гидросферу, он накапливается в виде отложений и возвращение фосфора в круговорот становится почти невозможным. В результате чего, многие почвы испытывают фосфорный дефицит [9].

Следует отметить, что влияние природных факторов, определяющих миграцию фосфора на разных участках земного шара неодинаково, что обуславливает неравномерное распределение фосфорных соединений в различных типах почв. Среди них выделяют [14,16]:

- Уровень pH почвы. Этот показатель определяет соотношение между недиссоциированными молекулами фосфорной кислоты и разновалентными фосфат-анионами:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  в почвенном растворе.

- Температура. Влияет на скорость поглощения почвой фосфатов. Кроме того, высокие температуры приводят к высушиванию почвы, что способствует увеличению подвижности фосфатов [38].

- Влажность. Увеличение влажности повышает количество  $\text{P}_2\text{O}_5$  и улучшает растворимость в почве фосфорной кислоты [63].

- Гранулометрический состав почвы. Этот критерий определяет степень поглощения почвой фосфорной кислоты. Так мелкоструктурные почвенные формы обладают лучшей поглощающей способностью, чем крупноструктурные [51].

- Наличие в почве иных элементов и соединений.

Так,  $\text{SiO}_2$  усиливает подвижность фосфора в почве и способствует лучшей растворимости фосфорных соединений в ней. А ионы  $\text{Ca}^{2+}$  улучшают сорбционную способность почв

- География почв. Так, в СССР учёными Почвенного Института имени В.В. Докучаева совместно с исследователями из МГУ было разработано почвенно-географическое районирование территории [50].

В таблице 2 представлены различные типы почв и содержание в них основных форм Р.

**Таблица 2 - Содержание фосфора в различных типах почв**

Типы почв	pH	Содерж. гумуса, %	Вал.Р %	Орг.Р от вал. %	Подвиж.Р	Мин.Р
1	2	3	4	5	6	7
Дерново-подзолист.	4-5	2-4	0,08-0,16	18-45	Запад.р-н. много, центр.р-н. – средне, восточ.р-н - нет	фосфаты полуторных окислов
Серые-лесные	5-5,5	1-3	0,13-0,2	20-50	Запад.р-н. много	
Чернозем	7	4-10	0,15-0,35	50-70	Наиболее богаты	фракции фосфата Са
Каштан.	7,5-8,5	Среднее 2-5	0,12-0,13	30-55	Бедны	20—30%
Солончаки	7,3-11	1-10	0,08-0,15	30 -60	Низкое	Различ. состав
Сероземы		1-2	0,11	10		Фосфаты Са
Субтропич.		2-7	0,11-0,13	20-35	Бедны	труднодоступны

Таким образом, фосфатный режим почв, его миграции, взаимодействие с другими компонентами в значительной степени определяется природными факторами и любое нерациональное вмешательство в естественную среду может привести к нарушению баланса фосфора в природе.

#### **1.4 Источники антропогенного загрязнения фосфорными соединениями почв и их влияние на фосфатный режим**

Интенсивная хозяйственная и промышленная деятельность человека оказывает негативное воздействие на состояние окружающей среды в целом и почв в частности [1].

Почва – сложная система, в которой протекают важные биохимические процессы, поэтому антропогенное воздействие на нее может нарушить их ход, изменить свойства почв и привести к их загрязнению [47].

Загрязнение почв – внесение в почвенный покров новых нехарактерных для ее состава веществ, или превышение концентрации уже существующих в почве соединений [49].

Несмотря на то, что фосфор является одним из основных элементов, необходимых для роста и развития растений, его избыточное содержание может привести к «зафосфачиванию» почв, нарушению его биологического круговорота, а также стать причиной эвтрофикации водоёмов, вследствие того, что большая часть фосфорных соединений вымывается из почвы грунтовыми водами и атмосферными осадками и попадает в гидосферу [10].

Основными источниками фосфорных загрязнений почв выступают:

- сельское хозяйство (фосфорные удобрения);
- деятельность промышленных предприятий;
- добыча фосфорных руд[29];
- бытовая деятельность людей (моющие средства).

Рассмотрим воздействие каждого из этих факторов на почву и оказываемые ими последствия.

#### **1.5 Сельское хозяйство как источник фосфорных загрязнений**

Фосфор необходимый элемент для роста и развития растений. Обеспеченность почв многих земледельческих районов подвижным фосфором довольно низкая, что приводит к снижению урожайности сельскохозяйственных культур [56]. Основным решением данной проблемы

является внесение в почву фосфорных удобрений. Переход фосфатов удобрений в доступную для растений форму представляет собой совокупность сложных механизмов и процессов, протекающих в почве: процессы их растворения и осаждения; переход в более кислые формы под воздействием образующихся угольной, азотной и органической кислот; трансформация минеральных и органических фосфатов в результате деятельности микроорганизмов; взаимодействие с другими компонентами почвы, длительность применения удобрения их состав [29, 59].

Основные виды фосфорных удобрений представлены в таблице 3.

**Таблица 3 - Фосфорные удобрения**

Категории	Пример	Хим.форм.	Состав,%	Внешний вид
1	2	3	4	5
Водорастворимые	простой	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{P}_2\text{O}_5$ :16-23,5 $\text{CaSO}_4$ :40 Гипс:50 $\text{H}_2\text{O}$ :<5 + Фосфаты Fe и Al	светло-серый порошок, кислый, с запахом серной и фосфорной кислот, гранулированный
	обогащённый	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{CaSO}_4$	$\text{P}_2\text{O}_5$ :23,5-25,5 $\text{CaSO}_4$ :40 $\text{H}_2\text{O}$ :<5	светло-серый порошок, кислый, с запахом серной и фосфорной кислот, способный комковаться, гранулированный
	двойной	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{P}_2\text{O}_5$ :50 Гипс:0 $\text{H}_2\text{O}$ :<4 $\text{H}_3\text{PO}_4$ :2,5	гранулированный
	суперфос	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$ :38-40	прочные, серые, малогигроскопичные, хорошо сыпучие гранулы размером 2-3 мм
Цитраторастворимые	Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$ :25-35 $\text{H}_2\text{O}$ :<8 F:0,1-0,2	светло-серый или белый порошок, не слеживается. Не гранулир.

**Продолжение таблицы 3**

1	2	3	4	5
Труднорастворимые	Фосфоритная мука	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + примеси $\text{CaCO}_3$ , $\text{CaF}_2$ , $\text{MgCO}_3$ и др	$\text{P}_2\text{O}_5$ 19-30	Негигроскопична, не слеживается, порошок зем - листо-серого или бурого цвета.

Большая часть выпускаемых фосфорных удобрений представлена водорастворимыми формами [42]. Но в их состав помимо простых фосфатных солей входит незначительное количество двойных комплексных соединений, которые почти нерастворимы в воде и не используются растениями, в результате они накапливаются в почвах (остаточные фосфаты), что обуславливает их зафосфачивание [45]. Со временем этот эффект усиливается, так как при систематическом внесении фосфорных удобрений происходит увеличение содержания остаточных форм фосфора в почве, а меры по их возвращению в агрокруговорот, как правило не применяются. Взаимодействие фосфорных удобрений с другими компонентами почв: (гидроксиды и оксиды металлов, глинистые минералы, карбонаты кальция и магния, органо-минеральные образования, природные формы фосфора) приводит также к изменению их фосфатного режима и нарушению биогенного круговорота этого элемента [31].

Со временем внесенный с удобрением фосфор переходит в соединения почвы. Скорость этого процесса зависит от формы и дозы удобрения. В результате, под действием сложных физико-химических превращений снижается доступность фосфорных соединений [43]. Так, например, на кислых дерново-подзолистых и серых оподзоленных почвах при внесении суперфосфата остаточные формы превращаются в фосфаты оксидов железа и алюминия, а в черноземных в нерастворимые фосфаты кальция. При этом трансформация фосфатов алюминия осуществляется быстрее, чем в фосфатов железа. При использовании фосфоритной муки трансформация фосфатов удобрений происходит медленно, при этом увеличивается содержание фосфатов кальция [32].

Отрицательное воздействие фосфорных удобрений на почву обусловлено их составом [39]. Они содержат тяжелые металлы, так как фосфорные руды, используемые при их производстве значительно обогащены этими элементами. Также в них присутствуют остатки кислоты, используемой в ходе технологического процесса[54]. Эти компоненты и остаточный фосфор удобрений могут выноситься с полей (таяние снега, ветровая эрозия, грунтовые воды) и попадать в водоемы, загрязняя их [34].

Таким образом, роль удобрений в сельском хозяйстве неоднозначна. С одной стороны, они способствуют повышению плодородия почв, а с другой наносят значительный урон почве и окружающей среде, вследствие их нерационального использования.

## **1.6 Деятельность промышленных предприятий как источник фосфорных загрязнений**

Источником фосфорного загрязнения почв в городах является деятельность промышленных предприятий, в первую очередь производящих минеральные удобрения. Их негативное воздействие на окружающую среду проявляется в следующих факторах [17]:

### **1. Выбросы вредных веществ в атмосферу.**

Например:

- 2-4% газообразного фтороводорода ( $\text{HF}$ ) и четырехфтористого кремния ( $\text{SiF}_4$ ), выделяются на этапе подготовки сырья;

- Фосфаты, фториды, пыль, тяжелые металлы ( $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ) и радионуклиды ( $\text{Pb-210}$ ,  $\text{Po-210}$ ), образуются при производстве  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , используемой для выщелачивания фосфатных руд на этапе подготовки

А способы очистки газообразных выбросов не позволяют снизить их ниже нормы.

### **2. Пылевой фактор.**

Проявляется при транспортировке, разгрузке, хранении сырья [52].

3. Сброс ядовитых соединений в природные водоемы сточными водами, которые не могут быть возвращены в технологический цикл и не проходят должную систему очистки [60].

Стоки могут содержать такие элементы как тяжелые металлы (Cd, Hg, Pb), фториды, фосфорную кислоту, радионуклиды (PO-210, Pb-210)

4. Опасные материалы.

Производство фосфорсодержащих удобрений сопряжено с использованием опасных материалов (кислоты, аммиак и др.) [59].

5. Отходы, которые, как правило, не утилизируются (фосфогипс).

Эти факторы отрицательно сказываются не только на состоянии атмосферы и водной среды, но и являются источником загрязнений для почвы. Так как она является мощным накопителем, на ней оседает ядовитая пыль, почвенный покров впитывает в себя загрязненные фосфорсодержащими соединениями осадки [41]. Кроме того, вовремя не утилизированные отходы выделяют в почву вредные компоненты, примером является предприятие ОАО «Фосфор».

В результате эти соединения выветриваются или выносятся из почвы со сточными водами, попадая из промышленной зоны в жилую, что нарушает экологическую обстановку города и составляет угрозу для здоровья жителей.

### **1.7 Бытовая деятельность как источник фосфорного загрязнения**

В современном мире довольно трудно представить бытовую деятельность человека без синтетических моющих средств (СМС) [61].

Синтетические моющие средства – сложные смеси химических соединений (порошки, мыла, средства для мытья посуды и др.). Их основу составляют поверхностно-активные вещества ПАВ[58]. Но для повышения эффективности СМС в них вводят различные добавки, среди которых присутствуют фосфаты (например, триполифосфат натрия около 7%). Они могут связывать ионы щелочноземельных и тяжелых металлов, что позволяет понизить жесткость воды и усилить моющую способность [33].

**Таблица 4 - Содержание в СМС фосфорнокислых солей в расчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

<b>Тип СМС</b>	<b>Массовая доля P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (χ±Δχ), %</b>	<b>Относительное стандартное отклонение (Sr), %</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Стирка цветных изделий из хлопковых и льняных волокон	12,8±0,1	0,6
Стирка белых изделий из хлопковых и льняных волокон	15,3±0,1	0,6
Стирка изделий из хлопковых и льняных волокон в стиральных машинах	14,3±0,2	0,7
Стирка изделий из шерстяных и шелковых волокон	20,3±0,3	0,8
Стирка изделий из искусственных и синтетических волокон	21,5±0,3	0,8
Стирка изделий из хлопковых, шерстяных, шелковых, искусственных и синтетических волокон	18,8±0,2	0,6

Исходя из данных таблицы 4, во всех образцах присутствуют фосфорные соединения. Их применение может привести к загрязнению окружающей среды (попадание в почву с бытовыми водами, эвтрофикацию водоемов) [15].

Таким образом, фосфорсодержащие продукты производятся в больших масштабах и необходимы для хозяйственной и промышленной деятельности человека, однако их производство, связано с использованием ядовитых фосфорсодержащих соединений, которые оказывают негативное воздействие на окружающую среду и нарушают экологическое равновесие природных систем.

## **2. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ И СПОСОБОВ ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

### **2.1 Методы очистки почв от загрязнений**

Загрязненные почвы – почвы частично или полностью потерявшие свою продуктивность в результате проникновения в нее загрязняющих веществ [64]. Возникает либо при непосредственно проникновении токсичного соединения в почву, либо оседают при выбросах в атмосферу.

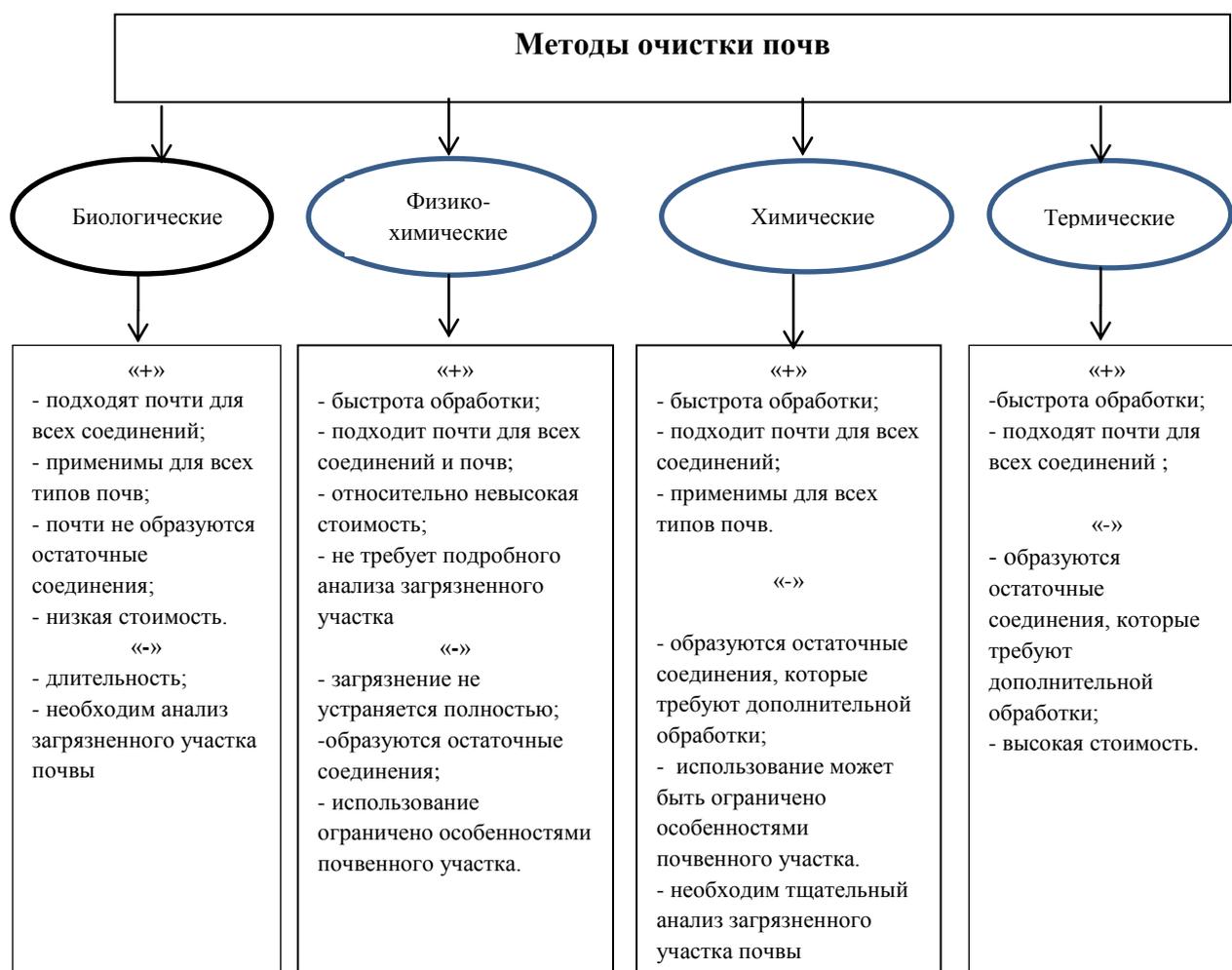
Среди возможных методов очистки почв от фосфорных загрязнений выделяют [18]:

1. Биологическая очистка представляет собой процесс, в результате которого почвенные загрязнители трансформируются или разлагаются в неядовитое под действие микроорганизмов, растений, биологических препаратов.

2. Физико-химическая обработка - разрушение, изолирование или превращение загрязнителя в менее токсичное соединение в зависимости от его физико-химических свойств, основана на фазовом переносе загрязнителя из почвы.

3. Химические процессы – изменение структуры загрязнителя за счёт проведения химической реакции, в результате которой образуется менее токсичное соединение.

4. Термические методы используют теплоту, чтобы увеличить летучесть, сжечь, разрушить или расплавить загрязнения и иммобилизовать его в другой форме.



**Рисунок 1 – Сравнение различных методов очистки почв**

## 2.2 Биологические методы очистки почв

Технологии биологического восстановления почв [6,7]:

1) *метод обработки почвы в бионасыпи* основан на том, что из выкопанной экскаватором загрязненной почвы образуют статическую насыпь (механического переворачивания или вспашки выкопанной почвы не производят). Питательные вещества вводят в загрязненную почву вместе с водой при поливе насыпи или по сети каналов, устроенных внутри нее.

2) *биовентиляция* - новая технология, которая стимулирует естественное биологическое разложение любых аэробно разлагаемых соединений путем подачи кислорода, необходимого имеющимся в почве микроорганизмам.

3) *компостирование* – превращение органических соединений в пригодные для питания растений вещества при помощи микроорганизмов.

4) *лэндфарминг* – биовосстановление извлеченной загрязненной почвы, распределенной по поверхности выделенного земельного участка в виде слоя.

5) *обработка в биореакторе* - биологическая обработка взвеси, образованной из почвы и воды, состоит в контролируемой обработке выкопанной загрязненной почвы в биореакторе.

6) *усиленное биовосстановление почвы* - процесс, в котором природные или выведенные микроорганизмы (низшие грибы, бактерии или другие микробы) разлагают органические загрязнения, обнаруженные в почве или грунтовой воде, превращая их в безвредные конечные продукты.

7) *фиторемедиация*– метод основан на способности определенных растений поглощать загрязнения из почвы.

### **2.3 Фиторемедиация**

Фиторемедиация – это использование растений для удаления загрязнений из почвы.

Преимущество фиторемедиации перед другими методами состоит в том, что загрязнения удаляются из почвы, не разрушая ее структуры, и без снижения почвенного плодородия [8].

Механизмы фитовосстановления:

1. Фитостабилизация — это механизм выделения растением химических соединений, которые иммобилизуют загрязнения на поверхности раздела корней и почвы.

2. Фитоаккумуляция— это механизм захвата загрязнений корнями растения и затем его перенос и накопление (фитоэкстракция) в побегах растения и листьях.

3. Ризофильтрация— это механизм подобный фитоэкстракции; однако вначале обычно корневые системы растений развивают в водной среде

внутри парника до стадии зрелости. Когда корневая система достаточно развита, к растениям подводят загрязненную воду, которая затем постоянно циркулирует через водный источник, питающий эти растения.

4. Фиторазложение — это метаболизм загрязнений внутри побегов растений. Растения производят ферменты, например дегалогеназу и оксигеназу, которые катализируют разложение загрязнений.

5. Усиленная биодegradация загрязнений в ризосфере - протекает в почве, непосредственно прилегающей к корням растений, когда устанавливается симбиотическая связь между корневой системой растения и микроорганизмами, населяющими корневую зону. Природные вещества, выделяемые корнями растений (сахара, кислоты, спирты) поставляют элементы питания для микроорганизмов, которые при этом усиливают свою биологическую активность. Корни растений, кроме того, разрыхляют почву, а затем отмирают, оставляя каналы для транспорта воды и аэрации почвы. Этот процесс вытягивает воду в поверхностную зону почвы и осушает нижерасположенные зоны насыщения.

6. Фитоиспарение - механизм очищения почвы, в котором определенные растения удаляют загрязнения из верхних слоев почвы и после их транспортировки по своей системе испаряют их с поверхности своих листьев.

Среди способов, обеспечивающих успешную фиторемедиацию, наиболее эффективными, безусловно, являются фитоэкстракция (накопление загрязнителей в надземных органах) и фитостабилизация (аккумуляция загрязнителей в корневой системе).

Процессы фиторемедиации довольно длительные, их продолжительность может превышать 12 месяцев, это обуславливает то, что нет уверенности в единообразии обработки из-за изменчивости свойств почвы под действием климатических факторов [19].

Поэтому растения, как главные участники процесса фитовосстановления должны быть быстро растущими и легко

приспосабливаться к изменению климатических условий. Кроме того, они должны иметь высокий коэффициент бионакопления – отношение концентрации загрязнителя, поглощенного растением к его общей концентрации в почве, который характеризует способность растений к фиторемедиации [3].

Фиторемедация растений, осуществляемая на большой территории требует контроля за процессами биоразложения, так как все ядовитые соединения могут перейти в грунтовые воды и попасть в водоемы [13].

## 2.4 Фитовосстановление фосфорзагрязненных земель

**Таблица 5 - Растения-фиторемедианты фосфорных загрязненных**

**почв**

Название	Характеристика	Функции	Внешний вид	Тип почв
1	2	3	4	5
Бобовые(Fabaceae)				
Бобы кормовые (Vicia faba)	Травянистое однолетнее растение с плотным стеблем и хорошо развитой корневой системой	Способны переводить труднорастворимые фосфаты в форму, доступную для множества растений		Любые
Люцерна посевная (Medicago sativa)	Многолетнее растение, любит тепло и влагу.	Насыщают азотом, хорошо разрыхляют верхний слой, способствуют выходу плохо растворимых фосфатов, защищают от нематод и сорняков		Все, кроме кислых, лучше нейтральные плодородные

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
Донник желтый (Melilotus officinalis)	Высокое растение, с приятным запахом. имеет разветвленную корневую систему, что позволяет ему проникать в глубину почвы и извлекать питательные вещества, устойчив к холодам и засухе	Способствуют выходу плохо растворимых фосфатов, улучшает структуру грунта		Тяжелые, с нейтральной реакцией
Вика посевная (Vicia sativa)	Вьющееся однолетнее цветущее растение	Способствуют выходу плохо растворимых фосфатов, улучшает структуру почвы и препятствует появлению эрозий		Все, исключая кислые
Крестоцветные(Cruciferae)				
Рапс яровой, (Brassica napus)	Однолетнее высокое растение с длинными корнями. Холодостоек, способен выдерживать заморозки до - 5°C.	Обогащение гумусом и органикой, извлечение и превращение в легкоусвояемую для растений форму P и S		Нет тяж., глин., переувл., заболоч. почв

## Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
Злаковые Poáceae				
Рожь посевная (Secále cereále)	Однолетнее растение, неприхотливое	Пополняют запасы калия, азота, структурируют, повышают уровень влагопроницаемости , предотвращают от вымывания		Любые, даже кислые, суглинистые , супесчаные

Фиторемедиация, базирующаяся на использовании растений для очистки загрязненных почв, признана в мире одной из экономически выгодных и экологически безопасных технологий [23].

Внедрение фиторемедиационных технологий следует проводить поэтапно. На первом этапе исследуют почвенно-климатические условия территории локального загрязнения. Устанавливают тип почвы, ее структурные и агрохимические показатели. Принимается во внимание среднесуточная температура, продолжительность вегетационного периода, количество осадков. Второй этап включает в себя подробную оценку зоны загрязнения: определяют уровни содержания токсикантов, их вертикальную и горизонтальную миграции, исследуют возможность распространения токсикантов воздушным и водным путем, устанавливают пределы загрязнения, изучают растительные консорциумы в наиболее загрязненной зоне, на ее границах и на окружающих территориях, выясняют вероятности загрязнения грунтовых и поверхностных вод [24].

На третьем этапе проводят посев выбранных растений. Этот этап проходит в несколько стадий: посадка (посев) выбранных растений. Через определенный промежуток времени их собирают и утилизируют. Способ утилизации зависит от свойств токсиканта, который адсорбировало растение. Наиболее распространенный способ – это компостирование. Для нормального протекания процесса компостирования к зеленой массе травы необходимо добавлять торф, сапрпель, навоз, грязь, куриный помет, опилки. Потенциальные компоненты травосмеси для фиторемедиации почв должны

обладать высокими абсорбирующими, накопительными свойствами по отношению к веществам-токсикантам, быстро восстанавливать растительную массу после скашивания и в то же время хорошо поддаваться компостированию [26].

Фиторемедиация позволяет решить проблему фосфорных загрязнений почв промышленных зон. Хранилища фосфорсодержащих соединений, полигоны их захоронения, почвы производственных площадок должны быть эффективно изолированы во избежание поверхностной эрозии, паводков и для предупреждения поступления загрязнителей в подземные и поверхностные воды. Растительный покров позволяет решить эту задачу. Многие виды растений препятствуют вымыванию почв. Например, тополь широко применяемый в фитовосстановлении, способен вытягивать из почвы большие количества воды, благодаря чему одновременно из загрязненной среды окажутся вытянутыми большие количества растворенных загрязнителей и уменьшится количество воды, способной выносить загрязнения из почвы. Кроме того, некоторые виды растений способны не только выдерживать наличие, но и поглощать и накапливать в десятки - сотни тысяч раз больше токсичных веществ, чем остальные. детоксикация происходит благодаря ремедиационной (физиологической) способности растений уменьшать содержание токсикантов в почве путем их аккумуляции в своих тканях. При этом замечено, что снижение уровня загрязнения зависит от сорбционных качеств собственно растений, а аккумуляционная способность – от их биомассы. Поэтому оптимально подобранный состав толерантных видов растений позволяет трансформировать и обезвредить фосфорные загрязнения промышленных участков [27].

Кроме того, метод фиторемедиации применяют в сельском хозяйстве для улучшения плодородия почвы. Растения-сидераты, благодаря мощной корневой системе, способны извлекать из почвы труднодоступные формы фосфора, поглощать его и накапливать в побегах, листьях, корнях. После

скашивания сидераты можно не убирать, а оставить на поле, они будут перегнивать, насыщая почву необходимыми микроэлементами, в том числе и фосфором. Что является эффективным способом восстановления земель истощенных или испытывающих недостаток в фосфорных соединениях [30].

На почвах где дефицита фосфора не наблюдается, растения-фиторемедианты после скашивания можно направить на компостирование, а после использовать как удобрение [37].

Кроме того, многие виды растений препятствуют ветровой эрозии и вымыванию с почв питательных веществ. А способность фиторемедиантов поглощать токсичные вещества позволяет снизить негативное воздействие пестицидов, в том числе фосфорных удобрений, на сельскохозяйственные угодья [62].

Применение растений не только обогащает почву питательными веществами и помогает в борьбе с сорняками, но и позволяет активизировать соединения фосфора в почве, вовлекая его в биологический круговорот, что позволяет решить проблему «зафосфачивания почв» [63].

Таким образом, анализ методов очистки почв показал, что биологические методы наиболее экологичны, эффективны и экономичны. Особенно актуально применение метода фиторемедиации. Фосфорсодержащие загрязнения содержат биогенный элемент фосфор, в результате трансформации с помощью фиторемедиантов в почве загрязнители могут из вредных стать полезными, вернуться в биотический круговорот и стать доступными и необходимыми для растений.

### **3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФИТОРЕМЕДИАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

#### **3.1 Экспериментальное определение концентраций фосфорных соединений, оказывающих токсичное воздействие на почву**

При обзоре различных литературных источников было выяснено, что несмотря на то, что фосфор является одним из важнейшим микроэлементов, его избыточное содержание в почве оказывает негативное воздействие на состояние растений и может привести к проблеме «зафосфачивания» почв. Поэтому первым этапом экспериментальных исследований стало изучение влияния различных доз фосфорных удобрений на растения тест-объекты: пшеницу и кукурузу. Выбор этих растений обусловлен их способностью к быстрому росту и возможностью проведения опыта в лабораторных условиях.

Цель первого этапа: определить при каких концентрациях фосфорсодержащие соединения являются источником питания и способствуют росту и развитию растений, а при каких оказывают негативное воздействие на растения и становятся загрязняющими веществами.

Для опыта использовались семена пшеницы и кукурузы, фосфорное удобрение, почва.

Ход эксперимента:

1. Проращивание семян.
2. Подготовка контрольных образцов: посадка семян пшеницы и кукурузы в чистую неудобренную почву.
3. Посадка семян кукурузы и пшеницы в почву, внесение фосфорных удобрений в количестве 5,10,15, 20 грамм.
4. Анализ результатов эксперимента через 1,5 недели.

Результаты эксперимента:



Рисунок 2 – Посев опытных образцов пшеницы



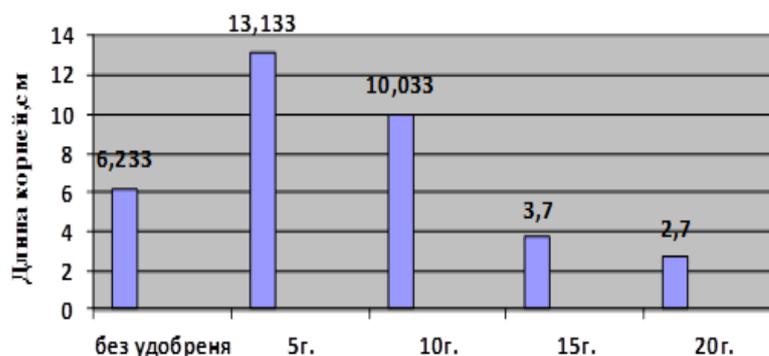
Рисунок 3 – Посев кукурузы

Таблица 6 - Влияние различных концентраций фосфорного удобрения на рост и развитие кукурузы

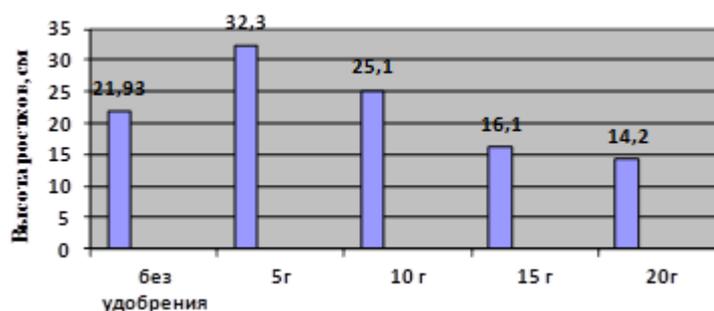
Кол-во внесенного удобрения, г.	№ растения	Длина корней, см	Высота ростка, см
Без удобрения	1	6	20
	2	6,4	20,5
	3	6,3	25,3
<b>Среднее</b>		<b>6,233</b>	<b>21,933</b>
5	1	13	32,3
	2	13,4	32,5
	3	13	32,1
<b>Среднее</b>		<b>13,133</b>	<b>32,3</b>
10	1	10	25
	2	10,1	25,3
	3	10	25
<b>Среднее</b>		<b>10,033</b>	<b>25,1</b>
15	1	3,5	16
	2	3,6	16
	3	4,0	16,3
<b>Среднее</b>		<b>3,7</b>	<b>16,1</b>
20	1	2,7	14,2

Всхожесть семян кукурузы: в образцах без удобрения, 5г ,10 г и 15 г удобрения – 75%.

В образце, содержащем 20г удобрения – 25%.



**Рисунок 4 – Влияние фосфорных удобрений на длину корней кукурузы**



**Рисунок 5 – Влияние различных концентрации фосфорных удобрений на длину ростков кукурузы**

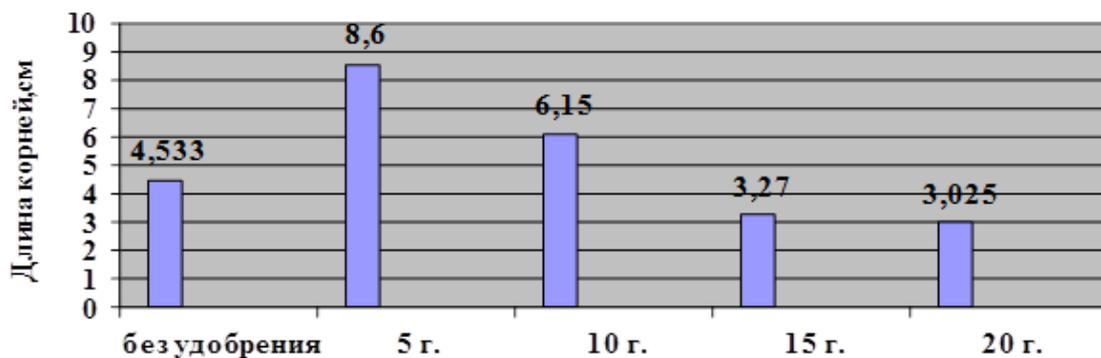
**Таблица 7 - Влияние различных концентраций фосфорного удобрения на рост и развитие пшеницы**

Кол-во внесенного удобрения, г	№растения	Длина корней, см	Высота ростка, см
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Без удобрения	1	4,5	30
	2	5,0	33
	3	4,1	29,8
<b>Среднее</b>		<b>4,533</b>	<b>30,933</b>
5	1	8,5	46
	2	8,5	46
	3	8,5	46
	4	8,9	46,8
<b>Среднее</b>		<b>8,6</b>	<b>46,2</b>
10	1	6,5	40
	2	6	39,5
	3	5,8	38,8
	4	6,3	39,8
<b>Среднее</b>		<b>6,15</b>	<b>39,53</b>

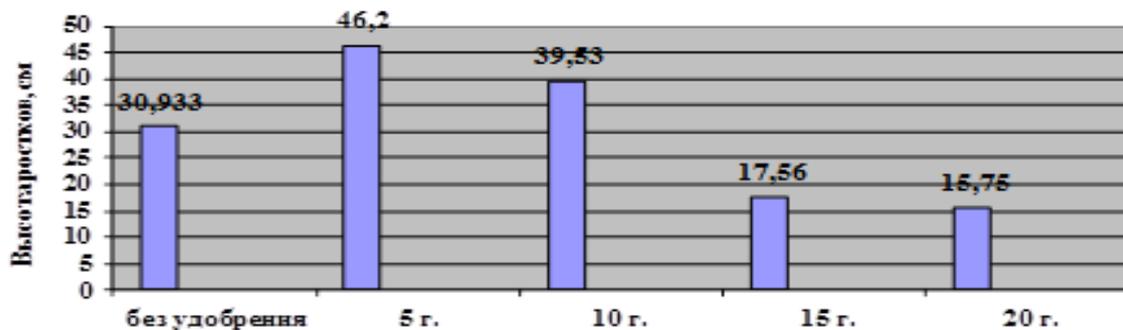
**Продолжение таблицы 7**

1	2	3	4
15	1	3,8	18
	2	3	17
	3	2,8	17,5
	4	3,5	17,8
<b>Среднее</b>		<b>3,27</b>	<b>17,56</b>
20	1	2,6	16
	2	2,6	16
	3	2,3	15,5
	4	2,3	15,5
<b>Среднее</b>		<b>3,025</b>	<b>15,75</b>

Всхожесть: 75% - контрольный образец, в остальных образцах – 100%.



**Рисунок 6 – Длина корней пшеницы, выращенной при добавлении фосфорных удобрений различной концентрации**



**Рисунок 7 – Сравнительная длина ростков пшеницы выращенной при добавлении различных концентраций фосфорных удобрений**

Выводы: Из представленной таблицы и диаграмм видно, что с увеличением дозы фосфорного удобрения, уменьшается его эффективность, так у кукурузы, растущей в почве, с содержанием фосфорного удобрения в количестве 5 г., наблюдается наиболее развитая корневая система и значительная высота ростков, по сравнению с контрольным образцом без

удобрения. Также более активный рост и развитие наблюдаются в почве с содержанием удобрения в количестве 10 г, но его положительное влияние меньше по сравнению с образцом, с 5 г удобрения. При концентрациях удобрения в 15г и 20г происходит не только снижение эффективности удобрения, но и проявляется его негативное воздействие на рост и развитие растений, так как их корневая система и высота ростков меньше, чем в контрольных образцах.

### **3.2 Определение токсичности фосфорных удобрений**

Перед осуществлением биоремедиационных мероприятий, для того, чтобы выбрать наиболее эффективный способ очистки, необходимо оценить изменение качества почв под влиянием загрязняющих её соединений, т.е. определить их токсичность. Токсичность – показатель величины отрицательного воздействия различных химических соединений на объекты окружающей среды. Для ее определения в биотехнологии используют методы биотестирования, основанные на использовании тест - объектов (растений, водорослей, ракообразных, бактерий), которые при взаимодействии с токсикантом, дают определенную тест-реакцию (рост и развитие, смертность, выживаемость, размножение для живых организмов; скорость прорастания, длина корней, длина стебля и др.) [48]. Недостаток данного метода заключается в том, что биотестирование позволяет установить только величину токсичности, но не дает возможности определить какими конкретно компонентами загрязнена почва. Преимуществами же является возможность проведения анализа в лабораторных условиях, с применением простого, недорого оборудования и осуществление исследования в короткие сроки [4].

По времени протекания биотесты делятся на [20]:

- «Острый» тест - кратковременный биотест (от нескольких минут до суток), проявляется, если токсичность загрязняющих компонентов настолько

велика, что тест-объект не может развиваться в данных условиях или даже мгновенно погибает.

- «Хронический» тест – продолжительное наблюдение за реакцией тест-объекта на данный вид загрязнителя и сравнение его состояния с контрольным образцом, в котором тест-объект не подвергается действию токсиканта.

- «Хронический» тест подразделяется на: краткосрочный, в котором продолжительность тестирования составляет неделю и долгосрочный, применяется преимущественно для ракообразных, чтобы отследить реакцию на токсикант у последующих поколений.

#### Эксперимент № 2.

Цель: оценить экологическое состояние почвы, находящейся под воздействием фосфорного загрязнения, посредством биотестирования.

#### Материалы:

В качестве тест объекта был выбран кресс-салат, отличающейся быстрой всхожестью и возможностью изучения действия загрязнителя на большое число растений, находящийся на небольшой площади.

В качестве токсиканта был взят фосфор в количестве 20г, так как в прошлом опыте было выяснено, что именно эта концентрация оказывает наиболее негативное действие на состояние растений.

#### Ход эксперимента:

1 Подготовить контрольный образец: посадка семян кресс-салата в чистую, незагрязненную почву.

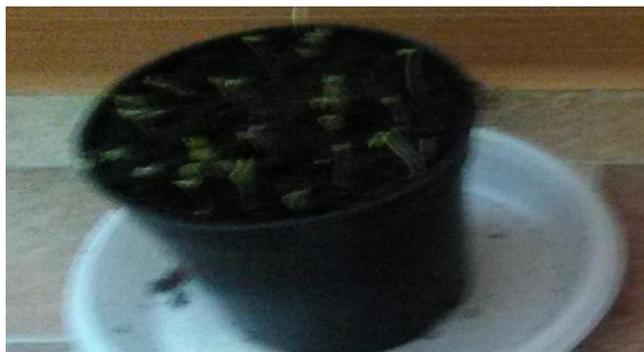
2. Посадка семян кресс-салата в почву, загрязненную фосфорным удобрением в количестве 20г.

3. Наблюдение за результатами в течении 14 дней.

4 Определение тест - реакции. Под тест-реакцией для кресс-салата подразумеваются: количество проросших семян, скорость прорастания, длина корней и длина растения в целом, интенсивность роста и развития.

5. Обработка результатов

Результаты эксперимента:



**Рисунок 8 – Кресс-салат в загрязненной почве**



**Рисунок 9 – Кресс-салат в незагрязненной почве**

**Таблица 8 - Кресс-салат в незагрязненной почве**

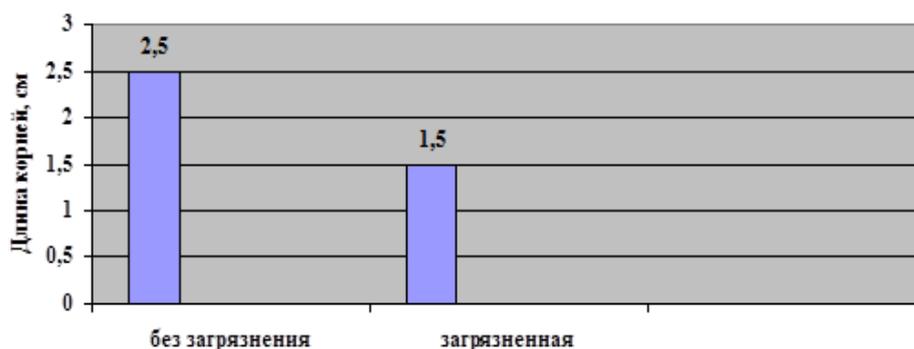
<b>№ растения</b>	<b>Длина корней, см</b>	<b>Высота ростков, см</b>
1	2.5	5.0
2	2.5	5.0
3	2.5	5.0
4	2.5	5.0
5	2.5	5.0
6	2.5	5.0
7	2.5	5.0
8	2.5	5.0
9	2.5	5.0
10	2.5	5.0
<b>Среднее</b>	<b>2.5</b>	<b>5.0</b>

Всхожесть – 100%

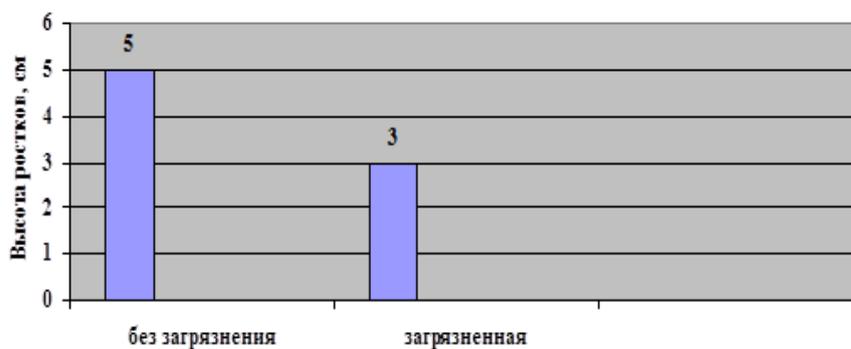
**Таблица 9 - Кресс-салат в загрязненной почве**

№ растения	Длина корней, см	Высота ростков, см
1	1,5	3,0
2	1,5	3,0
3	1,5	3,0
4	1,5	3,0
5	1,5	3,0
6	1,5	3,0
7	1,5	3,0
<b>Среднее</b>	<b>1,5</b>	<b>3,0</b>

Всхожесть – 70 %



**Рисунок 10 – Сравнение длины корней тест кресс-салата, выращенного на почве с загрязнением и без**

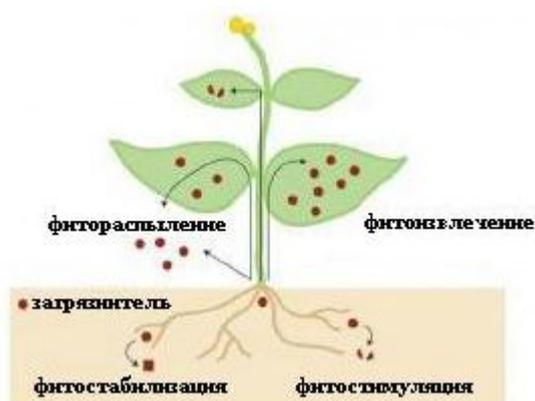


**Рисунок 11 – Длина проростков кресс-салата на опытных образцах ПЧВЫ**

Выводы: Таким образом, кресс-салат, как тест объект показал, что 20г. фосфорного удобрения оказывают токсический эффект на состояние почвы, так как он дал отрицательную тест реакцию - уменьшилась всхожесть семян, а также длина корневой системы и особенно высота ростков, в отличии от контрольного образца.

### 3.3 Фиторемедиация фосфорзагрязненных почв

В качестве исследуемого метода очистки почв от фосфорных загрязнений взят метод фиторемедиации.



**Рисунок 12 - Принцип действия растения-фиторемедиантов**

Корни растений поглощают и накапливают загрязнитель (фитостабилизация). В процессе жизнедеятельности растения осуществляют процесс фотосинтеза, в ходе которого они выделяют в корневую зону необходимые для питания почвенных микроорганизмов вещества (сахара, спирты, органические кислоты), благодаря этому возникает симбиоз между фиторемедиантами и микроорганизмами, в результате которого часть неподвижных фосфорных соединений переходит в подвижные, доступные для растений [21]. Другая часть недоступного содержащегося в грунтовых водах фосфорсодержащего токсиканта, поглощенного корневой системой, транспортируется в надземную часть растений (фитоизвлечение), в которой они разрушаются и испаряются листьями в атмосферу (фитораспыление) [11].

Фиторемедианты для извлечения фосфорсодержащих загрязнений представляют особый интерес в рамках данных исследований.

Эксперимент № 3 Тестирование эффективности различных фиторемедиантов и фиторемедиационных в очистке почв от фосфорсодержащих загрязнений.

Цель: Оценить очищающую способность различных фиторемедиантов и их смесей и выбрать наиболее эффективный из них.

Материалы:

В качестве фиторемедиантов использовались:

**Таблица 10 - Фиторемедианты использованные в эксперименте**

<b>Название растения</b>	<b>Семейство</b>	<b>Изображение</b>
Вика посевная ( <i>Vicia sativa</i> )	Бобовые (Fabaceae)	
Люпин ( <i>Lupinus albus</i> )	Бобовые (Fabaceae)	
Люцерна посевная ( <i>Medicago sativa</i> )	Бобовые (Fabaceae)	
Фацелия желтая ( <i>Phacelia lutea</i> .)	Семейства водолистниковых (Hydrophyllaceae).	

Ход эксперимента:

1. Каждую почвенную пробу загрязнили, внося по 20 г. фосфорного удобрения.
2. В первом образце в качестве фиторемедианта использовали семена вики в количестве 10 шт.

3. Во втором образце в качестве фиторемедианта использовали семена люпина в количестве 5 шт.
4. В третьем образце в качестве фиторемедианта использовали семена люцерны произвольное количество.
5. В четвертом образце в качестве фиторемедианта использовали семена фацелии произвольное количество.
6. В пятом образце использовали смесь фиторемедиантов: вика( 10 шт.) + люцерна (произвольное количество).
7. В шестом образце использовали смесь фиторемедиантов: вика( 5 шт.) + люпин ( 3 шт.) + люцерна ( произвольное количество).
8. В седьмом образце использовали смесь фиторемедиантов: люцерна ( произвольное количество) + фацелия ( произвольное количество) .
9. В восьмом образце используется смесь фиторемедиантов: вика( 5 шт.) + люпин ( 3 шт.) + люцерна ( произвольное количество) + фацелия ( произвольное количество).
10. Анализ тест-объекта по истечении 14 дней эксперимента.

Результаты эксперимента:



**Рисунок 13 – Смесь вика и люцерна, люцерна**

В результате выращивания растений фиторемедиантов на загрязненных образцах почв были определены % всхожести, ростовые показатели, морфологические особенности растений, а следовательно и их сравнительная устойчивость к фосфорсодержащим загрязнениям почв.



**Рисунок 14 – Вика (*Vicia sativa*), фацелия (*Phacelia lutea*.)**



**Рисунок 15 – 0% всхожести фиторемедианта люпин и смесей фиторемедиантов вика + люпин + люцерна, люцерна + фацелия и вика + люцерна + люпин + фацелия**

**Таблица 11 - Длина подземной и надземной частей фиторемедианта вики (образец 1)**

Всхожесть семян-40%

<b>№ растения</b>	<b>Длина корней, см</b>	<b>Высота ростков, см</b>
1	5,2	19,3
2	5,1	19,0
3	5,4	19,1
4	5,0	19,0
<b>Среднее</b>	<b>5,175</b>	<b>19,1</b>

**Таблица 12 - Длина подземной и надземной частей фиторемедианта люцерны (образец 3)**

Всхожесть высокая.

<b>№ растения</b>	<b>Длина корней, см</b>	<b>Высота ростков, см</b>
1	2.3	6.5
2	2.4	6.6
3	2.1	6.2
4	2.3	6.4
5	2.2	6.0
6	2.2	6.3
7	2.0	6.1
8	2.0	6.0
9	2.2	6.5
10	2.1	6.1
<b>Среднее</b>	<b>2.18</b>	<b>6.27</b>

**Таблица 13 - Длина подземной и надземной частей фиторемедианта фацелии (образец 4)**

Всхожесть – 40%

<b>№ растения</b>	<b>Длина корней, см</b>	<b>Высота ростков, см</b>
1	1.0	5.2
2	0.8	5
3	0.5	4.6
4	1.0	5.5
<b>Среднее</b>	<b>0.825</b>	<b>5.075</b>

**Таблица 14 - Длина подземной и надземной частей фиторемедиантов из смеси вика+ люцерна (образец 5)**

Всхожесть: вика - 20%, люцерна высокая.

<b>Вид фиторемедианта</b>	<b>№ растения</b>	<b>Длина корней, см</b>	<b>Высота ростков, см</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
вика	1	13,5	23,7
	2	13,0	23,1
<b>Среднее</b>		<b>13,25</b>	<b>23,4</b>

Продолжение таблицы 14

1	2	3	4
вика	1	13,5	23,7
	2	13,0	23,1
<b>Среднее</b>		<b>13,25</b>	<b>23,4</b>
люцерна	1	1,5	3,5
	2	1,3	3,0
	3	1,4	3,2
	4	1,5	3,4
	5	1,5	3,7
	6	1,3	3,0
	7	1,4	3,2
	8	1,5	3,6
<b>Среднее</b>		<b>1,425</b>	<b>3,325</b>

В образцах № 2, 6, 7, 8, наблюдалась низкая всхожесть и незначительная высота ростка и длина корней, поэтому они не рассматриваются, как возможные фиторемедианты.

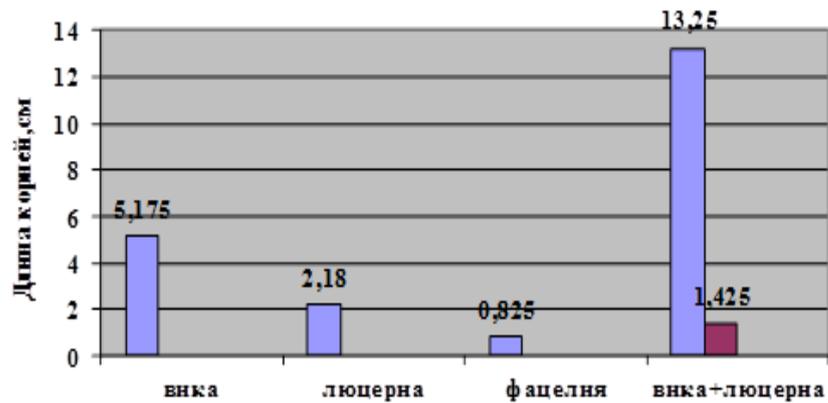


Рисунок 16 – Отличие по длине корней

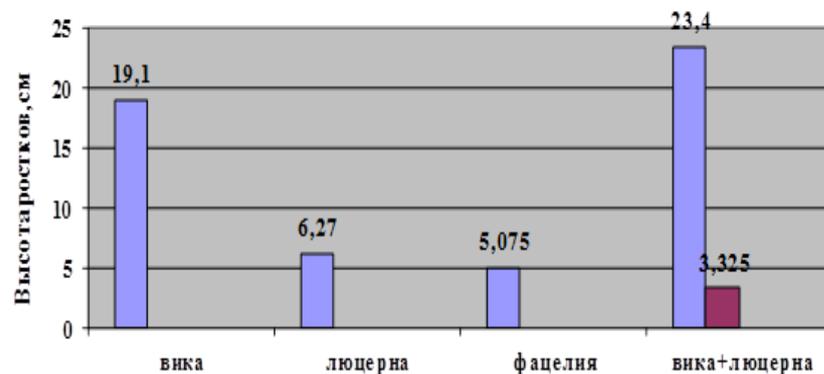


Рисунок 17 – Отличие по длине ростков

Выводы: Представленные диаграммы показывают, что наиболее устойчивым фиторемедиантом к загрязнению почв фосфорсодержащими соединениями является вика, растение отличается наиболее высокими ростовыми параметрами длины корней и ростков. Также высокие показатели ростовых параметров вика показывает в смеси с люцерной. По показателю всхожести семян отличалась люцерна, но в смеси с викой ее всхожесть была ниже. Фацелия характеризовалась средними значениями показателей ростовых процессов тест-параметров. Люпин отличался наименьшей всхожестью, а в составе смесей наблюдалась нулевая всхожесть.

### **3.4 Наиболее эффективный фиторемедиант для очистки почв от фосфорных загрязнений**

Эксперимент № 4

Цель: выбрать наиболее эффективный фиторемедиант для очистки почв от фосфорных загрязнений.

Материалы: кресс-салат, образцы 1, 3, 4, 5

Ход эксперимента:

1. Посадка кресс-салата в образцы почв № 1,3, 4 ,5.
2. Наблюдение за экспериментом в течение 7 дней.
3. Анализ результатов.

Результаты эксперимента:

**Таблица 15 - Определение токсичности почв после фиторемедиации с помощью тест-объекта кресс-салата.**

Степень загрязнения	№ растения	Длина корней, см	Высота ростков, см
1	2	3	4
без		2,5	5,0
20 г.удобрения		1,5	3,0
После очистки викой Всхожесть 60%	1	1,8	3,8
	2	2,0	4,0
	3	1,8	3,8

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4
	4	1,8	3,8
	5	1,7	3,5
	6	1,8	3,8
<b>Среднее</b>		<b>1,817</b>	<b>7,783</b>
После очистки люцерной Всхожесть 80%	1	2	4
	2	2	4
	3	2	4
	4	2	4
	5	2,2	4,4
	6	2	4
	7	2,2	4,4
	8	2	4
<b>Среднее</b>		<b>2,05</b>	<b>4,1</b>
После очистки фацелией Всхожесть 40%	1	1,7	3,5
	2	1,7	3,5
	3	1,8	3,8
	4	1,7	3,5
<b>Среднее</b>		<b>1,725</b>	<b>3,575</b>
После очистки смесью Вика+люцерна Всхожесть 90%	1	2,5	4,5
	2	2,5	4,5
	3	2,5	4,5
	4	2,5	4,5
	5	2,5	4,5
	6	2,5	4,5
	7	2,5	4,5
	8	2,5	4,5
	9	2,5	4,5
<b>Среднее</b>		<b>2,5</b>	<b>4,5</b>

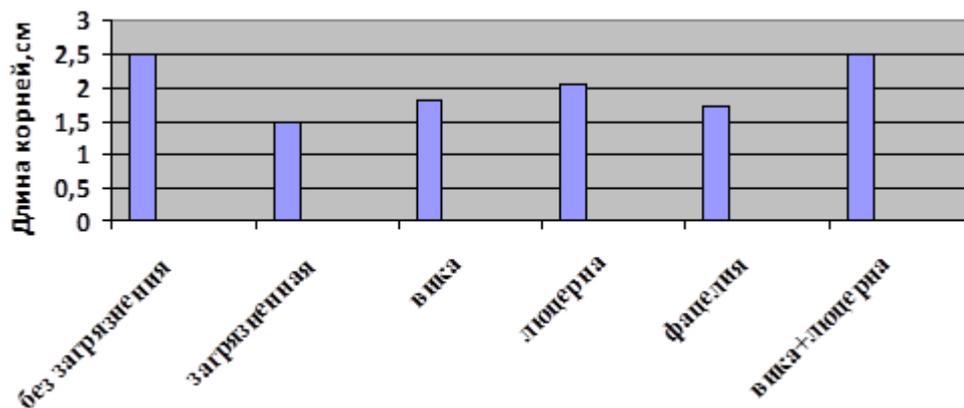
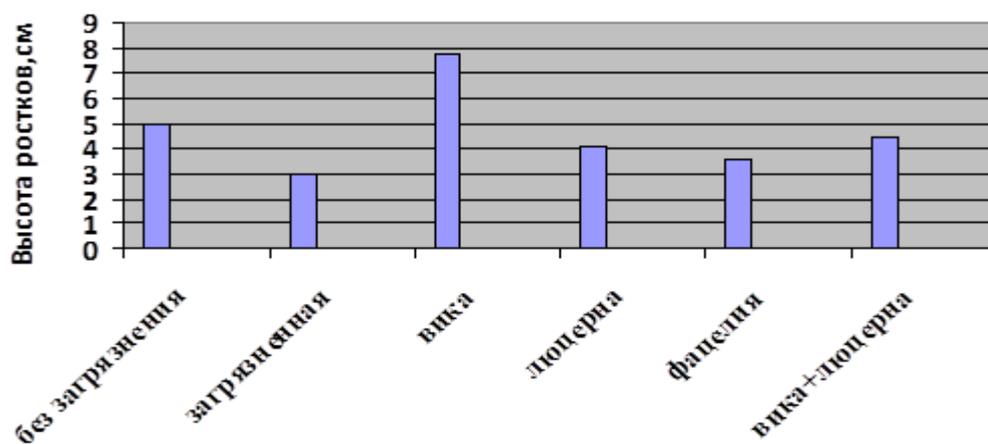


Рисунок 18 – Сравнение показателей кресс-салата (длина корешков), выращенных на образцах почвы после фиторемедиации



**Рисунок 19 – Сравнение тест-объекта кресс-салата по длине ростков**

Таким образом, наиболее эффективным для очистки почвы от фосфорных загрязнений оказались: вика (*Vicia sativa* L.) и смесь фиторемедиантов – вика +люцерна.

Во всех случаях применения фиторемедиантов для очистки почвы от фосфорного загрязнения наблюдались положительные эффекты, по сравнению с пробой без фиторемедиантов. Таким образом, эксперимент показал, что метод фиторемедиации является эффективным в очистке почвы .

Эксперимент № 5. Определение токсичности образцов почв, взятых на территории ОАО «Фосфор» с помощью кресс-салата.

Цель: определить токсичность почв с предприятия ОАО «Фосфор».

Материалы: кресс-салат, как тест-объект, два почвенных образца.

Ход эксперимента:

1. Посеять кресс-салат в почвенные образцы;
2. Наблюдение за результатом в течении 7 дней.

**Таблица 16 - Определение токсичности кресс салатом почвенного образца № 1 с ОАО «Фосфор»**

Всхожесть семян -100%.

№Растения	Длина корней, см	Высота ростков, см
1	3,5	4,5
2	3,5	4,5
3	3,5	4,5
4	3,5	4,5

Продолжение таблицы 16

1	2	3
5	3,3	4,2
6	3,0	4,1
7	3,0	3,8
8	3,5	4,2
9	3,7	4,9
10	4,0	5,2
<b>Среднее</b>	<b>3,45</b>	<b>4,44</b>

Таблица 17 - Токсичность почвенного образца № 2 с ОАО «Фосфор» по проросткам кресс-салата

Всхожесть – 50 %.

№растения	Длина корней, см	Высота ростков, см
1	0,5	1,0
2	0,5	1,1
3	0,7	1,5
4	0,4	1,3
5	0,5	1,0
<b>Среднее</b>	<b>0,52</b>	<b>1,18</b>

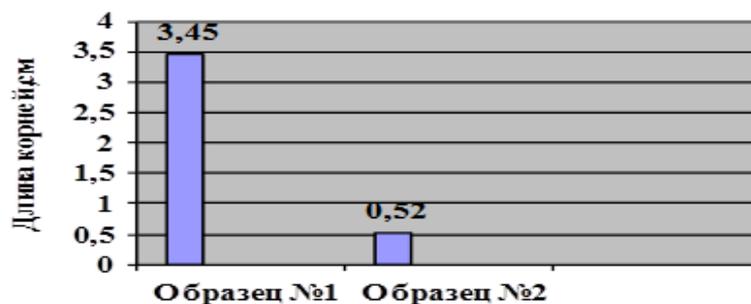


Рисунок 21 – Отличия тест-объекта по длине корней

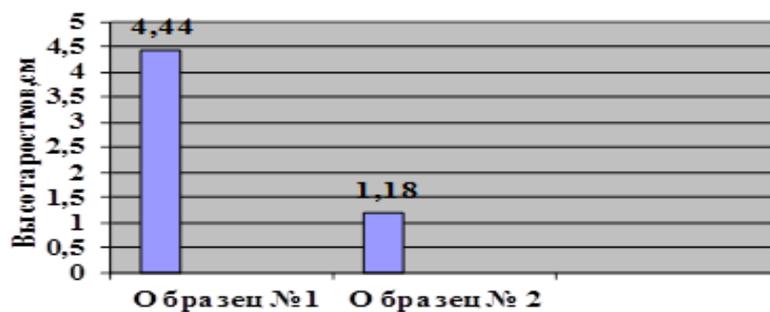


Рисунок 22 – Отличия тест-объекта по высоте ростков

Вывод: Таким образом, по показателям тест-объекта кресс-салата на почве с ОАО «Фосфор» было выявлено, что всхожесть тест-семян была в 2 раза ниже, а длина ростков и корней была в 3 раза меньше, чем у растений, выращенных на незагрязненной почве.

Эксперимент № 6. Фиторемедиация загрязненной почвы с территории ОАО «Фосфор»

Цель: тестирование выбранного фиторемедианта в качестве наиболее эффективного на примере загрязненного образца почвы с территории ОАО «Фосфор».

Материалы: образец почвы с ОАО «Фосфор», в качестве фиторемедианта использовали смесь вика+люцерна.

Ход работы:

1. Посадка фиторемедианта в почвенный образец с ОАО «Фосфор».
2. Проверка токсичности кресс-салатом после фиторемедиации.
3. Обработка результатов.

Результаты эксперимента:

**Таблица 18 – Определение токсичности почв с территории ОАО «Фосфор» после фиторемедиации**

Всхожесть – 80%

№растения	Длина корней, см	Высота ростков, см
1	1,5	3,0
2	1,5	3,1
3	1,7	3,5
4	1,5	3,3
5	1,5	3,0
6	1,7	3,0
7	1,5	3,0
8	1,5	3,0
Среднее	1,55	3,113



**Рисунок 23 – Отличия по длине корней тест-растения до и после фиторемедиации**



**Рисунок 24 – Отличия по высоте ростков тест-растения до и после фиторемедиации**

Выводы: таким образом, наиболее высокая эффективность фиторемедиации наблюдалась при применении смеси вика + люцерна в очистке почв, загрязненных фосфорсодержащими компонентами.

Эксперименты показали, что для очистки почв от фосфорсодержащих загрязнений наиболее эффективно применять в качестве фиторемедиантов вику и смесь вика с люцерной. После их применения токсичность фосфорсодержащих загрязнений почвы уменьшается, что отразилось на показателях всхожести и ростовых процессов тест-объекта кресс-салата.

#### **4. РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ОЧИСТКЕ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Анализ почвенных образцов, взятых с территории ОАО «Фосфор» показали их токсичность и высокое содержание фосфорсодержащих соединений

##### **I Этап - Подготовительный**

1. Взятие почвенной пробы с каждого участка завода, входящего в план очистных мероприятий.

2. Определение в лабораторных условиях степени деградации изъятых проб методом биотестирования с использованием в качестве тест-объекта кресс-салата. Сравнение с результатами биотестирования образца почвы без загрязнения.

Если ростовые параметры (длина корней, высота ростков) и всхожесть кресс-салата в загрязненной почве значительно хуже, чем в незагрязненной переход ко II этапу.

##### **II Этап – Фиторемедиация**

1. Подготовку участка почвы (рыхление) к посадке фиторемедианта при помощи специальной техники.

2. Непосредственно высевание фиторемедианта при помощи специальной техники. В качестве фиторемедианта рекомендуется использовать – смесь вика+люцерна.

3. Процесс фиторемедиации. Может осуществляться при минимальном контроле весь период очистки. Для жарких периодов следует предусмотреть систему полива. Рекомендуемый период фиторемедиационных мероприятий для сильнозагрязненных почв с весны (период установления теплой погоды) до поздней осени (до заморозков) для почв средней загрязненности можно сократить срок с начала летнего периода до поздней осени.

### III - этап Завершающий

1. Уборка фиторемедиантов при помощи специальной техники.  
IV и V этапы проводят одновременно.

### IV этап – Контрольный

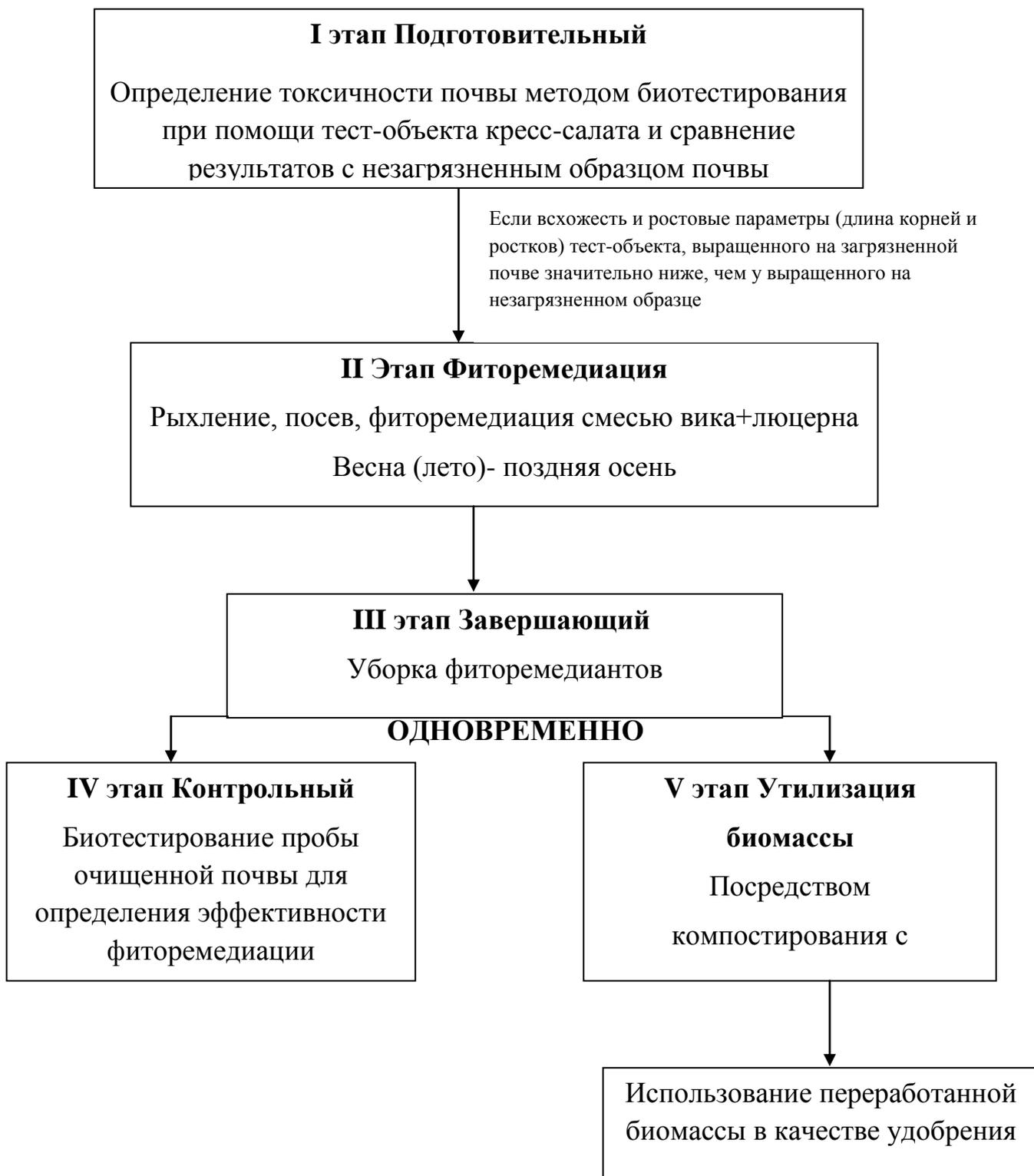
1. Оценка качества фиторемедиационного мероприятия путем взятия почвенных проб после очистки и биотестирование образцом почв в лабораторных условиях.

### V этап – Утилизация биомассы

1. Утилизация фиторемедиантов. Одним из возможных способов является компостирование на отдельных полигонах сопровождающееся введением бактерий, способных к деструкции фосфорных загрязнений, например *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Micrococcus* и др. С целью последующего возвращения переработанной биомассы в качестве удобрения на очищенный участок почвы.

На осуществление данных мероприятий потребуются следующие расходы:

1. Расходы на семена фиторемедиантов (1 га):  
Норма посадки люцерны на 1 га – 18 кг, цена люцерны составляет примерно 120руб./кг. Расход на закупку люцерны примерно составит 2160 руб.  
Норма посадки вики 50 кг, цена вики составляет примерно 20 руб./кг. Расход на закупку вики примерно составит 1000 руб  
Итого примерный расход на закупку семян: 3160 руб
2. Расход на распашку и посев с учетом топлива : примерно 4500 руб.
3. Расход на уборку фиторемедиантов: 1700 руб.
4. В итоге общий расход составит примерно 9360руб.
5. Также необходимо учесть расход на полив с учетом выбранной системы и расход на компостирование с учетом выбранного способа.



**Рисунок 25 – Предлагаемые мероприятия для фиторемедиации почв территории предприятия ОАО «Фосфор»**

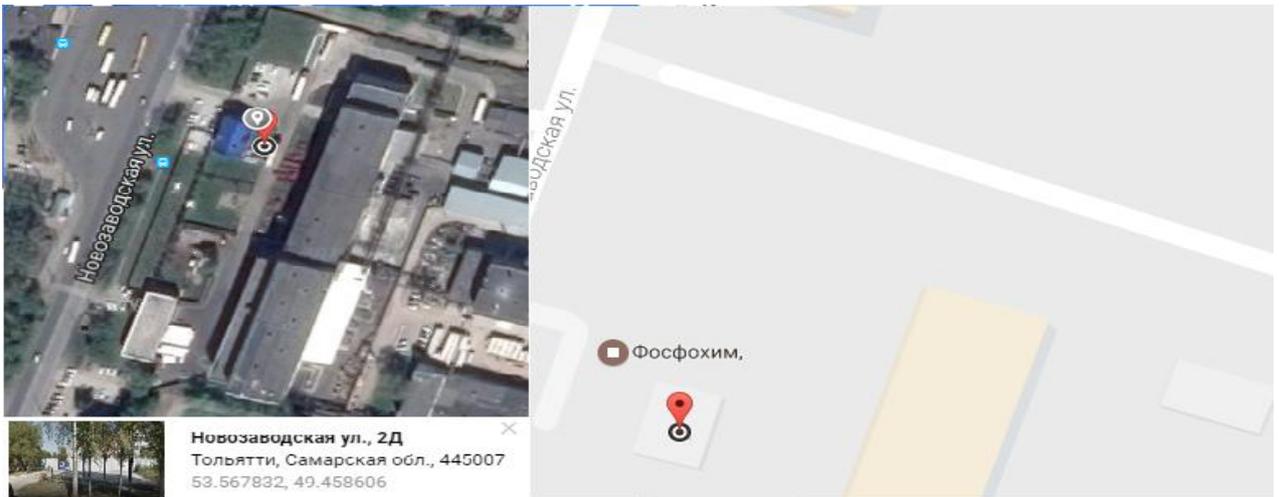


Рисунок 26 – Комплекс фиторемедиационных мероприятий почв территории ОАО «Фосфор»



**Недостаток** – в жаркие периоды необходим полив.

**Рисунок 27 – Достоинства и недостатки фиторемедиационных мероприятий**



<p><b>Рыхление</b></p> <p>1 га</p>	<p><b>Посев</b></p>	<p><b>Стоимость семян:</b>  <b>вика 50 кг – 1000руб,</b>  <b>люцерна 18 кг – 2160 руб.</b>  <b>Общие затраты на семена: 3160 руб.</b>  <b>Затраты на распахку и посев:4500 руб</b></p>
<p><b>Вика 6,25 кг</b></p>	<p><b>Люцерна 4,5 кг</b></p>	
<p><b>Люцерна 9 кг</b></p>		
<p><b>Вика 12,5 кг</b></p>	<p><b>Люцерна 4,5 кг</b></p>	

**Рисунок 28 - План посева фиторемедиантов на территории ОАО «Фосфор»**

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ теоретических источников по проблеме загрязнений почв фосфорсодержащими соединениями показал, что фосфорсодержащие продукты производятся в больших масштабах и необходимы для хозяйственной и промышленной деятельности человека, однако их производство, связано с использованием ядовитых фосфорсодержащих соединений, которые оказывают негативное воздействие на окружающую среду и нарушают экологическое равновесие природных систем.

Сравнительный анализ методов очистки почв показал, что биологические методы наиболее экологичны, эффективны и экономичны. Особенно актуально применение метода фиторемедиации. Фосфорсодержащие загрязнения содержат биогенный элемент фосфор, в результате трансформации с помощью фиторемедиантов в почве загрязнители могут из вредных стать полезными, вернуться в биотический круговорот и стать доступными и необходимыми для растений.

Эксперименты показали, что для очистки почв от фосфорсодержащих загрязнений наиболее эффективно применять в качестве фиторемедиантов вику и смесь вики с люцерной. После их применения токсичность фосфорсодержащих загрязнений почвы уменьшается, что отразилось на показателях всхожести и ростовых процессов тест-объекта кресс-салата.

В результате биотестирования почв с территории ОАО «Фосфор» было выявлено, что всхожесть тест-семян кресс-салата была в 2 раза ниже, а длина ростков и корней была в 3 раза меньше, чем у растений, выращенных на незагрязненной почве.

После очистки почвенного образца с территории ОАО «Фосфор» смесью фиторемедиантов вика+люцерна, токсичность фосфорсодержащих соединений почвы уменьшилась почти в 3 раза, что показало улучшение ростовых параметров кресс-салата (длина корней, высота ростков) по

равнению с загрязненным образцом в результате биотестирования после фиторемедиации.

Во всех случаях применения фиторемедиантов для очистки почвы от фосфорного загрязнения наблюдались положительные эффекты, по сравнению с пробой без фиторемедиантов. Таким образом, эксперимент показал, что метод фиторемедиации является эффективным в очистке почвы.

Также в работе был предложен комплекс мероприятий по очистке почв территории ОАО «Фосфор», основанный на использовании метода фиторемедиации для очистки почв от фосфорсодержащих загрязнений и обоснована его эффективность, которая заключается в экономичности, коротком периоде очистки, простоте реализации, безотходности и самопроизвольности протекания фиторемедиационных процессов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абрамян, С. А. Изменение ферментативной активности почвы под влиянием естественных и антропогенных факторов / С. А. Абрамян // Почвоведение. - 1992. - №7. - С. 70-82.
2. Адерихин, П. Г. Поглощение фосфат-ионов почвами и растениями / П.Г. Адерихин // Почвоведение. - 1967. – № 6. - С. 84-89
3. Андреева, И. В. Фиторемедиационная способность дикорастущих и культурных растений / И. В. Андреева, М. В. Злобина, Р. Ф. Байбеков и др. // Известия ТСХА. - 2010. - № 1. - С. 8-17.
4. Багдасарян, А. С. Биотестирование почв техногенных зон городских территорий с использованием растительных организмов: дис. канд. биол. наук. 03.00.16. / Багдасарян А. С. // Ставрополь, - 2005. – С. 159.
5. Баздырев, Г. И. Воспроизводство фитосанитарного состояния почвы. В кн.: Воспроизводство плодородия почв в Нечерноземной зоне. - М.: 1982.- С. 115-125.
6. Барбер, С. А. Биологическая доступность питательных веществ в почве. - М.: Агропром-издат, 1988. – 376 с.
7. Бельков, В. В. Биоремедиация: принципы, проблемы, подходы / В.В. Бельков // Биотехнология. - 1995. - № 3-4. - С. 20-27.
8. Вальков, В. Ф. Экология почв. Часть 3. Загрязнение почв: Учеб. пособие / В. Ф. Вальков, К. Ш. Казеев, С. И. Колесников. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2004. - 54 с.
9. Варламов, А. А. Защита почв от эрозии. - М.: Знание, 1984. - 64 с.
10. Возняковская, Ю. М. Рекомендации по использованию зеленых удобрений как способа оздоровления почвы / Ю. М. Возняковская, А. К. Никонорова, Ж. П. Попова. Чернигов: НПО «Элита», 1992. - 189 с.
11. Войкин, Л. М. Формы фосфатов в основных почвообразующих породах Поволжья / Л. М. Войкин, А. С. Фатьянов // Почвоведение. - 1976. - № 2. - С. 49-54.

12. Волинсков, В. П. Использование донника на сидерат [Текст]. / В. П. Волинсков, Е. Н. Островская, П. М. Смутнев // Земледелие. - 1997. - № 6. - С. 20-21.
13. Гинзбург, К. Е. Фосфор основных типов почв СССР. - М. : Наука, 1981. - 245 с.
14. ГОСТ 22567.5-93 Средства моющие синтетические и вещества поверхностно-активные. Методы определения концентрации водородных ионов. - М.: -2003.
15. Девятова, Т. А. Влияние техногенного загрязнения на биологическую активность почв г. Воронежа / Т. А. Девятова, Н. В. Стороженко // Почва, жизнь, благосостояние. Сб. мат. Всерос. конф. Пенза: ПГСХА, 2000. - С. 107-108.
16. Деструкция токсичных органических соединений микроорганизмами / И. Б. Уткин [и др.] // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Биологическая химия. - 1991 - С. 1-100.
17. Добровольский, В. В. Основы биогеохимии. М.: Изд. центр «Академия», 2003. - 400 с.
18. Душенков, В. К. Фиторемедиация зеленая революция в экологии / В. К. Душенков, И. С. Раскин // Химия и жизнь 21 век. - 1999. - № 11-12. - 48-49 с.
19. Егорова, Е. И. Биотестирование и биоиндикация окружающей среды / Е. И. Егорова, В.И. Белолипецкая // Уч. пособие. Обнинск : ИАТЭ, 2000. - 80 с.
20. Звягинцев, Д. Г. Растения как центры бактериальных сообществ / Д. Г. Звягинцев, Т. Г. Добровольская, Л. В. Лысак // Ж. Общ. Биол. - 1993. - Т.54. - С. 183-199.
21. Иванов, И. А. Применение удобрений на дерново-подзолистых почвах с высокими запасами фосфора и калия / И. А. Иванов, А. И. Иванов, Н. И. Семенова // Агрохимия. - 1996. - № 4, - С. 9-14.

22. Иванов, С. Н. Усвоение гречихой фосфора почвенных фосфатов различных генетических горизонтов. / С. Н. Иванов, С. Ф. Шидловский, А. А. Межозерова // Доклады АН БССР, Мн., - 1975. - Т. XIX, Ж 2, - С. 171-173.
23. Кирюшин, В. И. Экологизация земледелия и технологическая политика [Текст]. - М: Изд-во МСХА, 2000. - 473 с.
24. Ковальский, В. В. Микроэлементы в почвах СССР / В. В. Ковальский, Г. А. Андрианова. - М.: Наука, 1970. - 419 с.
25. Кольцова, Е. А. Изменение фосфатного состояния чернозема обыкновенного под влиянием органических удобрений и сидератов / Е. А. Кольцова, Г. А. Кольцова // Агрохимия. - 1994. - №8. - С. 8-17.
26. Кондратьев, Г. К. Рапс на зеленое удобрение [Текст]. / Г. К. Кондратьев, М. Н. Новиков // Земледелие. - 1990. - № 1. - С. 42-44.
27. Кудеярова, А. Ю. Фосфатогенная трансформация почв. - М.: Наука, 1995. - 288 с.
28. Кудеяров, В. Н. Экологические проблемы применения минеральных удобрений / В. Н. Кудеяров, В. Н. Башкин, А. Ю. Кудеярова. - М.: Наука, 1984. - 214 с.
29. Кузьмицкий, Н. Д. Продуктивность бобовых и мятликовых трав в одновидовых посевах и смесях. / В. сб.: Пути интенсификации кормопроизводства. - Горки, 1991. - С. 19-23.
30. Кулаковская, Т. Н. Применение удобрений. Мн.: Ураджай, 1970. - 215 с.
31. Минеев, В. Г. Влияние длительного применения удобрений на гумус почвы и урожай культур / В. Г. Минеев, Л. К. Шевцова // Агрохимия. - 1978. - № 7. - С. 134-142.
32. Неволин, Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств. - М.: Пищевая промышленность, 1971. - 420 с.
33. Носко, В. С. Остаточные фосфаты удобрений и плодородие почв. - Докл. У1 Делегатского съезда ВШ, Тбилиси. Тбилиси, 1981. - 132-133 с.

34. Носов, П. В. Состав поглощенных почвами фосфатов и доступность их растениям / П. В. Носов // Тр. КСХИ. - 1978. - вып. 164 (192). - С. 49-56.
35. Орлов, Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов. - М. : Изд-во МГУ, 1992. – 400 с.
36. Панин, М. С. Экология почв. Алматы: Раритет, 2008. - 528 с.
37. Панников, В. Д. Почва, климат, удобрение и урожай [Текст]. / В. Д. Панников, В. Г. Минеев. - М.: Агропромиздат, 1987. - 512 с.
38. Перельман, А. И. Геохимия ландшафтов / А. И. Перельман. - М. : Высшая школа, 1966. - 392 с.
39. Пивоварова, И. А. Количественные закономерности поглощения фосфатов почвами / И. А. Пивоварова, К. Е. Гинзбург // Агрохимия. - 1981. - № 8. - С. 126-138.
40. Попова, Л. Ф. Кумуляция, миграция и трансформация фосфора в почвах города Архангельска. / Л. Ф. Попова, М. В. Никитина // Фундаментальные исследования. - 2014. - № 9. - С. 70-74.
41. Ринькис, Г. Я. Сбалансированное питание растений макро - и микроэлементами / Г. Я. Ринькис, В. Ф. Ноллендорф. Рига: Зинатне, 1982. - 304 с.
42. Синягин, И. И. Превращение фосфорных и калийных удобрений в почве и повышение их усвояемости / И. И. Синягин. - М.: ВИНТИ, 1968. - 87 с.
43. Соколов, А. В. Запасы в почвах усвояемых фосфатов и их накопление при внесении фосфорных удобрений / А. В. Соколов // Почвоведение. - 1958. - № 2. – С. 2-8.
44. Соколов, А. В. Зафосфачивание почв и последствие фосфорных удобрений / А. В. Соколов // Агрохимия. – 1976. - № 2. – С. 3-5.
45. Спирина, В. З. Агрохимические методы исследования почв, растений и удобрений: учебное пособие / В. З. Спирина, Т. П. Соловьева.

Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. - С. 28-29.

46. Сушеница, Б. А. Воздействие фосфорных удобрений на экологическое состояние почвы / Б. А. Сушеница, В. Н. Дышко // Плодородие. - 2004. - №1(116).-С. 27-28.

47. Тимофеев, Л. П. Деграция земель России /Л. П. Тимофеев. //Аграрное и земельное право. - 2007. - № 4. - С. 148 – 150.

48. Титова, В. И. Эколого-агрохимические особенности дерново - подзолистых и светло-серых лесных почв с очень высоким содержанием подвижных соединений фосфора / В. И. Титова, Л. Д. Варламова // Агрохимия. – 2002. – № 3. – С. 47-54.

49. Фокин, А. Д. Исследование процессов трансформации, взаимодействия и переноса органических веществ, железа и фосфора в подзолистой почве: Автореф. дис. докт. биол. н / А. Д. Фокин. - М.: 1975. - 28 с.

50. Фосфор в окружающей среде / Э. Гриффит [и др.] - М.: Мир, 1977. – 218 с.

51. Хейфец, Д. М. Методы определения фосфора в почве. В кн.: Агрохимические методы исследования почв. - М.: Изд-во «Наука», 1965. – 44 с.

52. Химия загрязняющих веществ и экология / В. Н. Вернигорова [и др.] - М.: Издательство «Палеотип», 2005. - 240 с.

53. Чириков, Ф. В. Агрохимия калия и фосфора. - М.: Гос. изд-во с.-х. литературы, 1956. - 464 с.

54. Чумаченко, И. Н. Симпозиум «Совершенство методологии исследования фосфатного режима почв, оптимизация питания растений и баланса фосфора в экосистемах». / И. Н. Чумаченко, Ф. В. Янишевский, // Агрохимия. - 1999. - №1. – С. 94-96.

55. Шафран, С. А. Динамика применения удобрений и плодородие почв / С. А. Шафран // Агрохимия. – 2004. – № 1. – С. 9-17.

56. Шконде, Э. И. К методике определения валового фосфора в почве. / Э. И. Шконде // Почвоведение. – 1954. - № 3. - С.73.
57. Экотоксикологическая оценка повышенного содержания фосфора в почвогрунте по тест-реакциям растений на разных стадиях развития / В.А. Терехова [и др.]. // Проблемы агрохимии и экологии. - 2009. - №3. - С.21–26.
58. Янишевский, П. Ф. Химическая оценка фосфатного состояния почв / Ф. В. Янишевский // Агрохимия. - 1996. - № 4. - С. 95-116.
59. Amberger, A. The role of root properties and organic matter on mobilization of soil P and rock phosphates / A. Amberger // Humus, its structure and role in agriculture and environment. – Amsterdam: Elsevier, 1992. – P. 47-55.
60. Cunningham, S.D., Berti, W.R. Remediation of contaminated soils with green plants: an overview. In Vitro Cell. Dev. Biol. 1993. - Vol. 29, N 4. - P. 207 -212.
61. Glass, DJ. The 2000 Phytoremediation Industry. Needham: D.J.Glass Associates Inc., 2000. – P.100.
62. Goldberg, S. A chemical model of phosphate adsorption dy soils. 1. Reference oxide minerals / S. Goldberg, G. Sposito // Soil Sci.Soc. Amer. J. – 1984. – № 4. – Vol. 48. – P. 772-778.
63. Rouached, H., Arpat, A.B., Poirier, Y. (2010) Regulation of phosphate starvation responses in plants: signaling players and cross-talks. Mol Plant. 3: -P. 288-299.
64. Vitousek, P.M., Fahey, T., Johnson, D. W. et al. Element interactions in forest ecosystems: succession, allometry and input-output budgets // Biogeochemistry. – 1988. – V.5. – N.1. – P. 7-34.