

МОНИТОРИНГ СВИНЦА В АГРОЭКОСИСТЕМЕ В УСЛОВИЯХ ДЛИТЕЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Р.Ф. Байбеков¹, ак. РАН, С.Л. Белопухов¹, д.с.-х.н., М.В. Тютюнькова², к.б.н., О.И. Сюняева³, к.б.н.,
К.Л. Анфилов⁴, к.х.н., О.А. Окунева³, к.п.н.,

¹РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, ²Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, ³Калужский филиал РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, ⁴Калужский филиал Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана

Рассмотрена актуальная проблема – разработка методических подходов и реализации возможностей натурных исследований поведения тяжелых металлов обезвоженных осадков сточных вод с иловых площадок очистных систем канализации в агроэкосистемах при их почвенном пути утилизации. Проведены экспериментальные исследования по оценке влияния свинца обезвоженных осадков сточных вод на изменение его валового содержания в дерново-подзолистой супесчаной почве. Изучены профильное распределение свинца в дерново-подзолистой супесчаной почве при внесении осадков сточных вод, фракционное распределение свинца в дерново-подзолистой супесчаной почве в условиях длительного применения осадков сточных вод, масштабы поступления свинца в биомассу некоторых сельскохозяйственных культур. Выполнен прогноз изменения содержания свинца при внесении обезвоженных осадков сточных вод в дерново-подзолистую почву расчетно-экспериментальным путем.

По результатам исследований доказана возможность почвенного пути утилизации осадков сточных вод при цикле внесения 1 раз в пять лет в дозе 10 т/га по сухому веществу. В перспективе требуется выполнить подобные прогностические расчеты по всем тяжелым металлам, содержащимся в осадках сточных вод, для определения основного тяжелого металла, являющегося лимитирующим, т.е. первым достигает 0,8 ПДК почвы.

Ключевые слова: осадок сточных вод, почва, удобрения, активный ил, свинец, агроэкосистема, миграция, мониторинг, биомасса, фракционное распределение.

DOI: 10.25680/S19948603.2019.111.11

Одним из основных наиболее часто применяемых способов утилизации осадка сточных вод (ОСВ) с иловых площадок городских очистных сооружений канализации является почвенный путь. Использование ОСВ как удобрения в сельском хозяйстве изучено и регламентировано в настоящее время большим количеством научных трудов и нормативно-правовых актов [1-5].

К сожалению, длительное применение нормированных осадков городских канализационных стоков в виде удобрения, богатого микроэлементами, а также добавок для улучшения качества почв, приводит к накоплению в аграрных и граничащих с ними экологических системах повышенных концентраций тяжелых металлов (ТМ), следовательно, создает экологические риски. В связи с этим, необходим постоянный мониторинг за поведением различных ТМ, вносимых в почву в составе нетрадиционных удобрений, в условиях их длительного применения в агроэкосистемах. Среди наиболее биологически опасных ТМ свинец – один из лидеров металлов-загрязнителей [1].

Различные соединения ТМ постоянно обнаруживаются в сточных водах предприятий химической промышленности, металлургии, машиностроения, горнодобычи. В неочищенных стоках они существуют в виде растворимых соединений или дисперсных систем. Соли некоторых ТМ (Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) выпадают в осадок при рН среды больше 7. Другие же, подвергаясь гидролизу, создают кислую среду канализационных стоков. Как правило, соединения тяжелых металлов, особенно их соли, оказывают угнетающее действие на организмы активного ила, уменьшая его способность окислять химические вещества и удалять загрязнители из воды. Токсические свойства солей тяжелых металлов опреде-

ляются токсичностью входящих в их состав ионов. Из отрицательных ионов наиболее часто встречаются SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- . Их токсичность примерно одинакова. Катионы же более разнообразны, а, следовательно, их токсичность различается. В сточных водах чаще всего встречаются следующие катионы: ртуть, кадмий, свинец, цинк, медь, никель, кобальт, олово, барий, железо, марганец, стронций, магний, кальций. Соли ТМ в составе ОСВ-удобрений, попадая в почву, создают в ней процессы, по-разному влияющие на почвенное плодородие [1-3].

Цель исследований - выявить особенности поведения свинца в дерново-подзолистой супесчаной почве в условиях систематического внесения ОСВ как удобрения при выращивании сельскохозяйственных растений.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- оценить влияние свинца, вносимого в почву в составе ОСВ, на изменение концентрации его валовой формы в дерново-подзолистой супесчаной почве;
- изучить распределение свинца по профилю дерново-подзолистой супесчаной почвы при систематическом внесении ОСВ;
- изучить фракционное распределение свинца в дерново-подзолистой почве в условиях применения ОСВ;
- оценить масштабы поступления свинца из ОСВ в биомассу сельскохозяйственных культур;
- расчетно-экспериментальным путем выполнить прогноз изменения содержания свинца в дерново-подзолистой почве при внесении ОСВ в шесть циклов.

Объекты исследования: 1) почва - дерново-подзолистая супесчаная на водно-ледниковых отложениях, подстилаемая мореной: содержание гумуса – 1,1-1,5%, подвижного фосфора - от повышенного до очень высокого (10,8-28,1 мг/100 г почвы), обменного калия от низкого до высокого, но в большинстве случаев низкое (2,5-17,0 мг/100 г почвы), содержание подвижных форм фосфора и калия с глубиной уменьшается, $pH_{\text{сол.}}$ – от 5,4 до 6,1 [2];

2) ОСВ – обезвоженные осадки сточных вод с использованием центрифуги с флокулянтами на очистных сооружениях канализации г. Калуги; характеристика дана в работе [1];

3) сельскохозяйственные культуры – овес сорта Привет, ячмень сорта Нур и картофель сорта Ласунак.

Методика. Поведение ТМ ОСВ в агроэкосистеме изучали в полевом опыте при выращивании в звене севооборота сельскохозяйственных культур: овёс - ячмень - картофель.

Полевой опыт включал два варианта: 1) контроль, без удобрений; 2) внесение 10 т/га ОСВ по сухому веществу. Размер опытных делянок $2,5 \times 2 = 5 \text{ м}^2$. Опыты проводили в трёхкратной повторности. Ход выполнения эксперимента строго соответствовал методике опытного дела, разработанной Б.А. Доспеховым. Периодичность внесения ОСВ - один раз в 5 лет (1991, 1996, 2001, 2006, 2011, 2016 гг.).

Фракционное распределение свинца в дерново-подзолистой супесчаной почве изучали в ходе модельного опыта, заложенного на парующей почве. Продолжительность модельного эксперимента - 4 мес, что обеспечивало практически полную минерализацию органического вещества, вносимого с ОСВ.

Для оценки фракционного распределения ТМ в почве при использовании ОСВ применяли модифицированный метод Эммериха. ТМ последовательно экстрагировали 0,5 М $Mg(NO_3)_2$ (обменная фракция), 0,004М гидроксиламином в 25% CH_3COOH (фракция, связанная с полутораоксидами Fe и Mn), 0,5 М NaOH (органическая фракция). Остаточную фракцию (прочносвязанная фракция ТМ, входящих в кристаллическую решетку первичных и вторичных минералов почвы и неспособных переходить в раствор при определенных условиях) оценивали по разности между валовым содержанием и суммой выделенных фракций.

Первый отбор проб почвы в опыте проводили через 7 дней после закладки опыта, в дальнейшем осуществляли три отбора через каждые 30 дней.

Содержание свинца в ОСВ со временем изменяется: при внесении их в почву в 1991, 1996, 2001, 2006 гг. содержание свинца было 168-250 мг/кг, в 2011 г. – 13, в 2016 г. – 15,8 мг/кг [3].

Анализ образцов почвы, растений и ОСВ проводили в соответствии со стандартизированными, лицензированными и сертифицированными методиками в лабораториях ФГБУ «Центр химизации и сельскохозяйственной радиологии «Калужский», ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии по Калужской области», ГП «Калугаоблводоканал».

Результаты и их обсуждение. 1. Миграция валового свинца из ОСВ в дерново-подзолистой супесчаной почве. В опытах проводили исследование изменения содержания валового свинца по профилю почвы при внесении ОСВ за шесть циклов в дозе 10 т/га по сухому веществу в дерново-подзолистую супесчаную почву

(рис. 1). ПДК валового свинца в почве, согласно ГН 2.1.7.2041-06, составляет 32,0 мг/кг.

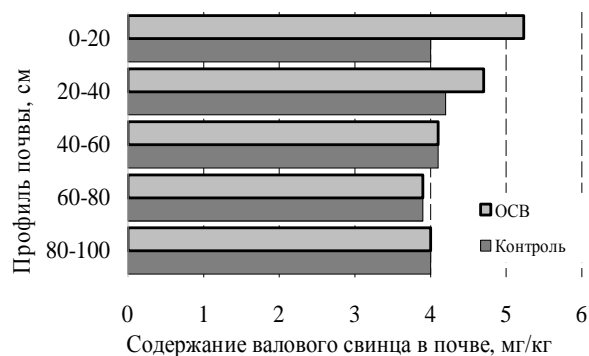
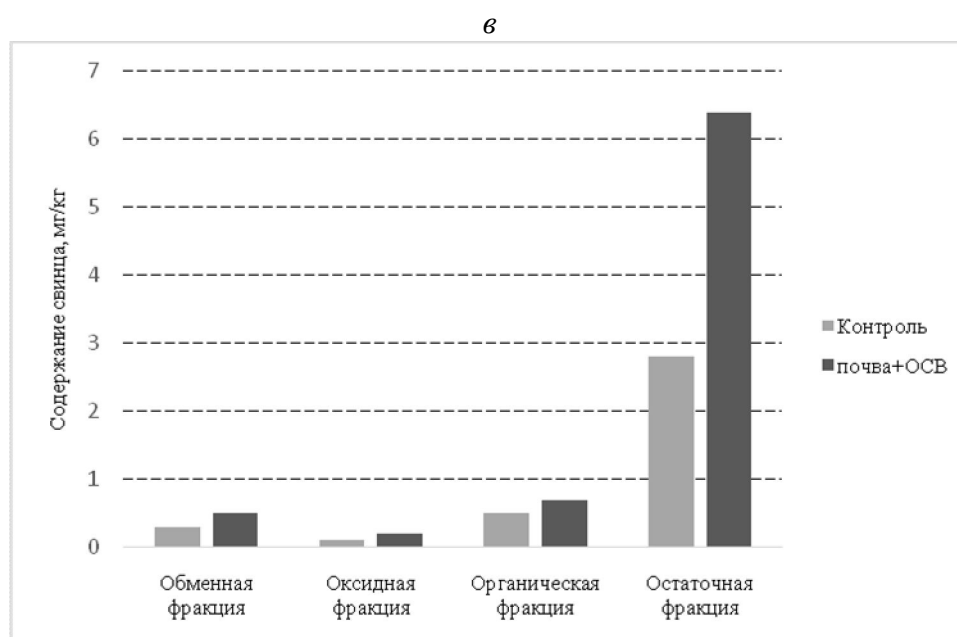
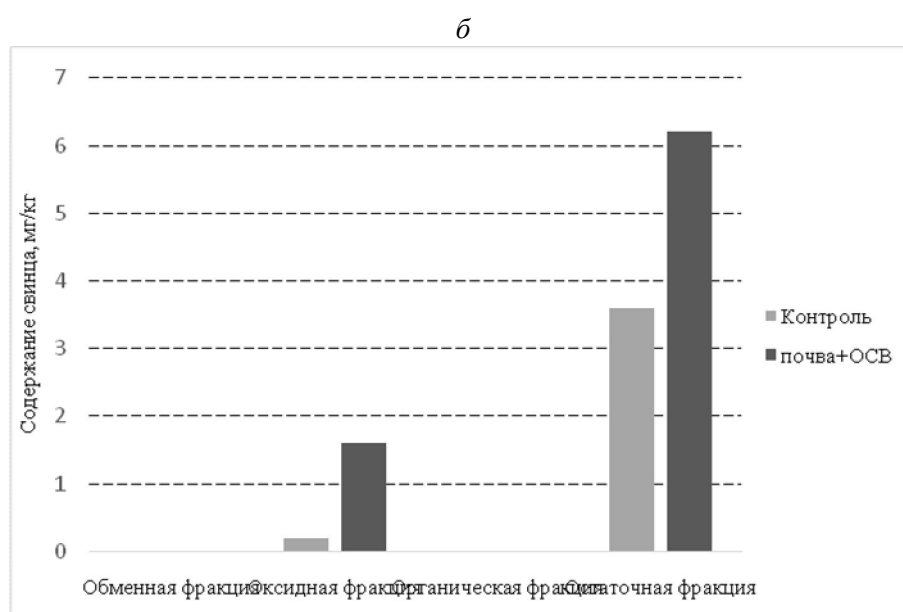
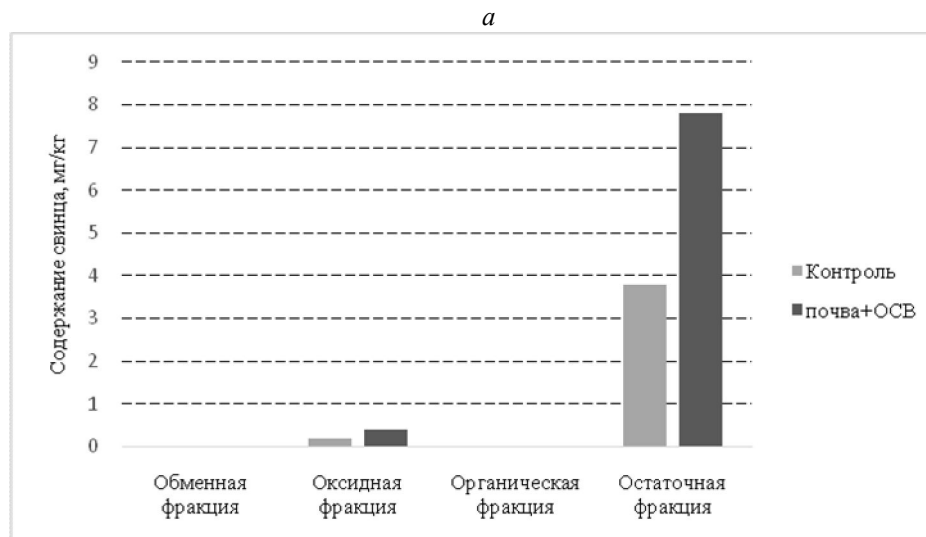


Рис. 1. Миграция свинца по почвенному профилю

В ходе опыта установлено, что содержание валового свинца при внесении регламентированных ОСВ в дозе 10 т/га увеличивается по сравнению с контрольным образцом в основном в верхнем слое почвы на глубине до 20 см. Однако, повышенное содержание свинца также обнаруживается и в образцах почвы, взятых на глубине от 20 до 40 см и от 40 до 60 см. В более глубоких слоях концентрация валового свинца в вариантах с внесением в дерново-подзолистую почву осадка сточных вод как удобрения так и без него не различается. Подобное распределение в целом соответствует теории массопереноса в условиях развития элювиально-иллювиального почвообразующего процесса в этих типах почв таежно-лесной зоны.

2. Фракционное распределение свинца в дерново-подзолистой супесчаной почве в условиях применения ОСВ. Распределение ТМ по профилю почвы и поглощение их растениями связаны с различными физико-химическими формами металлов в почве. Характер взаимодействия ТМ с почвенными компонентами определяет возможность дальнейшей миграции тяжёлых металлов, их доступность растениям и т.д. Фракционное распределение ТМ, при одном и том же уровне валового содержания, претерпевает изменения во времени.

Тщательное изучение особенностей фракционного распределения ТМ в почве в условиях длительного применения ОСВ городских стоков актуально с позиции экологической безопасности. Распределение форм свинца в начальной стадии после внесения в почву ОСВ (первое фракционирование) происходило следующим образом: малая часть свинца переходила в обменную фракцию, в оксидной и органической формах концентрация свинца была ниже уровня определения. Оставшаяся часть – остаточная фракция (рис. 2 а). При проведении 2-го фракционирования получили аналогичные результаты (рис. 2 б). При третьем исследовании, через 60 дней после закладки эксперимента, свинец был обнаружен в обменной и органической фракциях (рис. 2 в). А через 90 дней от начала эксперимента практически на всех вариантах он перешел в остаточную фракцию (рис. 2 г). На основании полученных данных можно сделать вывод, что свинец обладает низкой подвижностью в почве. Кроме того, он накапливается в формах, которые не усваиваются растениями.



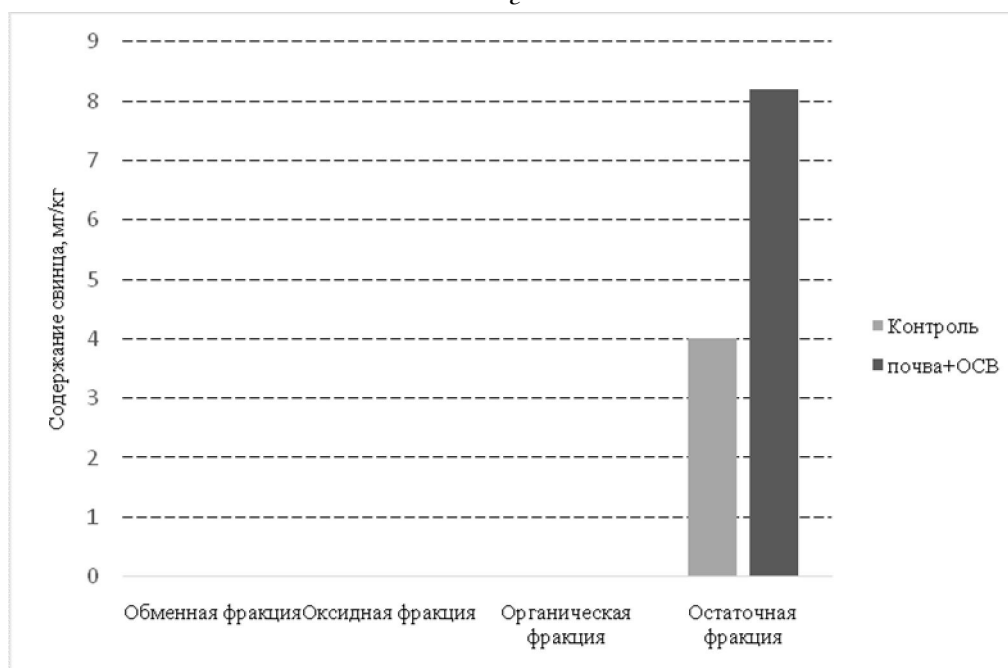


Рис. 2. Содержание свинца в почве модельного опыта: а - первое фракционирование, б - второе фракционирование, в - третье фракционирование, г - четвертое фракционирование

Транслокация свинца в сельскохозяйственные растения. На современном этапе в научной литературе накоплено большое количество информации о способности разных сельскохозяйственных растений поглощать ТМ. Однако о переходе и накоплении ТМ различными растениями при увеличении их концентрации в почве, а также изменении химических и биологических свойств почвы известно недостаточно. Если такие знания будут, то появится возможность маневрирования культурами, т.е. подбора для выращивания только тех видов растений, которые не накапливают или минимально накапливают ТМ в условиях применения ОСВ городских стоков в качестве удобрения с целью получения экологически безопасной продукции.

Помимо всего, на накопление ТМ в растениях влияют буферная способность почвы, а также, толерантность самих сельскохозяйственных культур, т.е. их способность переводить соединения металлов в физиологически неактивное состояние. Такая способность для растений неодинакова, кроме того зависит от самого металла (табл. 1-4). Можно предположить, что фактором снижения содержания тяжёлых металлов в различных частях растений являются специализированные защитные механизмы, формируемые в самих растениях (например, образование конъюгатов). ПДК свинца в продукции зерновых культур и клубнях картофеля составляет 0,5 мг/кг.

Эксперименты по определению содержания ТМ проводились на широко распространённых сельскохозяйственных растениях: картофеле, ячмене и овсе. Содержание ТМ определяли в клубнях и зёрнах этих культур.

Результаты исследований по определению масштабов поступления свинца в продукцию сельскохозяйственных растений в условиях длительного применения осадка городских стоков в качестве удобрения на дерново-подзолистых супесчаных почвах таежно-лесной зоны европейской части РФ представлены на рисунке 3.

1. Содержание тяжёлых металлов в растениях овса и ячменя, мг/кг

Зона растения	Ртуть	Свинец	Кадмий	Хром	Цинк	Никель	Медь	Кобальт
<i>Овес</i>								
Зерно	0,138	0,5	0,4	2,5	63	0,4	3,5	0,76
Стебель	0,220	4,4	3,6	3,6	190	22	5,1	0,82
Корень	0,260	6,7	11,1	4,1	67	12,1	4,3	0,79
<i>Ячмень</i>								
Колос	0,01	0,5	0,8	0,3	30	1,6	3,2	0,60
Стебель	0,09	6,4	0,9	2,1	18,5	1,9	4,1	0,94
Корень	0,16	7,0	2,3	3,1	13,1	1,7	3,7	0,79

2. Содержание тяжёлых металлов в семенах ячменя, мг/кг

Часть семени	Марганец	Свинец	Кадмий	Цинк	Медь	Железо
Оболочка	27,0	1,4	0,03	81,1	13,5	81,1
Эндосперм	10,0	3,5	0,01	40,0	5,0	100,0
Зародыш	2,5	8,3	0,18	107,4	178,6	714,3

3. Содержание тяжёлых металлов в растениях картофеля, мг/кг

Часть растения	Ртуть	Свинец	Кадмий	Цинк	Медь	Хром
Ботва	0,402	2,8	0,95	215,0	76,0	3,2
Клубни	0,051	0,2	0,33	45,0	9,2	0,7
Корни	0,065	4,1	1,75	59,0	10,1	1,8

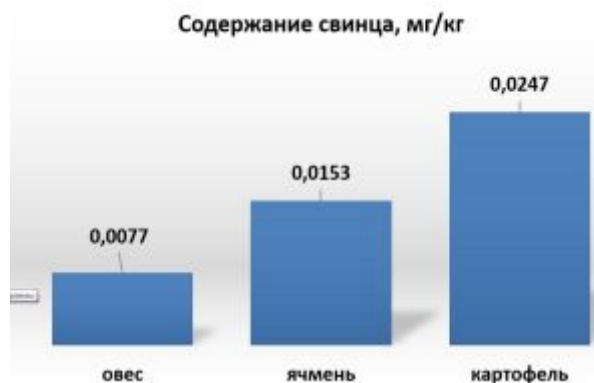


Рис. 3. Транслокация свинца в продукцию сельскохозяйственных культур

В зерне овса накапливается меньше всего свинца – 0,0077 мг/кг, а клубни картофеля накапливают его в 1,5-3 раза больше, чем зерно ячменя и овса. Исходя из полученных данных, можно расположить сельскохозяйственные культуры по увеличению способности поглощать в продукцию тяжёлые металлы в следующий ряд: овёс → ячмень → картофель.

Прогноз содержания свинца в агроэкосистеме после проведения мониторинга. При разработке прогноза содержания свинца в агроэкосистеме после проведения мониторинга в результате длительного применения осадка необходимо уточнить его баланс, который определяется по разности между суммарным количеством поступившего в систему и вынесенного из нее элемента. Отчуждение металла из почвы учитывают по показателям выноса основной и побочной продукцией сельскохозяйственных культур, вымыванию тяжелых металлов внутрипочвенным стоком.

Для расчета прогноза использовали формулы, представленные в статьях по составлению прогноза других ТМ [3-5].

В соответствии с прогностическими данными по свинцу и нормативными документами, ОСВ могут быть использованы в сельском хозяйстве в качестве местных органических удобрений под зерновые и пропашные культуры на дерново-подзолистых супесчаных почвах.

Экологически безопасная доза осадка – 10 т/га по сухому веществу в ближайшие 2700 лет при цикле внесения 1 раз в пять лет. При этом концентрация свинца достигнет 0,8 ПДК. При условии, что также необходимо выполнить подобные прогностические расчеты по всем тяжелым металлам, содержащимся в ОСВ, с целью определения основного ТМ, который является лимитирующим, т.е. первым достигает 0,8 ПДК почвы. Подобные расчеты были проведены ранее для никеля, кадмия, хрома, но в течение одного цикла внесения [3-5].

Заключение. По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Содержание валового свинца при длительном внесении ОСВ в дерново-подзолистую супесчаную почву сосредоточено в основном в слое почвы 0-20 см.

2. В результате изучения фракционного распределения свинца в дерново-подзолистой супесчаной почвы в условиях длительного применения ОСВ установлено, что свинец имеет низкую подвижность и накапливается в недоступных для растений формах.

3. По способности поглощать ТМ сельскохозяйственные культуры можно расположить в следующий возрастающий ряд: овёс → ячмень → картофель.

4. При систематическом внесении 1 раз в 5 лет 10 т ОСВ по сухому веществу на 1 га пашни концентрация свинца достигнет 0,8 ПДК через 2700 лет.

Литература

1. Белопухов С.Л., Сюняев Н.К., Тютюнькова М.В. Химия окружающей среды. - М.: Проспект, 2016. - 240 с.
2. Малахова С.Д., Тютюнькова М.В., Федорова З.В., Чудинова М.В. Изменение основных параметров плодородия дерново-подзолистой супесчаной почвы в условиях применения возрастающих доз осадков сточных вод. Экология урбанизированных территорий №1. - Калуга, Издательский дом ООО «Камертон», 2016. - С.6-11.
3. Белопухов С.Л., Сюняев Н.К., Тютюнькова М.В., Сюняева О.И. Массоперенос никеля в агроэкосистеме с дерново-подзолистой супесчаной почвой при длительном применении осадков сточных вод// Агрохимия. - 2017. - №5. - С.86-90.
4. Сюняев Н.К., Филиппова А.В., Тютюнькова М.В. Мониторинг кадмия в агроэкосистеме в условиях длительного применения осадков сточных вод// Известия Оренбургского государственного аграрного университета. - 2017. - №1 (63). - С.177-181.
5. Тютюнькова М.В., Малахова С.Д., Мурадова И.Ю. Особенности поведения хрома в дерново-подзолистой супесчаной почве при внесении осадков сточных вод// Проблемы региональной экологии. - 2017. - №2. - С. 69-71.

References

1. Belopukhov S.L., Syunyaev N.K., Tyutyunkova M.V. Environmental Chemistry. M.: Prospect, 2016 - 240 p.
2. Malakhova S.D., Tyutyunkova M.V., Fedorova Z.V., Chudinova M.V. Changes in the main parameters of fertility of sod-podzolic sandy loam soil under conditions of application of increasing doses of sewage sludge. Ecology of urbanized territories №1, Publishing House LLC "Kamerton", 2016 - p.6-11.
3. Belopukhov S.L., Syunyaev N.K., Tyutyunkova M.V., Syunyaeva O.I. The Mass Transfer of Nickel in the Agroecosystem with Sod-Podzolic Sandy Loam Soil with Long - Term Use of Sewage Sludge. Agrochemistry. 2017. № 5. p. 86-90.
4. Syunyaev N. K., Filippova A.V., Tyutyunkova M. V. Monitoring of cadmium in the agroecosystem in the long-term application of sewage sludge. News of Orenburg state agrarian University. 2017. №. 1 (63). P. 177-181.
5. Tyutyunkova M. V., Malakhova S. D., Muradova, I. Yu. Features of the behavior of chromium in sod-podzolic sandy loam soil when making sewage sludge. Problems of regional ecology. 2017. № 2. P. 69-71.

MONITORING OF LEAD IN AN AGROECOSYSTEM IN CONDITIONS PROLONGED USE OF RAINFALL OF SEWAGE

**Baibekov R.F., RGAU-MSHA of K.A. Timiryazev,
Belopukhov S.L., RGAU-MSHA of K.A. Timiryazev,
Tyutyunkova M.V., the Kaluga State University of K.E. Tsiolkovsky,
Syunyaeva O.I., the RGAU-MSHA Kaluga branch of K.A. Timiryazev,
Okuneva O.A., the RGAU-MSHA Kaluga branch of K.A. Timiryazev,
Anfilov K.L., the Moscow State Technical University Kaluga branch of N.E. Bauman**

In this article the current problem – development of methodical approaches and realization of opportunities of natural researches of behavior of heavy metals of rainfall of sewage in agroecosystems is considered at their soil way of utilization. Pilot studies according to influence of lead of rainfall of sewage on change of his gross contents in the cespitose and podsolic sandy soil are conducted, profile distribution of lead in the cespitose and podsolic sandy soil at introduction of rainfall of sewage is studied, fractional distribution of lead in the cespitose and podsolic sandy soil in the conditions of application of rainfall of sewage, scales of intake of lead in biomass of crops, the forecast of change of content of lead when entering rainfall of sewage into the cespitose and podsolic soil is executed settlement experimentally.

The results of our study demonstrated the ability of a soil path of recycling of deposits of sewage in a cycle of application - 1 time in five years in the dose of 10 t/ha. it is Also necessary to execute such predictive calculations for all heavy metals contained in sewage sludge, with the aim of identifying the main heavy metal yavlyayuschiesya limiting to achieve the 0.8 Mac of the soil.

Keywords: rainfall of sewage, soil, fertilizers, active silt, lead, agroecosystem, migration, monitoring, biomass, fractional distribution.