

Мониторинг кадмия в агроэкосистеме в условиях длительного применения осадков сточных вод

Н.К. Сюняев, к.б.н., профессор, Калужский филиал ФГБОУ ВО РГАУ-МСХА; *А.В. Филиппова*, д.б.н., профессор, ФГБОУ ВО Оренбургский ГАУ; *М.В. Тютюнькова*, к.б.н., ФГБОУ ВО Калужский ГУ

Почвенный путь утилизации осадков сточных вод (ОСВ) с иловых площадок очистных сооружений канализаций (ОСК) является приоритетным в

мировой практике. Применение ОСВ в сельском хозяйстве в качестве удобрения сельскохозяйственных культур регламентируется в настоящее время многими нормативно-правовыми документами [1–3]. Однако длительное применение регламентированных ОСВ в качестве удобрения, микроэлементного комплекса и почвоулучшающей композиции может привести к накоплению в агро-

экосистемах и пограничных экосистемах повышенных количеств тяжёлых металлов (ТМ), что может создать определённые экологические риски [3–5]. Необходим постоянный мониторинг за поведением различных ТМ, вносимых в почву в составе нетрадиционных удобрений, в условиях длительного применения ОСВ в агроэкосистемах. Одним из биологически опасных ТМ является кадмий [5].

Из литературных источников известно, что кадмий временно закрепляется в почве в клетках грибов и бактерий, а потом вновь высвобождается. Максимальная адсорбция кадмия свойственна нейтральным и щелочным почвам с высоким содержанием гумуса и высокой ёмкостью поглощения. Содержание его в подзолистых почвах может составлять от сотых долей до 1 мг/кг, в чернозёмах – до 15–30, а в краснозёмах – до 60 мг/кг. Многие почвенные беспозвоночные концентрируют кадмий в своих организмах. Кадмий усваивается дождевыми червями, мокрицами и улитками в 10–15 раз активнее, чем свинец и цинк [3–5].

В связи с этим возникает актуальная проблема перспективного долгосрочного прогноза изменения содержания, миграции и трансформации кадмия в агроэкосистемах при систематическом почвенном пути утилизации ОСВ для агроэкологической оценки земель и оптимизации землепользования [6].

Цель данной работы – выявление особенностей поведения кадмия в дерново-подзолистой супесчаной почве при систематическом внесении ОСВ в качестве удобрения сельскохозяйственных культур.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: оценить влияние кадмия ОСВ на изменение его валового содержания в дерново-подзолистой супесчаной почве; оценить влияние ОСВ на изменение степени подвижности кадмия в дерново-подзолистой супесчаной почве; изучить профильное распределение кадмия в дерново-подзолистой супесчаной почве при внесении ОСВ; оценить масштабы поступления кадмия в биомассу сельскохозяйственных культур и выполнить прогноз изменения содержания кадмия в почве на длительную перспективу расчётно-экспериментальным путём.

Материал и методы исследования. Объектами исследования были: 1) почва – дерново-подзолистая супесчаная на водно-ледниковых отложениях, подстилаемая мореной; 2) ОСВ – осадки сточных вод после механического обезвоживания на центрифугах с флокулянтами с очистных сооружений канализации г. Калуги; 3) сельскохозяйственные культуры – овёс сорта Привет, ячмень сорта Нур и картофель сорта Лосунак.

По агрохимическим показателям ОСВ очистные сооружения канализации г. Калуги соответствуют нормативным требованиям к осадкам согласно СанПиН 2.1.7.573-10, типовому технологическому регламенту и ГОСТу Р 17.4.3.07-2001. Содержание ТМ в ОСВ не превышает установленные нормативы.

Научно-исследовательскую работу проводили на опытном поле Калужского филиала РГАУ-МСХА в 1991–2015 гг. Поведение ТМ ОСВ в агроэкосистемах изучали в полевом опыте в звене севооборота: овёс – ячмень – картофель. Опыт включал два варианта: I – контрольный без удобрений; II – внесение 10 т/га ОСВ по сухому веществу (СВ). Размер опытных делянок составлял $2,5 \times 2 = 5 \text{ м}^2$. Повторность опытов – трёхкратная. При проведении полевых опытов строго придерживались методики опытного дела по Б.А. Доспехову. Периодичность внесения ОСВ – один раз в 5 лет (1991, 1996, 2001, 2006, 2011 гг.). С разовой дозой 10 т/га ОСВ вносится 1,2–2,2 кг/га кадмия. За пять циклов было внесено в почву 6–11 кг/га кадмия в составе ОСВ. Доза внесения ОСВ установлена с учётом требований СанПиН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения» и на основе проведённых полевых исследований. Анализ почвенных и растительных образцов ОСВ проводили стандартными, лицензированными и сертифицированными методами в лабораториях ООО «ИЛКППЭ», ФГУ центра химизации и радиологии «Калужский», центра государственного санитарно-эпидемиологического надзора в г. Калуге, ГП «Калугаоблводоканал».

Валовое содержание кадмия определяли в вытяжке концентрированной азотной кислоты, разбавленной водой в соотношении 1:1 при кипячении с добавлением концентрированной перекиси водорода. Подвижные формы кадмия извлекались ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH = 4,8 при взбалтывании суспензии в течение 1 час. и настаивании в течение суток. Анализ вытяжек производился на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Отбор почвенных образцов для изучения миграции кадмия осуществляли послойно через 20 см на глубину 1 м при помощи почвенного бура, ежегодно после уборки возделываемой культуры.

Результаты исследования. Валовое содержание кадмия в почве в слое 0–20 см после разового внесения рекомендованной дозы 10 т/га ОСВ по СВ в дерново-подзолистую супесчаную почву представлено в таблице.

Валовое содержание кадмия в почве в слое 0–20 см при разовом внесении ОСВ

Вариант	Cd, мг/кг
I контрольный, без удобрения	0,19
II с внесением 10 т/га ОСВ по СВ	0,22
Граница валового содержания*	5
ОДК тяжёлых металлов**	0,5

Примечание: * – верхняя пороговая граница валового содержания ТМ в почве, не вызывающая отрицательных биологических эффектов; ** – ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) ТМ в почвах с различными физико-химическими свойствами (валовое содержание, мг/кг)

Данные таблицы 1 показывают, что при разовом внесении 10 т/га ОСВ по СВ валовое содержание кадмия в почве повышалось с 0,19 до 0,22 мг/кг. Однако валовое содержание кадмия находилось в пределах ОДК и верхней границы валового содержания, но наблюдалась тенденция к увеличению содержания валового Cd в дерново-подзолистой супесчаной почве при разовом внесении рекомендованной дозы ОСВ. Анализ изменения содержания подвижных форм кадмия при разовом внесении ОСВ по вариантам опыта и в последствии в течение трёх лет графически представлен на рисунке 1.

Как видно по рисунку 1, подвижные формы кадмия в почве составляли до внесения разовой рекомендованной дозы 10 т/га ОСВ по СВ около 30% от валового его содержания. После внесения разовой рекомендованной дозы ОСВ содержание подвижных форм кадмия в почве в конце вегетационного периода возросло до 45% и в последствии снизилось в конце третьего года после внесения до 40% от валового его содержания. Содержание подвижных форм кадмия в почве I контрольного варианта без удобрений оставалось постоянным в течение трёх лет и составляло 30–32%. В первом случае это объясняется разложением органического вещества ОСВ и постепенным освобождением из его состава кадмия с последующим вовлечением данного ТМ в миграционные, сорбционные и трансформационные почвенные процессы. Во втором случае поведение кадмия в почве находится в квази-равновесном состоянии, поскольку в агроэкосистему не вносятся удобрения. Результаты исследования по вертикальной почвенной миграции кадмия в течение трёх лет после разового

внесения ОСВ в рекомендованной дозе 10 т/га по СВ представлены на рисунках 2–4.

В результате анализа данных рисунков 2–4 следует отметить, что наблюдались миграционные потоки кадмия из состава внесённого в почву в нижележащие почвенные горизонты. Содержание валового кадмия в почвах обоих вариантов было сосредоточено в большей степени в слое почвы 0–20 см в течение трёх лет опыта. Вследствие высокой миграционной способности кадмий был обнаружен в почвенных слоях от 20 до 60 см (подзолистый и иллювиальный горизонты) в 1-й и 2-й годы, а в 3-й год после внесения – и в слое 60–80 см (иллювиальный железисто-гумусовый горизонт перед подстилающей водоупорной породой из суглинистой морены).

Достаточно высокую миграционную способность кадмия из состава внесённого ОСВ в лёгкой дерново-подзолистой почве можно объяснить скоростью разложения ОСВ, слабой сорбционной способностью почвенных коллоидов верхнего горизонта данной почвы, биогеохимической концепцией и элювиальной трактовкой подзолообразования, а также наличием геохимических сорбционных барьеров в иллювиальном почвенном горизонте изученных почв.

После изучения профильного распределения кадмия в почве нами были рассчитаны количества мигрировавшего металла и коэффициент миграции кадмия из состава внесённого ОСВ в пахотный горизонт почвы агроэкосистемы. Количество мигрировавшего металла из ОСВ рассчитывали по разности с контролем послойно через 20 см. На основе полученных данных был рассчитан коэффициент миграции (Км) кадмия из состава внесённого ОСВ по формуле:

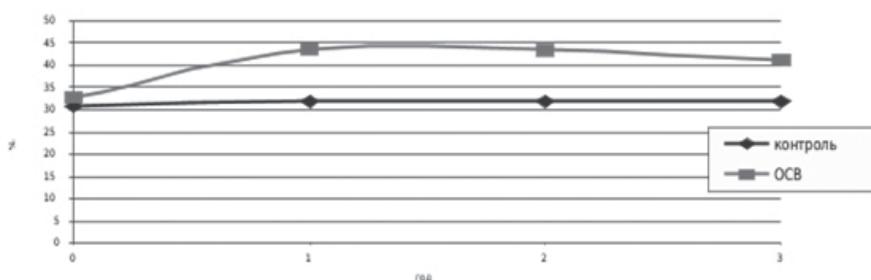


Рис. 1 – Изменение содержания подвижных форм кадмия за 3 года в почве при внесении осадков сточных вод, % от валового содержания

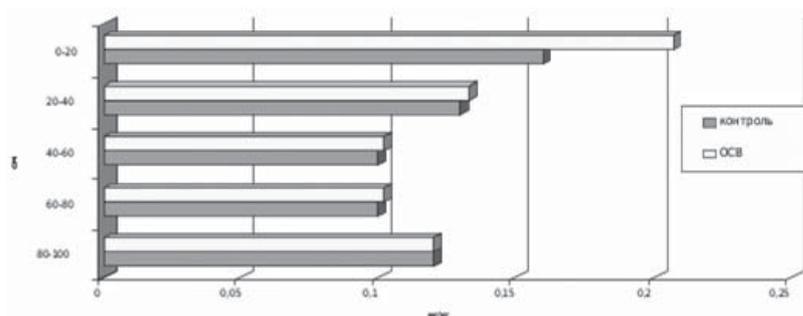


Рис. 2 – Содержание валового кадмия по вариантам опыта и по горизонтам, 2-й год

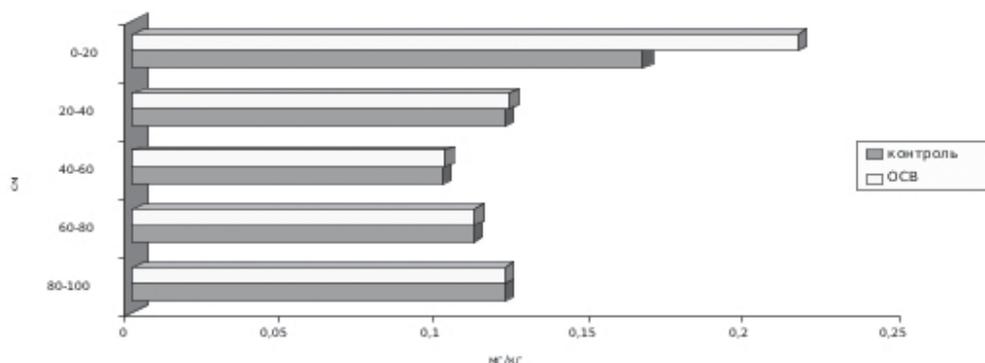


Рис. 3 – Содержание валового кадмия по вариантам опыта и по горизонтам, 1-й год

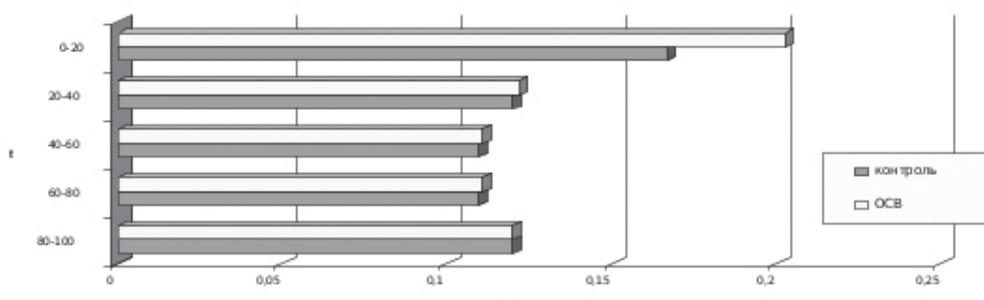


Рис. 4 – Содержание валового кадмия по вариантам опыта и по горизонтам, 3-й год

количество мигрировавшего ТМ, мг/кг · 100%,
 Км = общее содержание ТМ в осадке, мг/кг.

Коэффициент миграции кадмия из состава внесённого в почву ОСВ с учётом года внесения и последствий (Км(Cd)) варьировал в пределах 9–11%.

При разработке прогноза содержания кадмия в агроэкосистеме после проведения мониторинга необходимо уточнить баланс данного ТМ, который определяется по разности между суммарным количеством поступившего в систему и вынесенного из неё элемента. Источниками поступления кадмия в почву являются атмосферные выпадения, минеральные и органические удобрения, мелиоранты. Отчуждение металла из почвы учитывается по показателям выноса основной и побочной продукции сельскохозяйственных культур, вымыванием ТМ внутрипочвенным стоком.

Для расчёта прогноза использовались следующие формулы:

$$m_{\text{пах}} = h_{\text{пах}} \cdot \rho \cdot 100, \quad (1)$$

где $m_{\text{пах}}$ – масса пахотного слоя абсолютно сухой почвы, в т/га;

$h_{\text{пах}}$ – мощность пахотного слоя, см (принято 20 см);

ρ – плотность почвы, г/см³ (принято 1,5 г/см³).

$$Me^{0,8\text{ПДК}} = 0,8 \cdot \text{ПДК} \cdot m_{\text{пах}}, \quad (2)$$

где $Me^{0,8\text{ПДК}}$ – максимально возможный запас тяжёлого металла, в кг/га;

ПДК – предельно допустимая концентрация данного ТМ в пахотном слое почвы, мг/кг.

$$\Delta Me^{\text{max}} = Me^{0,8\text{ПДК}} - Me^{\text{н}}, \quad (3)$$

где ΔMe^{max} – максимально допустимая добавка металла ОСВ в почву, кг/га;

$Me^{\text{н}}$ – фактическое содержание металла в почве, кг/га.

$$\tau = \frac{Me_{\text{ОСВ}}}{(1 - K_m) \cdot (1 - K_{\text{ИМО}}) \cdot (1 - K_{\text{Э}})}, \quad (4)$$

где τ – время достижения металлом 0,8 ПДК в почве при рекомендованной дозе внесения ОСВ в т/га по сухому веществу (СВ) и установленном временном цикле внесения ОСВ ($\tau_{\text{ОСВ}}$);

$Me_{\text{ОСВ}}$ – масса металла, вносимого в почву с рекомендованной дозой ОСВ, кг/га;

K_m – коэффициент миграции ТМ из ОСВ, установленный экспериментальным путём для данного таксона почвы, в долях единицы;

$K_{\text{ИМО}}$ – коэффициент использования данного металла из ОСВ хозяйственно-ценной частью сельскохозяйственной культуры, установленный экспериментальным путём для данной культуры и данного таксона почвы, в долях единицы;

$K_{\text{Э}}$ – коэффициент эрозии пахотного слоя почвы для данного агроландшафта, экспериментальная и справочная величина, в долях единицы.

Ниже приведён алгоритм расчёта прогноза изменения содержания кадмия в агроценозе с дерново-подзолистыми супесчаными почвами в звене севооборота: картофель – ячмень – овёс:

- $m_{\text{пах}} = 20 \cdot 1,5 \cdot 100 = 3000$, т/га;
- $Me^{0,8\text{ПДК}} = 0,8 \cdot 1 \cdot 3000 = 2400$, кг/га;
- $\Delta Me^{\text{max}} = 2400 - 150 = 2250$, кг/га;
- $\tau = \cdot 5 = 85$, лет;

$$150 \cdot (1 - 0,1) \cdot (1 - 0,0002) \cdot (1 - 0,02).$$

Расчёты показали, что при систематическом внесении 1 раз в 5 лет 10 т ОСВ по сухому веществу

(с содержанием кадмия 15 мг/кг) на 1 га пашни (с исходным содержанием кадмия 0,05 мг/кг) концентрация кадмия достигнет 0,8 ПДК через 85 лет. Коэффициенты биологического поглощения кадмия для овса, ячменя и картофеля достаточно малы, следовательно, ими можно пренебречь.

Выводы. На основе прогноза изменения содержания данного ТМ в условиях почвенного пути утилизации ОСВ доказано, что концентрация кадмия в почве при периодичности внесения осадков 1 раз в 5 лет дозой в 10 т/га по сухому веществу достигнет уровня 0,8 ПДК не ранее, чем через 85 лет.

Необходимо подчеркнуть, что при соблюдении предельно допустимых нормативов сброса загрязняющих веществ со сточными водами, поступающими на очистные сооружения, концентрации тяжёлых металлов в осадках сточных вод будут значительно ниже по сравнению с существующими значениями. Для этого крупным промышленным предприятиям города при наличии финансовых возможностей

необходимо удалять металлы из сточных вод до сброса в канализацию современными методами очистки. Актуальной задачей является создание замкнутых систем водоснабжения промышленных предприятий с возможной утилизацией всех продуктов очистки.

Литература

1. Агроэкология. Методология, технология, экономика / В.А. Черников, И.Г. Грингоф, В.Т. Емцов и др.; Под ред. В.А. Черникова, А.И. Чекереса. М.: КолосС, 2004. 400 с.
2. Белопухов С.Л., Сюняев Н.К., Тютюнькова М.В. Химия окружающей среды: учеб. пособ. / Под общ. ред. проф. С.Л. Белопухова. М.: Проспект, 2016. 240 с.
3. Благоразумова А.М. Обработка и обеззараживание осадков городских сточных вод: учеб. пособ. 2-е изд., испр. и доп. СПб.: Изд-во «Лань», 2014. 208 с.
4. Карпова Е.А., Минеев В.Г. Тяжёлые металлы в агроэкологии. М.: Изд-во «КДУ», 2015. 252 с.
5. Сюняев Н.К. Комплексная оценка эффективности использования отходов быта и производства в сельском хозяйстве: монография / Н.К. Сюняев, Н.Н. Лазарев, О.И. Сюняева, М.В. Тютюнькова. М.: Изд-во РГАУ-МСХА, 2015. 253 с.
6. Черногоров А.Л., Агроэкологическая оценка земель и оптимизация землепользования / А.Л. Черногоров, П.А. Чекарёв, И.И. Васенев, Г.Д. Гогмачадзе. М.: Изд-во Московского университета, 2012. 268 с.