

## ДИНАМИКА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОЧВ И РАСТЕНИЙ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯМ СБРОСНЫХ ВОД ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В рамках экологического мониторинга сельскохозяйственных полей орошения (ЗПО), где для полива используются сбросные воды Оренбургского газохимического комплекса, проведен анализ динамики микроэлементного состава почв и растений. При этом обнаружено никелевое загрязнение почв и усиленное накопление большинства микроэлементов с превышением максимально допустимых доз. В связи с загрязнением почв и растений металлами рекомендуется прекратить эксплуатацию и начать рекультивацию этих земель.

Земледельческие поля орошения Оренбургского газохимического комплекса (ЗПО ОГХК) расположены на территории площадью 1176 га. На основе научно-исследовательских работ, проведенных в 1974-1985 гг., группой ученых различного профиля были изданы «Рекомендации по использованию сточных вод газоперерабатывающей промышленности для орошения дождеванием кормовых культур в условиях Южного Урала» [4]. Данные рекомендации предусматривали предварительную подготовку сточных вод на сооружениях механической очистки и емкости сезонного регулирования (ЕСР). В вышеуказанный период эксплуатации ЗПО орошение сточными водами ОГХК положительно влияло на агрохимические, водно-физические свойства почвы и ее микробиологическую активность. Урожай кормовых трав при орошении сточными водами был выше урожайности в контроле на 20-30%. Качество урожая отвечало зоотехническим требованиям, а использование растениеводческой продукции в рационах животных не оказало отрицательного влияния на их физиологическое состояние и биологическую полноценность животноводческой продукции. Санитарное состояние почвы и растений на ЗПО отвечало существующим требованиям. Кроме того, наблюдался удобрительный эффект микроэлементов. Авторами не приведен прогноз накоплений концентраций таких опасных элементов, как никель, не указан предел возможной эксплуатации ЗПО, сточные воды не рассматривались как источник техногенного загрязнения.

Тяжелые металлы в зависимости от их концентрации в окружающей среде и кумулятивных свойств способны вести себя как микроэлементы, необходимые для нормального существования биосистемы, или вызывать ее патологии.

### Объекты и методика

Химический состав сточных вод определяли перед поливами на участках ЗПО по методике Лурье Ю.Ю. и Рыбниковой Л.И. [7]. Отбор проб почв на спектральный анализ проводили в трехкратной повторности, через 10 см, до глубины 30 см. В образцах растений, почв и сточной воды определяли содержание редких и тяжелых металлов атомно-эмиссионным и атомно-адсорбционным методами.

### Результаты и обсуждение

В таблице 1 приводится химический состав сточных вод, поступающих в ЕСР. Допустимые концентрации элементов в оросительной воде рассчитаны по СанПиН 2.1.7. 573-96 и ПДК для рыборазведения [2]. В избытке в сточных водах присутствуют ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^+$ , наблюдается колебание показателей минерализации, содержания нитратов и сульфатов по годам в сторону превышения ПДК.

Орошение сточными водами данного химического состава, по исследованиям Калиева А.Ж. [5, 6], негативно влияет на химизм почв. От общего количества солей 31% приходится на  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , 21% –  $\text{NaCl}$ , 18,8% –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,

Таблица 1. Содержание металлов в сточных водах ОГХК и допустимые концентрации, мг/л

Элементы	1980	1980-1986	1989-1993	$C_{мэ}$	ПДК <sub>р</sub>
Медь	0,030	0,030	0,024	1,33	0,01
Цинк	0,051	1,500	н/об	1,33	0,01
Свинец	0,007	0,005	0,053	0,04	0,10
Никель	0,030	0,015	0,021	0,13	0,01
Кобальт	0,005	0,003	0,002	0,13	0,01
Хром	0,030	0,016	0,012	0,67	0,01
Молибден	0,005	0,006	0,003	0,33	0,50
Олово	0,003	н/об	0,003	0,13	-
Барий	0,300	0,075	0,043	0,13	4,00
Стронций	1,200	0,900	0,448	9,30	2,00
Марганец	1,200	0,900	0,078	-	-

\* $C_{мэ}$  – допустимая концентрация микроэлемента в оросительной воде по СанПиН 2.1.7. 573-96

14,4% –  $Mg(HCO_3)_2$  и 14% –  $NaHCO_3$ . Наиболее токсичные соли –  $NaCl$  и  $Na_2SO_4$  – составляют 40,6%; на фоне небольших запасов солей присутствие солей  $Na$  в таком количестве указывает на потенциальную фитотоксичность почв ЗПО. В целом орошаемые сточными водами почвы характеризуются как незасоленные, но с тенденцией к хлоридно-сульфатному типу засоления. Общее количество солей оценивается как не достигшее критического уровня.

В связи с существующей проблемой микроэлементного загрязнения окружающей среды по соседству со многими промышленными предприятиями образуются техногенные биогеохимические провинции с повышенным содержанием в биосфере металлов, особое внимание уделяли оценке микроэлементного состава вод, почв и растений.

Содержание микроэлементов в сточных водах характеризуется как допустимое для применения их в хозяйственных целях, но не рекомендуемое для рыборазведения; в частности, по таким металлам, как  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Cr$ ,  $Co$ , наблюдали повышенные концентрации. Содержание тех же металлов особенно высоко в емкости сезонного регулирования. В сравнении с содержанием металлов в водах реки Урал в сточных водах выше концентрация  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Cr$ ,  $Sr$ . Использование для полива сточных вод в течение пяти лет – с 1975 по 1980 г. – привело к увеличению в почвах содержания  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Sn$ ,  $Mo$ . При сравнительно высоком содержании в оросительных водах  $Pb$ ,  $Cu$ ,  $Ba$  и  $Sr$  эти микроэлементы интенсивнее выщелачиваются или частично поглощаются биологически, что приводит к понижению их содержания в почве. Вместе с этим тенденцию к накоплению в почвах проявили цинк, кобальт, марганец, олово. В почвах ЗПО к 1980 году  $Ni$  оказалось в 2 раза,  $Ba$  – в 3 раза,  $Pb$  и  $Mo$  – в 1,5 раза больше, чем в южных черноземах. В растениях в наибольшей степени накапливались  $Co$ ,  $Sn$ , хотя в сточных водах и почвах они присутствовали в небольших количествах. Повышенное содержание  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Ba$ ,  $Sr$  в растениях было связано с концентрацией их в воде и почве.  $Sr$ , несмотря на высокое содержание в сточных водах, не накапливался в почвах и растениях.

Анализ распределения МЭ в почвах и растениях в 1980 г. приведен в таблице 2, из которой следует, что при орошении сточными во-

дами основное влияние на биологические процессы в почве оказывают  $Co$ ,  $Sn$ ,  $Mo$ ,  $Zn$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ , а на физиологическое состояние растений –  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Sn$ ,  $Zn$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ .

С учетом взаимовлияния тяжелых металлов при поглощении растениями почвенного раствора можно прогнозировать возникновение токсичного никелевого фона в почвах в условиях отклонения отношения  $Cu/Ni = 1$  и совместного накопления  $Co$ ,  $Zn$  и  $Ni$  [1, 3]. Не исключается формирование медного токсичного фона, так как в условиях накопления  $Mn$  в почве усиливается активность  $Cu$  [8]. Характер изменений микроэлементного состава почв ЗПО с 1980 по 2000 год отражен на рисунке 1.

Относительно концентраций металлов 1980 г. к 1990 г. орошение сточными водами привело к увеличению содержания  $Zn$  в 2 раза,  $Pb$  в 3 раза, концентрации остальных металлов снижены или изменились незначительно. Относи-

Таблица 2. Распределение микроэлементов в почвах и растениях при орошении сточными водами ОГХК

Элемент	Ba	Pb (Mn)*	Cr	Sr	Cu (Mn) (Ni)	Co (Ni)	Sn	Mo	Zn (Mn) (Ni)	Mn	Ni (Mn)
Локализация: в почве	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+
в растениях	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+	+
Выщелачивание	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-

\* антагонисты элемента

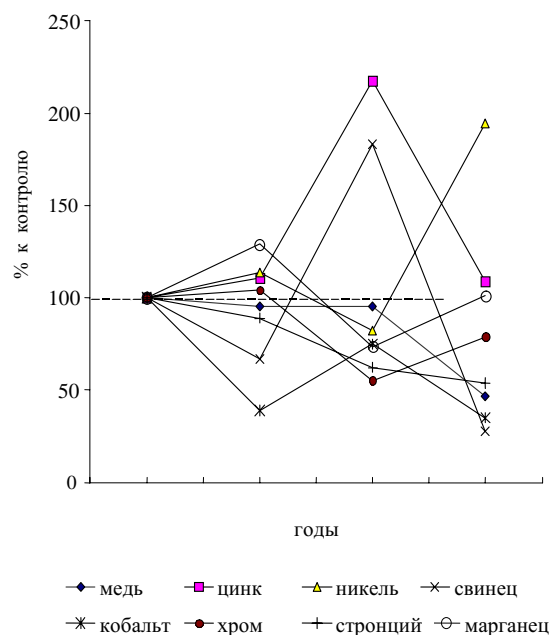


Рисунок 1. Динамика изменения содержания металлов в почвах ЗПО

тельно фона (неорошаемые почвы 1980 года) в почвах 1990 года наблюдалось накопление Zn, Pb. Содержание Ni к 2000 году увеличилось в два раза и превзошло ПДК<sub>п</sub>, остальные элементы находились в пределах норм.

Отметим, что в 1980 году содержание МЭ в растениях на 1-3 порядка ниже содержания в почвах, а к 1990 году концентрация большинства МЭ увеличена на 2 порядка в сравнении с 1980 годом. Содержание МЭ в растениях с ЗПО превосходило временный допустимый уровень (МДУ по СанПиН 2.1.7.573 – 96) по Cu в 1,7 раза, по Zn – в 4,4 раза, по Pb – в 2,5 раза, по Ni – в 18 раз, по Co – в 4,8 раза; по Cr – в 155,8 раза, по Mo – в 2 раза. Коэффициент биологического поглощения (КБП) наибольший у Cu, Pb, Mo и Sn в 1980 г. В 1991 г. КБП увеличен у всех элементов, в наибольшей степени у Cu, Zn, Mo, Ni, Ba (рисунок 2). Зависимость валового содержания Cu, Zn, Pb, Ni, Mn, Mo в кормах ЗПО ОГХК от их концентрации в почве выражается коэффициентом корреляции, равным 0,83 [5].

Систематическое использование сточных вод для орошения привело к формированию особого микроэлементного режима в почвах, в результате которого при незначительной их аккумуляции изменилась активность поглощения растениями всех металлов. Это связано с содержанием в сточных водах наряду с микро- и макроэлементами нефтепродуктов. По публикации Skujins J. с соавторами [9], специфические микроорганизмы, разлагая нефтезагрязнители, образуют хелатные комплексы, которые обеспечивают доступность металлов растениям. Возможно, в первые годы

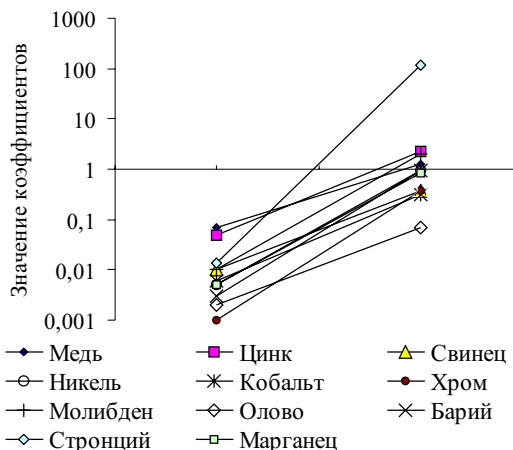


Рисунок 2. График изменений коэффициента биологического поглощения металлов из почв ЗПО

использования сточных вод на ЗПО концентрация этих соединений была минимальной, при систематическом орошении количество их увеличилось, и сформировались условия для активного потребления МЭ из почвы. Системный ландшафтно-геохимический анализ 2000 года показал, что повышение концентраций Ni, Cr, Cu, Cd в почвах ЗПО обусловлено не только техногенным загрязнением, но и химизмом пород.

Наблюдаемая динамика изменений микроэлементного состава почв и растений ЗПО сводится к аккумуляции металлов в почвах пахотного слоя и загрязнению растений. Так как причиной загрязнения являются не только сточные воды ОГХК, но и состав почвообразующих пород, надо признать, что дальнейшее использование ЗПО ОГХК для получения кормов недопустимо.

**Список использованной литературы:**

1. Бандман А.Л., Волкова Н.В., Грехова Т.Д. и др. Вредные химические вещества. Л.: Химия, 1989. 592 с.
2. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. – 54 с.
3. Гончарук С.И., Сидоренко Г.И., Хруслева Т.Н., Циприян В.И. Гигиенические основы почвенной очистки сточных вод. М.: Медицина, 1976. С. 38-39.
4. Иоаниди И.П., Калиев А.Ж., Степанова М.И. и др. Рекомендации по использованию сточных вод газоперерабатывающей промышленности для орошения дождеванием кормовых культур в условиях Южного Урала. Оренбург, 1986. 31 с.
5. Калиев А.Ж. Оценка влияния длительного орошения сточными водами газоперерабатывающей промышленности на окружающую среду // Экология. Изд. РАН, Екатеринбург, 1995. №6.
6. Калиев А.Ж. Последствия использования сточных вод газоперерабатывающих предприятий для орошения // Хозяйственно-питьевая и сточные воды. Проблемы очистки и использования. Пенза, 1996. С. 48-50.
7. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химик, 1966. 376 с.
8. Burton K.W., Morgan E., Roig A. Interactive effects cadmium, copper and nickel on the growth of sinka spruce and studies of metal uptake from nutrient solutions // New Phytol. 1986. Vol. 103, № 3. P. 549-557.
9. Skujins J., McDonald S.O., Knight W.G. Metal ion availability during biodegradation of Waste oil in semi-arid soils // Environ. Biogeochem. Proc. 5th Jnt. Symp. JSEB, Stockholm, 1-5 June, 1983. Stockholm, 1983. P. 341-350.