УДК 631.45:631.87

**Изменение содержания тяжелых металлов в почвах при внесении
отходов целлюлозно-бумажной промышленности**

Юркевич М.Г.¹, Сулейманов Р.Р.^{2,3}, Дорогая Е.С.³, Курбатов А.А.¹

¹Институт биологии КарНЦ РАН

²Отдел комплексных научных исследований КарНЦ РАН

³ Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН

Аннотация

Приводятся результаты исследования по изучению изменения содержания тяжелых металлов в почвах Карелии (подзолистая суглинистая и болотная верховая торфяная) при внесении в них отходов деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности в качестве органических добавок на примере лигносульфоната натрия. Исследования показали, что в ряду изученных валовых (Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, Cd, Mo) и подвижных форм (Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, Cd, Mo) металлов корреляционная связь с дозой добавки не обнаружена. Но прослеживается положительная зависимость в отношении валовой и подвижной форм Pb и подвижных форм Fe и Mn ($r = 0,9$), что объясняется их исходным содержанием в промышленном растительном сырье. Следует отметить, что содержание всех форм изученных металлов не превышало требования санитарно-гигиенических нормативов и геохимического фона, характерного для почв Карелии.

Ключевые слова: ПОДЗОЛИСТАЯ СУГЛИНИСТАЯ ПОЧВА, БОЛОТНАЯ ВЕРХОВАЯ ТОРФЯНАЯ ПОЧВА, ЛИГНОСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ, ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

Введение

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) на сегодняшний день является актуальной экологической проблемой во всем мире. Эти элементы в токсичных концентрациях попадают в почву, атмосферу, поверхностные и грунтовые воды из-за

быстрого роста сельского хозяйства, промышленности, транспорта, энергетики, неправильной утилизации отходов, использования удобрений и пестицидов [1, 2].

Загрязнение сельскохозяйственных угодий ТМ и их влияние на рост и продуктивность сельскохозяйственных культур и вовлечение в пищевые цепи вызывает серьезную озабоченность, поскольку продовольственная безопасность является высокоприоритетным вопросом для устойчивого глобального развития, а качество сельскохозяйственной продукции является одним из факторов, оказывающих влияние на здоровье человека [3, 4, 5].

На данный момент основные научные исследования проводятся по оценке степени загрязненности почвенного покрова сельскохозяйственных угодий [6], фитодоступности и аккумуляции ТМ в зависимости от различных параметров почвы и защитных механизмов растений [7, 8, 9], а также разработке методов снижения токсического воздействия на различные компоненты биосферы.

Существует большое количество различных методов (физические, химические, биологические) по удалению ТМ из загрязненной почвы, которые имеют свои преимущества и недостатки в различных аспектах [10, 11].

Одним из наиболее эффективных методов является использование различных органических остатков лесной и деревообрабатывающей промышленности и сельскохозяйственного производства и созданных на их основе биочаров. Механизм их воздействия основан на том, что органическое вещество и его характерные функциональные группы могут ослаблять биологическую токсичность ТМ посредством комплексообразования, осаждения, адсорбции и ионного обмена [12]. Показано, что, помимо снижения содержания ТМ, также отмечается улучшение агрофизических, агрохимических и биологических свойств почв, повышение продуктивности сельскохозяйственных культур и восстановление окружающей среды [13, 14]. Источниками органических остатков для производства биочара могут являться: древесная кора, кокосовая стружка, скорлупа пальмовых ядер [15], банановая кожура [16], отходы хлопчатника [17], сосновые опилки [18], древесная щепа, рисовая шелуха, оливковые косточки [19], соевые бобы, угольная зола [20], древесина, бумажный шлам [21], бурый уголь [22], отходы деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности – кора, избыточный активный ил, осадки сточных вод [23], шлам-лигнин [24], скоп [25].

Однако, несмотря на агрономические и экологические преимущества применения органических отходов, все-таки необходимо оценивать их влияние на геохимические свойства почв, поскольку они сами могут являться источником дополнительного загрязнения почв и оказывать влияние на базовые свойства почв и качество сельскохозяйственной продукции [26]. В связи с этим **целью исследований** явилось изучение влияния отходов деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности на содержание ТМ в подзолистой суглинистой и болотной верховой торфяной почве.

Объекты и методы

Исследования проводились в условиях модельного опыта в вегетационных сосудах. Предварительно высушенные до воздушно-сухого состояния почвы подвергали механической обработке: подзолистую почву просеяли через сито диаметром 1 мм, торфяную почву измельчали вручную. Далее в дозах 1%, 2,5%, 5% и 10% от веса сухой почвы (1 кг) вносили органическую добавку, в качестве которой использовали лигносульфонат натрия, который является побочным продуктом трансформации лигнина в процессе производства целлюлозы. После этого почвы увлажнили до уровня 70% от полной влагоемкости и инкубировали при постоянной температуре (23°C) и периодическом перемешивании (1 раз в неделю) в течение 90 суток. Отбор проб на химический анализ был проведен в конце эксперимента.

Определение валового содержания ТМ проводили атомно-абсорбционным методом с измерением на спектрофотометре AA-7000 (Shimadzu, Япония), подвижных форм ТМ – с использованием ацетатно-аммонийного буферного раствора методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [27].

Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве в таблицах приводятся согласно Постановлению [28].

Результаты и обсуждение

Подзолистая суглинистая почва широко распространена в юго-восточной части Карелии на безвалунных суглинках под хвойными и хвойно-лиственными лесами с хорошо развитым лесным разнотравьем. Характеризуется кислой реакцией среды,

содержание органического вещества в гумусово-аккумулятивном горизонте достигает 6%. Болотная верховая торфяная почва формируется на слабодренированных равнинах при избыточном поверхностном увлажнении атмосферными водами. Слаборазложившийся сфагновый торфяной горизонт характеризуется сильноокислой реакцией среды, низким содержанием азота и подвижными формами фосфора и калия [29].

Анализ содержания валовых (Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd) и подвижных форм (Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Pb) ТМ в подзолистой и торфяной почве (контроль без внесения лигносульфоната натрия) показывает, что концентрация элементов, значения которые регламентируются санитарно-гигиеническими требованиями, не превышает предельно допустимые (ПДК) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) (табл. 1, 2). Содержание остальных элементов (Fe, Al, Ti, Mo) соответствует природно-геохимическому фону и генетическим особенностям почвообразовательных процессов, характерных для почв Карелии [30, 31].

Таблица 1. Изменение содержания валовых форм ТМ

Варианты опыта	Fe	Mn	Cu	Zn	Ti	Al	Ni	Co	Cr	Pb	Cd	Mo
	мг/кг почвы											
П* (фон)	3799	42,9	3,9	6,6	404,0	2823	2,39	1,56	6,11	2,61	0,42	0,06
П + 1% Л*	3716	46,3	3,1	6,5	400,2	2481	3,57	3,76	5,75	4,39	0,40	0,05
П + 2,5% Л	3634	39,6	3,0	6,3	370,8	2450	2,82	1,54	5,80	4,93	0,49	0,06
П + 5% Л	3506	40,1	3,1	7,7	354,0	2473	3,27	3,92	5,89	5,57	0,45	0,08
П + 10% Л	4101	49,5	3,0	6,6	558,9	2956	3,59	3,36	7,42	6,53	0,41	0,09
Т* (фон)	27099	489,7	18,6	43,4	2693,2	18431	29,41	9,20	47,56	7,50	0,84	0,11
Т + 1% Л	26923	487,1	18,2	43,5	2501,1	18251	25,86	10,28	46,74	9,53	0,60	0,13
Т + 2,5 % Л	27479	494,7	18,2	42,8	2608,8	18335	25,51	10,71	47,55	9,89	0,77	0,09
Т + 5 % Л	26679	478,1	18,4	44,2	2789,9	17910	23,86	11,63	45,26	10,54	0,88	0,07
Т + 10 % Л	27817	469,1	18,0	41,9	2777,8	18125	25,62	9,07	45,95	11,28	0,76	0,09
ПДК*/ОДК*	-	1000	66,0	110,0	-	-	40,0	-	-	65,0	1,0	-

Примечания: *П – подзолистая суглинистая почва; *Т – болотная верховая торфяная почва; *Л – лигносульфонат натрия; *ПДК – предельно допустимая концентрация; *ОДК – ориентировочно допустимая концентрация

Согласно ГОСТ 17.4.1.02-83 [32] загрязняющие почву ТМ подразделяются на три класса токсичности – к первому классу в нашем случае относятся Zn, Pb и Cd, ко второму – Cu, Ni, Co, Cr и Mo, и к третьему – Mn. Внесение различных доз лигносульфоната натрия оказало разнонаправленное влияние на содержание валовых и подвижных форм ТМ. Среди элементов первого класса токсичности наиболее заметное накопление в зависимости от дозы внесения органической добавки отмечалась у валовой формы Pb (коэффициент корреляции $r = 0,9$), где в подзолистой почве наблюдалось увеличение с

4,39 до 6,53 мг/кг почвы (при фоне 2,61 мг/кг), а в торфяной почве с 9,53 до 11,28 мг/кг (фон – 7,50 мг/кг). Аналогичная зависимость отмечалась и для подвижной формы Pb. Вероятно, это объясняется его незначительным исходным содержанием в растительном промышленном сырье.

Таблица 2. Изменение содержания подвижных форм ТМ

Варианты опыта	Fe	Mn	Cu	Zn	Ti	Al	Ni	Co	Cr	Pb	Cd	Mo
	мг/кг почвы											
П* (фон)	2	1,1	0,1	0,3	2,0	10	0,04	0,03	0,03	0,04	0,001	0,001
П + 1% Л*	3	3,4	0,3	0,5	1,9	32	0,08	0,02	0,04	0,04	0,002	0,001
П + 2,5% Л	9	9,8	0,1	0,4	2,3	10	0,07	0,04	0,03	0,05	0,004	0,001
П + 5% Л	10	13,3	0,2	0,3	2,3	24	0,03	0,03	0,05	0,06	0,001	0,001
П + 10% Л	21	14,1	0,2	0,4	2,1	25	0,09	0,03	0,05	0,07	0,002	0,002
Т* (фон)	117	12,2	0,5	0,6	0,03	39	0,43	0,59	0,30	0,11	0,07	0,001
Т + 1% Л	137	13,5	0,5	0,4	0,01	41	0,46	0,72	0,51	0,13	0,04	0,001
Т + 2,5 % Л	137	40,4	0,3	0,3	0,04	39	0,47	0,28	0,34	0,14	0,03	0,001
Т + 5 % Л	154	46,8	0,4	0,5	0,01	35	0,40	0,69	0,43	0,14	0,05	0,001
Т + 10 % Л	156	48,8	0,3	0,4	0,01	36	0,39	0,23	0,33	0,16	0,04	0,001
ПДК*/ОДК*	-	80,0	3,0	23,0	-	-	4,0	5,0	6,0	6,0	-	-

Примечания: *П – подзолистая суглинистая почва; *Т – болотная верховая торфяная почва; *Л – лигносульфонат натрия; *ПДК – предельно допустимая концентрация; *ОДК – ориентировочно допустимая концентрация

В отношении других изученных ТМ такие корреляционные зависимости не проявились, за исключением подвижных форм Fe и Mn (коэффициент корреляции также составил 0,9). Повышение их содержания с увеличением дозы органической добавки с высокой долей вероятности связано с их исходным содержанием в промышленной древесине, поскольку Fe и Mn широко распространены в природе и являются составной частью растений. Эти элементы принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях, фотосинтезе, дыхании, а Fe еще и в синтезе ДНК [33, 34].

Выводы

Таким образом, проведенные исследования по изучению изменения содержания тяжелых металлов в почвах (подзолистая суглинистая и болотная верховая торфяная) при внесении в них отходов деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности в качестве органических добавок на примере лигносульфоната натрия показали, что в ряду изученных валовых (Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, Cd, Mo) и

подвижных форм (Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, Cd, Mo) ТМ корреляционная связь с дозой добавки не обнаружена. Но прослеживается положительная зависимость в отношении валовой и подвижной форм Pb и подвижных форм Fe и Mn ($r = 0,9$), что объясняется их исходным содержанием в промышленном растительном сырье. Следует отметить, что содержание всех форм изученных металлов не превышало требования санитарно-гигиенических нормативов и геохимического фона, характерного для почв Карелии.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 19-29-05174/19

Список использованных источников

1. Briffa J., Sinagra E., Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans // Heliyon. – 2020. – Vol. 6. – I. 9. e04691. – <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.
2. Liao S., Jin G., Khan M.A., Zhu Y., Duan L., Luo W., Jia J., Zhong B., Ma J., Ye Z., Liu D. The quantitative source apportionment of heavy metals in peri-urban agricultural soils with UNMIX and input fluxes analysis // Environ. Technol. Innov. – 2021. – Vol. 21. 101232. – <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101232>.
3. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. – CRC Press, 2000. – <https://doi.org/10.1201/9781420039900>.
4. Zhuang P., McBride M.B., Xia H., Li N., Li Z. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China // Sci. Total Environ. – 2009. – Vol. 407. – I. 5. – P. 1551-1561. – <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.061>.
5. Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K-H. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management // Environ.Int. – 2019. – Vol. 125. – P. 365-385. – <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.067>.
6. Tóth G., Hermann T., Da Silva M.R., Montanarella L. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety // Environ. Int. – 2016. – Vol. 88. – P. 299-309. – <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>.
7. Antoniadis V., Levizou E., Shaheen S.M., Ok Y.S., Sebastian A., Baum C., Prasad M.N.V., Wenzel W.W., Rinklebe J. Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review // Earth-Sci. Rev. – 2017. – Vol. 171. – P. 621-645. – <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.005>.
8. Khan Z.I., Ugulu I., Ahmad K., Yasmeen S., Noorka I.R., Mehmood N., Sher M. Assessment of Trace Metal and Metalloid Accumulation and Human Health Risk from Vegetables Consumption through Spinach and Coriander Specimens Irrigated with Wastewater // Bull Environ Contam Toxicol. – 2018. – Vol. 101. – P. 787-795. –

<https://doi.org/10.1007/s00128-018-2448-8>.

9. Xiang M., Li Y., Yang J., Lei K., Li Y., Li F., Zheng D., Fang X., Cao Y. Heavy metal contamination risk assessment and correlation analysis of heavy metal contents in soil and crops // Environ.Pollut. – 2021.– Vol. 278. 116911. – <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116911>.

10. Seleiman M.F., Kheir A.M.S. Maize productivity, heavy metals uptake and their availability in contaminated clay and sandy alkaline soils as affected by inorganic and organic amendments // Chemosphere. – 2018. – Vol. 204. – P. 514-522. – <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.073>.

11. Gholizadeh M., Hu X. Removal of heavy metals from soil with biochar composite: A critical review of the mechanism // J. Environ. Chem. Eng. – 2021.– Vol. 9. – I. 5. 105830. – <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105830>.

12. Zhou T., Zhao M., Zhao X., Guo Y., Zhao Y. Simultaneous remediation and fertility improvement of heavy metals contaminated soil by a novel composite hydrogel synthesized from food waste // Chemosphere. – 2021. – Vol. 275. 129984. – <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129984>.

13. Kuppasamy S., Thavamani P., Megharaj M., Venkateswarlu K., Naidu R. Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions // Environ.Int. – 2016. – Vol. 87. – P. 1-12. – <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.018>.

14. Palansooriya K.N., Ok Y.S., Awad Y.M., Lee S.S., Sung J-K, Koutsospyros A., Moon D.H. // Impacts of biochar application on upland agriculture: A review // J. Environ. Manage. – 2019.– Vol. 234. – P. 52-64. – <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.085>.

15. Igalavithana A.D., Park J., Ryu C., Lee Y.H., Hashimoto Y., Huang L., Kwon E.E., Ok Y.S., Lee S.S. Slow pyrolyzed biochars from crop residues for soil metal(loid) immobilization and microbial community abundance in contaminated agricultural soils // Chemosphere. – 2017. – Vol. 177.– P. 157-166. – <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.112>.

16. Amin M.T., Alazba A.A., Shafiq M. Removal of Copper and Lead using Banana Biochar in Batch Adsorption Systems: Isotherms and Kinetic Studies // Arab J Sci Eng. – 2018. Vol. 43. – P. 5711–5722. – <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2934-z>.

17. Li Y., Shao M., Huang M., Sang W., Zheng S., Jiang N., Gao Y. Enhanced remediation of heavy metals contaminated soils with EK-PRB using β -CD/hydrothermal biochar by waste cotton as reactive barrier // Chemosphere. – 2022. – Vol. 286. – 131470. – <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131470>.

18. Beiyuan J., Awad Y.M., Beckers F., Tsang D.C.W., Ok Y.S., Rinklebe J. Mobility and phytoavailability of As and Pb in a contaminated soil using pine sawdust biochar under systematic change of redox conditions // Chemosphere. – 2017. – Vol. 178. – P. 110-118. – <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.022>.

19. Campos P., De la Rosa J.M. Assessing the Effects of Biochar on the Immobilization of Trace Elements and Plant Development in a Naturally Contaminated Soil // Sustainability. –

2020. – Vol. 12. 6025. – <https://doi.org/10.3390/su12156025>.

20. Beiyuan J., Tsang D.C.W., Ok Y.S., Zhang W., Yang X., Baek K., Li X-D. Integrating EDDS-enhanced washing with low-cost stabilization of metal-contaminated soil from an e-waste recycling site // Chemosphere. – 2016. – Vol. 159. – P. 426-432. – <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.030>.

21. De la Rosa J.M., Paneque M., Miller A.Z., Knicker H. Relating physical and chemical properties of four different biochars and their application rate to biomass production of Lolium perenne on a Calcic Cambisol during a pot experiment of 79 days // Sci. Total Environ. – 2014. – Vol. 499. – P. 175-184. – <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.025>.

22. Klučáková M., Pavlíková M. Lignitic Humic Acids as Environmentally-Friendly Adsorbent for Heavy Metals // J. Chem. – 2017. – Vol. 2017. – <https://doi.org/10.1155/2017/7169019>.

23. Федорец Н.Г., Бахмет О.Н. Органические удобрения из отходов деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности // Экология и промышленность России. – 2008. – № 4. – С. 13-15.

24. Богданов А.В., Качор О.Л., Шатрова А.С., Чайка Н.В. Рекультивация земель, загрязненных отходами горно-перерабатывающей промышленности с использованием отходов целлюлозно-бумажной промышленности // Известия Сибирского отделения. Секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. – 2016. – № 2 (55). – С. 96-102.

25. Ширинкина Е.С., Айтжанова У.М. Переработка скопа, образующегося в технологическом процессе картонно-бумажного производства // European Science. – 2016. – № 2(12). – С. 13-16.

26. Kuppasamy S., Thavamani P., Megharaj M., Venkateswarlu K., Naidu R. Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions // Environ.Int. – 2016. – Vol. 87. – P. 1-12. – <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.018>.

27. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л.А. Воробьевой. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.

28. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 26.02.2021 N 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». Зарегистрировано в Минюсте России 29 января 2021 г. N 62296.

29. Морозова Р.М., Володин А.М., Федорченко М.В., Володина Г.Ф., Нестеренко И.М. Почвы Карелии. Справочное пособие. – Петрозаводск: Карелия, 1981. – 192 с.

30. Федорец Н.Г., Бахмет О.Н., Медведева М.В., Новиков С.Г., Ткаченко Ю.Н., Солодовников А.Н. Тяжелые металлы в почвах Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2015. – 222 с.

31. Медведева М.В., Титова Т.С., Бахмет О.Н., Пеккоев А.Н., Харитонов В.А. Исследование влияния аэротехногенного загрязнения на накопление тяжелых металлов в системе растение-почва // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23. – № 6. – С. 52-57.

32. ГОСТ17.4.1.02-83 Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 4 с.

33. Кулагин А.А., Шагиева Ю.А. Древесные растения и биологическая консервация промышленных загрязнителей. – М.: Наука, 2005. – 190 с.

34. Zaitsev G.A., Dubrovina O.A., Shainurov R.I. Iron and manganese migration in «soil-plant» system in Scots pine stands in conditions of contamination by the steel plant's emissions // Sci Rep. – 2020. – Vol. 10. 11025. – <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68114-y>.

=====

Цитирование:

Юркевич М.Г., Сулейманов Р.Р., Дорогая Е.С., Курбатов А.А. Изменение содержания тяжелых металлов в почвах при внесении отходов целлюлозно-бумажной промышленности [Электрон. ресурс] // АгроЭкоИнфо: Электронный научно-производственный журнал. – 2021. – №5. – Режим доступа: http://agroecoinfo.ru/STATYI/2021/5/st_511.pdf. DOI: <https://doi.org/10.51419/20215511>.