

Экология

УДК 631.95: 351

DOI: 10.26178/AE.2022.24.75.006

К ВОПРОСУ ОБ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ АГРОХИМИКАТОВ НА ОСНОВЕ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

Воронина Людмила Петровна¹, Поногайбо Ксения Эдуардовна²,
Лаптинская Полина Константиновна³, Касатиков Виктор Александрович⁴

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, ф-т почвоведения
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 12

ФГБУ центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками
здоровью Федеральное медико-биологическое агентство (ФГБУ «ЦСП» ФМБА)
119121, Москва, Погодинская, д. 10, стр. 1

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

Всероссийский научно-исследовательский институт органических удобрений и торфа –
филиал ФГБНУ «Верхневолжский ФАНЦ» (ВНИИОУ)
601390, Владимирская обл., Судогодский р-н, пос. Вяткино

¹ – д. б. н., в. н. с. каф. агрохимии и биохимии растений МГУ имени М.В. Ломоносова, в. н. с. ФГБУ ЦСП ФМБА; e-mail: Voronina@gmail.com

² – м. н. с. отд. физико-химических исследований и экотоксикологии ФГБУ ЦСП ФМБА; e-mail: kponogaibo@cspmz.ru

³ – м. н. с. ин-та общей физики им. А.М. Прохорова РАН; e-mail: polinalaptinskaya@gmail.com

⁴ – д. с.-х. н., зав. гр. биотехнологических методов утилизации органических отходов, проф.; e-mail: kasv47@yandex.ru

*Использование продуктов на основе осадка сточных вод (ОСВ) в качестве удобрения является наилучшим способом их утилизации. Однако для использования органических агрохимикатов на основе ОСВ обязательным является контроль, подтверждающий их безопасность. Совершенствуются два направления оценки твердых ОСВ: химическое и биологическое. Методы качественного и количественного химического анализа позволяют определить состав продукта, однако огромное количество потенциально возможных, т.е. необнаруженных или неидентифицированных веществ, содержащихся в нем, не позволяет учесть все риски, которые могут быть вызваны его использованием в окружающей среде. Биологический подход (использование живых тест-организмов) позволяет оценить суммарную токсичность всех водорастворимых компонентов. Соответственно, отличительной чертой экотоксикологических методов (методов биотестирования) является комплексный подход. Мы исследовали продукт ОСВ, используя ряд экотоксикологических методов. В качестве тест-организмов были взяты *Daphnia magna* Straus, *Paramecium caudatum* Ehrenberg, *Tetrahymena pyriformis*, люминесцентные бактерии *Escherichia coli*. Кроме того, было проведено фитотестирование на культуре *Avena sativa* L. и *Raphanus sativus* L. Ни одно из испытаний не выявило высокой токсичности водных вытяжек анализируемых образцов. Однако, при сравнении с водными вытяжками из почвы за счет нивелирования стимулирующего эффекта выявляется токсический эффект. Методы биотестирования позволяют дать ориентировочную оценку безопасности испытуемого вида объекта по действию легкодоступных компонентов.*

Ключевые слова: агрохимикаты, осадки сточных вод, биотестирование, фитотестирование, тяжелые металлы, органические соединения.

Постоянно образующиеся муниципальные осадки сточных вод (ОСВ) – отходы, полученные в процессе очистки сточных вод, являются не только отходом, но и потенциальным ценным ресурсом для сельского хозяйства за счет сходства с традиционными органическими удобрениями

по содержанию питательных элементов и органического вещества [1–5]. Ежегодно в России накапливается более 2 млн т ОСВ в расчете на сухое вещество. В настоящий момент времени можно найти множество работ, посвященных способам переработки осадков сточных вод для их даль-

нейшего использования в качестве удобрения или технического грунта. Такой подход одновременно позволяет решить проблему утилизации быстро накапливающихся ОСВ и получить недорогое агрохимическое средство, богатое питательными компонентами, которые при его применении эффективно возвращаются в биологический круговорот [6–10]. Перед использованием осадки сточных вод подвергают обязательному обезвреживанию и тщательному анализу с целью подтверждения их безопасности. Ряд факторов, в частности, свойства самих осадков, отсутствие аттестованных методик анализа серьезно усложняют прохождение вышеперечисленных процедур. Присутствие комплекса веществ химической и биологической природы, причем существенно изменяющегося во времени, не позволяет применить стандартный комплекс решений для оценки безопасности данного объекта [1, 2]. Несомненно, постоянно расширяющийся список веществ, входящих в состав ОСВ, также является одной из причин усложнения оценки их безопасности. Недавние исследования показали, что внесение продуктов на основе ОСВ способствует накоплению микропластика в почвах сельскохозяйственного использования, а также при анализе таких почв в них выявляется присутствие канцерогенных и гормональных веществ [13–16]. Более того, осадок сточных вод может содержать широкий спектр токсичных микрозагрязнителей, таких как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ), ди(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ), полихлорированные дибензо-п-диоксины и дибензо-п-фураны (ПХДД/Ф) и др. [15]. Многие летучие компоненты ОСВ в процессе хранения и компостирования могут мигрировать в атмосферу и превышать предельно допустимые максимально разовые концентрации (ПДК_{мр}) и предельно допустимые среднесуточные концентрации (ПДК_{сс}), представляя опасность для населения, проживающего вблизи полигонов с ОСВ [17–21]. Именно поэтому одним из важных аспектов контроля безопасности ОСВ и агрохимических веществ на их основе является определение выделяемых ими летучих органических соединений (ЛОС). В данном случае значение будет иметь как компонентный состав выделений (качественный химический анализ), так и их объемы ввиду того, что токсичность является показателем строго количественным. Как и для многих других аспектов в области оценки безопасности ОСВ (и их продуктов), для контроля ЛОС сейчас не существует действующей нормативной документации.

Расхождение по нормированию химических веществ, невозможность задать точный вектор в поиске всех токсичных компонентов затрудняет

оценку безопасности данного объекта. Опасность ОСВ для сельского хозяйства, основанная на результатах только химического анализа, предусмотренного существующими утвержденными нормативными документами, может быть отражена не полностью [22]. В связи с этим востребованность набирают интегральные методы оценки токсичности – экотоксикологические методы [23–26]. Экотоксикологические методы (или биотестирование) являются комплексом несложных, недорогих и относительно быстрых в своем исполнении методов. С их помощью можно выявить вклад неучтенных химическим анализом токсических компонентов и дать первичную интегральную оценку влияния всех присутствующих в ОСВ компонентов на экосистемы. Оценку вклада водорастворимых токсичных компонентов отражает ответная реакция гидробионтов. Предварительная оценка воздействия продуктов ОСВ на почвенную среду может быть установлена с помощью почвенных тест-организмов (почвенные микроорганизмы, энхитреиды, растительные тест-культуры).

Отсутствие четкого протокола исследования ОСВ с использованием биологических методов диктует потребность в развитии данного направления.

В связи с вышесказанным нами была поставлена цель – определить степень опасности продукта переработки осадков сточных вод, в том числе с помощью методов биотестирования для контроля за их безопасным применением в качестве агрохимиката.

Методика. В работе изучен продукт переработки аэробностабилизированных осадков сточных вод. Образованные на очистных сооружениях г. Владимира (56.1428°N, 40.3896°E) осадки сточных вод подверглись 2-летнему мезофильному компостированию с опилками хвойных пород деревьев в соотношении 1:0,8 по объему без использования микробиологических препаратов. Компост представлял собой однородную массу темно-серого цвета. Данный продукт используется в качестве нетрадиционного органического удобрения в многолетнем опыте, заложенном ВНИИОУ – филиал ФГБНУ «Верхневолжский ФАНЦ». Образец отобран согласно ГОСТ Р 56226-2014.

Определение валовых (вытяжка конц. HNO_3), потенциально подвижных (вытяжка с использованием ацетатно-аммонийного буфера (ААБ), pH 4,8, 1:1 (v/v)) и водорастворимых форм элементов (водная вытяжка в соотношении по объему компоста с дистиллированной водой 1:1 (v/v) проводили с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).

В качестве контроля для биотестирования применялись предусмотренные стандартными

1. Агрохимическая характеристика дерново-подзолистой почвы

Наименование показателя	Значение
Массовая доля органического вещества на сухое вещество, % (ГОСТ 26213)	1,65
pH, ед. (ГОСТ 26483)	6,8
Содержание питательных элементов на сухое вещество:	
N _{общ} , % (ГОСТ 26715)	0,14
P ₂ O ₅ , мг/кг (ГОСТ 26717)	51
K ₂ O мг/кг (ГОСТ 26204)	104

методиками дистиллированная вода или культуральная среда, а также авторами было предложено использовать для этих целей вытяжку незагрязненной среднесуглинистой дерново-подзолистой почвы (верхние 20 см почвенного слоя), сформированной на двучленных ледниковых отложениях, пахотный горизонт которой находится в толще супесчаного отложения, перекрывающего тяжелый моренный суглинок Umbric Albeluvisols (WRB). Агрохимическая характеристика данной почвы представлена в табл. 1. ОСВ и продукты их переработки относятся к местным удобрениям и их использование приурочено к данному типу почв.

Исследование летучих органических соединений (ЛОС), содержащихся в компосте, проведено с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). В работе использовалась хроматографическая колонка для анализа жирнокислотного состава (CP-Select CB for FAME, Agilent Technologies) и предложенная к ней программа элюирования, позволяющая эффективно разделять и определять вещества, относящиеся к данному классу соединений. Для экстракции ЛОС из продукта выбрана система метанол-дихлорметан-дистиллированная вода в соотношении 2:1:1 (v/v/v) [28]. Экстракцию ЛОС проводили

из двух типов проб образца: компост, предварительно высушенный при комнатной температуре 25 °С, и при 50 °С, высушенный в термостате, для дальнейшего сравнения результатов, получаемых при различных условиях пробоподготовки. В связи с отсутствием стандартных образцов качественного и количественного определения индивидуальных веществ в пробах не проводилось, однако благодаря аналитическим возможностям метода ГХ-МС предположительно удалось установить к каким классам относятся обнаруженные в объекте соединения, а также с определенной долей вероятности предположить, какую брутто-формулу они имеют (табл. 4).

Биотестирование проведено с использованием рачков *Daphnia magna* Straus, инфузорий *Paramecium caudatum* Ehrenberg и *Tetrahymena pyriformis*, биосенсора «Эколюм» на основе люминисцентного штамма *Escherichia coli* – биосенсор Эколюм, высших растений *Avena sativa* L. и *Raphanus sativus* L. В табл. 2 представлена краткая характеристика каждого метода с указанием показателей и критериев токсичности тест-организмов.

Вытяжки для биотестирования приготовлены в соотношении по массе компост (почва): дистиллированная вода – 1:1 (m/m), 1:10 (m/m). В

2. Краткая характеристика используемых в работе методов биотестирования

Метод биотестирования	Тест-организм	Показатель/критерий токсичности
Определение токсичности водных вытяжек по выживаемости дафний (многоклеточный организм)	<i>Daphnia magna</i> Straus ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06	Гибель тест-организмов за 48 ч / ≥ 50 %
Определение токсичности водных вытяжек по выживаемости и хемотаксической реакции инфузорий (одноклеточный организм)	<i>Paramecium caudatum</i> Ehrenberg ФР.1.39.2015.19244	Снижение хемотаксической реакции (хемотаксиса) <i>Paramecium caudatum</i> Ehrenberg / ≥ 40 %
Определение токсичности водных вытяжек по ростовой функции инфузорий (одноклеточный организм)	<i>Tetrahymena pyriformis</i> МР ЦОС ПВ Р005-95	Снижение прироста клеток <i>Tetrahymena pyriformis</i> за 48 ч / ≥ 50 %
Определение токсичности водных вытяжек по активности свечения биофилизированных люминисцентных бактерий <i>Escherichia coli</i>	Биосенсор «Эколюм» (люминисцентные бактерии <i>Escherichia coli</i>) ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04	Угнетение интенсивности биолюминесценции бактерий за 5–30-ти минутный период экспозиции / ≥ 20 %
Фитотестирование (элюатный метод)	<i>Avena sativa</i> L., <i>Raphanus sativus</i> L.	Угнетение длины корней проростков ≥ 20 %

3. Содержание элементов в компосте в валовой, потенциально подвижной и подвижной формах

Элемент	Валовая форма	Потенциально- подвижная форма – ААБ (рН 4,8)	Водная вытяжка компоста (1:1), мкг/л
мг/кг сухого вещества			
Li	3,8 ± 0,6	–	–
Be	1,2 ± 0,2	–	–
B	17,0 ± 2,6	–	140 ± 42
Na	430,0 ± 65,0	–	16800 ± 255
Mg	5620,0 ± 840,0	267,0 ± 32,0	–
Al	14000,0 ± 2100,0	31,0 ± 4,0	980,0 ± 48,0
Ti	79,0 ± 12,0	–	–
V	22,0 ± 3,3	–	–
Cr	82,0 ± 12,0 (–/90–500)	–	18,0 ± 2,2
Mn	440,0 ± 66,0	34,0 ± 0,4	360,0 ± 54,0
Fe	14000,0 ± 2100,0	39,0 ± 4,7	1000 ± 77,0
Co	5,2 ± 0,8	0,1 ± 0,01	30,0 ± 3,5
Ni	37,0 ± 5,6 (300–400/80–200)	1,0 ± 0,2	200,0 ± 12,5
Cu	240,0 ± 36,0 (1000–1750/132–750)	0,6 ± 0,04	61,0 ± 15,5
Zn	540,0 ± 81,0 (2500–4000/220–1750)	–	310,0 ± 33,0
Ga	11,0 ± 1,7	–	–
As	5,0 ± 0,8 (–/2–10)	–	57,0 ± 8,4
Se	0,7 ± 0,1	–	–
Br	640,0 ± 96,0	–	–
Rb	9,4 ± 1,4	–	–
Sr	100,0 ± 15,0	14,0 ± 1,4	302,0 ± 32,0
Cd	1,6 ± 0,2 (20–40/2–15)	0,1 ± 0,02	–
Sn	5,6 ± 0,8	–	–
W	1,3 ± 0,2	–	–
Pb	22,0 ± 3,3 (750–1200/130–250)	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,5
Ba	230,0 ± 35,0	19,0 ± 2,5	19,0 ± 3,2
Zr	13,0 ± 2,0	–	–
Ag	3,5 ± 0,5	–	–
Th	1,0 ± 0,2	–	–
U	4,6 ± 0,7	–	–
La	5,5 ± 0,8	–	–
Ce	11,0 ± 1,7	–	–
Pr	1,2 ± 0,2	–	–
Nd	4,3 ± 0,7	–	–
мкг/кг сухого вещества			
Hg	590 ± 89 (16000–25000/2100–7500)	–	–
Sb	350 ± 53	–	–
Mo	3,4 ± 0,5	–	56,0 ± 5,0
Yb	270 ± 41	–	–
Hf	300 ± 45	–	–
Ta	14 ± 2	–	–
Tl	68 ± 10	–	–
Ge	50 ± 8	–	–
Nb	75 ± 11	–	–
Te	28 ± 4	–	–
Cs	560 ± 84	–	–
Sm	820 ± 120	–	–
Eu	240 ± 36	–	–
Gd	860 ± 130	–	–
Dy	580 ± 87	–	–
Ho	110 ± 17	–	–
Er	310 ± 47	–	–
Tm	43 ± 7	–	–

4. Предположительный состав газовой фазы, как результат ГХ-МС анализа экстрактов (метанол–дихлорметан–дистиллированная вода (2:1:1, v/v/v)) аналитических проб компоста, полученных из одного исследуемого образца и осушенных при разных температурных режимах (25 °С и 50 °С)

Класс обнаруженного соединения	Брутто-формула	Вероятность, %	
		25 °С	50 °С
Оксим*	$C_8H_9NO_2$	74	76
Метиловый эфир насыщенной жирной кислоты*	$C_{12}H_{24}O_2$	78	91
Циклическая молекула серы (простое вещество)*	S_8	93	93
Метиловый эфир насыщенной жирной кислоты	$C_{17}H_{34}O_2$	99	–
Метиловый эфир насыщенной жирной кислоты	$C_{19}H_{38}O_2$	94	–

*Вещества, которые сохранились в продукте ОСВ после его высушивания при 50 °С

отечественных методических рекомендациях преимущественно рекомендовано использование вытяжки 1:10 (m/m) – для отходов и 1:5 (m/m) – для почв в соотношении с дистиллированной водой. Во избежание ошибки разведения нами исследована вытяжка компоста и почвы – 1:1.

Статистическая обработка результатов выполнена с помощью программы MS Excel согласно методическим рекомендациям.

Результаты и обсуждение. Начальным этапом для разработки технологии производства агрохимиката на основе ОСВ и для оценки его возможного воздействия на объекты окружающей среды является химический анализ, включающий в себя определение состава отхода. Знание элементарного состава позволяет установить степень загрязнения объектов окружающей среды, а также является необходимой составляющей для расчета класса опасности отхода в соответствии с приказом от 4 декабря 2014 года № 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду». Химическим составом определяется степень опасности продукта для биоты, обитающей в объектах окружающей среды – почве, воде, атмосферном воздухе, которая потенциально возникает при использовании ОСВ. Такое воздействие может быть вызвано целым рядом веществ, среди которых: тяжелые металлы и металлоиды, различные органические соединения, в том числе ЛОС, а также продукты их распада и трансформации, проявляющие токсичное воздействие на различные организмы, в том числе и на человека.

Любой агрохимический объект, который вносится человеком в почву, является антропогенным фактором, поэтому требует особого внимания при исследовании его воздействия на окружающую среду и оценки его безопасности. Компосты, рассматриваемые нами, являются сложными многокомпонентными объектами, введение которых в экосистему ассоциируется с определенным ри-

ском, т.к. они могут нести в себе многофакторную угрозу экологической безопасности. Исследование химического состава таких объектов строго обязательно. При определении их элементного состава важным является не только обнаружение конкретного компонента, но и выявление его формы, непосредственно отвечающей за свойства. Имея информацию о форме нахождения элемента исследователь получает возможность смоделировать его поведение в различных условиях среды. Для более глубокого изучения объекта нами были определены не только обязательные, т.е. предусмотренные нормативными документами (например, ГОСТ Р 54651-2011) элементы, но и ряд других элементов, для которых также были установлены формы их обнаружения. В табл. 3 представлены результаты исследований, направленных на определение содержания некоторых компонентов в валовой форме, потенциально подвижной (растворимой в ацетатно-аммонийном буфере) и подвижной (водорастворимой) форме.

Особый интерес представляют результаты, полученные в процессе определения водорастворимых элементов, извлеченных из компоста. Они характеризуют водные вытяжки продукта ОСВ, используемые в дальнейшем для экотоксикологического тестирования, и необходимы для выявления корреляции между уровнем содержания обнаруженных элементов и показателем лабильности выбранной тест-системы. В табл. 3 представлены значения содержания водорастворимых элементов, переходящих в вытяжку 1:1 (m/m).

К высокоопасным веществам, находящимся в ОСВ, относятся мышьяк, кадмий, селен, свинец, цинк, фтор; к умеренно опасным – бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром и к веществам малоопасным – барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций согласно ГОСТ 17.4.1.02-83.

Стоит отметить, что в исследуемом компосте на основе ОСВ присутствуют токсичные элементы, концентрации которых достигают несколько

5. Результаты исследования токсичности водных вытяжек с использованием *Paramecium caudatum* (хемотаксис)

Проба	Значение показаний прибора, I _{ср}	Индекс токсичности относительно среды Л-Л *, Т, у.е.	Среднее значение индекса токсичности относительно среды Л-Л, Т _{ср} , %	Среднее значение индекса токсичности относительно почвенной вытяжки с тем же разведением, Т _{ср} , %
Л-Л (контроль 1)	124			
	128			
	134			
Почва 1:1 (контроль 2)	215	–0,67		
	214	–0,66	–65	
	210	–0,63		
Почва 1:10 (контроль 2)	168	–0,30		
	175	–0,36	–33	
	173	–0,34		
Компост 1:1	128	0,01		
	125	0,03	2	41 (67)
	125	0,03		
Компост 1:10	109	0,16		
	115	0,11	13	35 (46)
	113	0,12		

* среда Лозина-Лозинского

десятков мг/кг, и могут нести в себе потенциальный риск нанесения вреда объектам окружающей среды. Кроме того, в данном агрохимическом средстве присутствует ряд элементов, которые не нормируются, и роль которых до конца не установлена [29].

Результат ГХ-МС анализа экстрактов проб компоста показал, что компонентный состав газовой фазы зависит от условий пробоподготовки, а именно от температурного режима, при котором выполняется их высушивание. Так, в пробах, высушенных при 25 °С было обнаружено 5 компонентов, а в тех, которые высушены при 50 °С, только 3 (табл. 4). С высокой вероятностью данный образец компоста ОСВ содержит соединение, относящееся к классу оксимов, метиловые эфиры насыщенных жирных кислот, а также простое вещество – серу. Сделано предположение, что пробы, высушенные при более высокой температуре (50 °С) теряют часть летучих органических соединений, что объясняет отсутствие двух компонентов (метиловых эфиров насыщенных жирных кислот) в хроматограммах экстрактов таких проб.

Для обеспечения использования продуктов на основе ОСВ в качестве удобрения совершенствуются два направления исследования агрохимикатов на основе ОСВ: химическое и биологическое. Химические методы анализа позволяют определить качественный и количе-

ственный состав данного агрохимиката, однако огромное число потенциально возможных веществ ограничивает его эффективность. Биологический подход позволяет оценить суммарную токсичность всех компонентов исходного ОСВ с помощью живых организмов. Стоит отметить, что в исследуемом компосте обнаружены элементы, содержание которых не нормируется и достигает десятков мг/кг. Это касается возможного присутствия новых неучтенных ранее устойчивых органических загрязнителей или ксенобиотиков органического происхождения, компонентов, возможно, обладающих канцерогенными и/или мутагенными свойствами [30, 31]. При этом роль некоторых из них до сих пор до конца не изучена. Их присутствие может отразиться на суммарной оценке токсичности. Соответственно, отличительной характеристикой биологических методов является интегральный подход.

Полученные аналитические результаты по содержанию в водных вытяжках элементов свидетельствуют об отсутствии превышений по основным поллютантам, переходящим в вытяжку 1:1 (м/м) (табл. 3), согласно существующим нормативам.

По результатам биотестирования тест-организмы *Daphnia magna* Straus при 48-часовой экспозиции проявили 100 % выживаемость, что может говорить об отсутствии острой токсично-

6. Результаты анализа токсичности водных вытяжек с использованием *Tetrahymena pyriformis* (прирост клеток)

Проба	Прирост клеток к 48 ч, шт	Средний прирост, шт.	Прирост клеток относительно водопроводной воды, Кт, %	Прирост клеток относительно почвенных вытяжек Кт, %
Водопроводная вода (контроль 1)	32	32		
	31			
	34			
Почва 1:1 (контроль 2)	28	30	6	
	30			
	31			
Почва 1:10 (контроль 2)	34	36	-13	
	36			
	37			
Компост 1:1	27	28	13	7 (-7)
	28			
	30			
Компост 1:10	37	38	-19	-5 (-6)
	38			
	38			

сти вытяжки компоста на основе осадков сточных вод по данному тесту.

По влиянию водных вытяжек компоста на изменение интенсивности биолюминесценции бактерий, **представленных** *Escherichia coli* (биосенсор Эколюм), острого токсического действия также выявлено не было.

Наиболее чувствительными к компонентам ОСВ оказались организмы, принадлежащие к одному типу: инфузории *Paramecium caudatum* и *Tetrahymena pyriformis*. Так *Paramecium caudatum* относительно предусмотренной методикой среды Лозина-Лозинского все вытяжки также не обладали высокой острой токсичностью (2 % и 13 %) (**табл. 5, 6**). Однако относительно почвенных вытяжек вытяжки компоста являются менее привлекательными, о чем свидетельствует значительное увеличение процента токсичности (67 % и 46 %). По результатам наших исследований, представленным в табл. 6, по влиянию вытяжек компоста на основе ОСВ на прирост клеток *Tetrahymena pyriformis* можно также говорить об отсутствии острой токсичности. Причем вытяжка компоста 1:10 оказала стимулирующее воздействие на прирост клеток инфузорий (13%). Относительно почвенных вытяжек эффект был несколько ниже (7 %).

Исследования показали отсутствие токсичности вытяжек компостов на основе осадков сточных вод при минимальном разведении 1:1 с дистиллированной водой для большинства культур гидробионтов, что подтверждается результатами

исследований по экотоксикологической характеристике ОСВ другими авторами, полученными ранее [23, 30–32]. Однако для культуры *Paramecium caudatum* при использовании в качестве контроля вытяжки из почвы достоверная суммарная, т.е. интегральная, токсичность устанавливается.

В отличие от реакции гидробионтов, используемых в качестве тест-культур, рядом авторов **выявляется фитотоксичность вытяжек компостов** на основе осадков сточных вод на различных культурах [33–35]. Однако автором Fuentes (2004) при проведении фитотестирования на ячмене (*Hordeum vulgare* L.) и кресс-салате (*Lepidium sativum* L.) токсичности выявлено не было, что может быть связано с невысоким содержанием легкорастворимых токсичных компонентов [36].

В табл. 7 представлены результаты тестирования вытяжек компоста на основе ОСВ по выявлению снижения прорастания и развития корней однодольных и двудольных культур под их воздействием. Выявлено невысокое ингибирование роста корней *Avena sativa* L. и *Raphanus sativus* L. (13% и 20%) с использованием элюата фитотестирования (тестирование водных вытяжек). При исследовании вытяжки 1:10 ингибирование исчезает, отмечается стимулирующее действие.

Обращение к экотоксикологическим методам с использованием в качестве контроля водной вытяжки из почвы позволяет учесть совокупный эффект от присутствия в вытяжке не только токсич-

7. Результаты анализа продукта осадка сточных вод методом фитотестирования

Проба	Среднее значение длины корня <i>Avena sativa</i> L., мм	Ингибирование роста корней относительно дистиллированной воды, %	Среднее значение длины корня <i>Raphanus sativus</i> L., мм	Ингибирование роста корней относительно дистиллированной воды, %
Дистиллированная вода (контроль 1)	91±4*	–	83±3	–
Почва 1:1 (контроль 2)	99±7	–9	89±6	–7
Почва 1:10 (контроль 2)	97±9	–7	83±10	1
Компост 1:1	76±3	17** (23**)	72±7	13 (20**)
Компост 1:10	107±2	–17** (–10)	95±8	–14 (–14)

* среднее значение ± стандартное отклонение

** статистически значимые различия ($p < 0,05$)

*** в скобках показатели ингибирования роста корней относительно почвы, %

ных элементов, подавляющих жизнедеятельность организмов и развитие растительных культур, но и элементов, привлекающих и стимулирующих активность тест-организмов. В связи с чем, выбор контроля в этом случае (и в каждом конкретном случае) требует четкого научного и практического обоснования. Результаты фитотестирования, представленные в табл. 6, оценивались нами как с использованием в качестве контроля водного раствора, так и в сравнении с водной почвенной вытяжкой, в которую будут переходить и питательные вещества.

Почвенный образец, используемый в качестве контроля, оказывает незначительное стимулирующее действие (3–9 %). Достоверная токсичность компоста в фитотесте с использованием в качестве тест-культуры *Avena sativa* L. проявляется в водной вытяжке 1:1 (17 %) и при смешивании компоста с почвой в отношении 1:1. Причем использование почвенного образца как контрольного в ходе выполнения лабораторного эксперимента приводит к более выраженной токсичности по фитотесту.

Выводы:

– в компосте установлено содержание ряда элементов (мг/кг: В – 17; Se – 0,7; Co – 5,2; Sr – 100; V – 22; W – 1,3), которые не нормируются в ОСВ и относятся к различным классам опасности. Данные элементы в совокупности могут представлять риск для объектов окружающей среды;

– при оценке компоста на основе ОСВ наиболее высокая чувствительность среди всего спектра используемых биологических методов была выявлена на тест-организмах, принадлежащих к одному типу: инфузории – *Tetrahymena pyriformis* и *Paramecium caudatum* (хемотаксис);

– элюатный метод фитотестирования (водные вытяжки компоста 1:1) с тест-культурами (*Avena sativa* L., *Raphanus sativus* L.) выявил токсич-

ность анализируемой пробы на длины корней по сравнению с почвенной вытяжкой (относительно почвенных вытяжек – 23 и 20 % соответственно).

Заключение

Биотестирование наравне с химическим анализом является важной составляющей исследования сложных многокомпонентных объектов. Использование химического состава недостаточно для определения общей токсичности в связи с невозможностью задать точный вектор в определении всех токсичных компонентов. Методы биотестирования позволяют выявить суммарную токсичность всех присутствующих веществ. Использование водных вытяжек (обращение к элюатному методу) не только выявляет токсичность осадков сточных вод и продуктов их переработки, но позволяет оценить возможность миграции опасных компонентов при их размещении в окружающей среде. Выбор контроля в протоколе метода фитотестирования требует аргументированного обоснования.

Литература:

1. Smith S. R. Organic contaminants in sewage sludge (biosolids) and their significance for agricultural recycling // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2009. – V. 367. – № 1904. – С. 4005–4041.
2. Мерзлая Г.Е., Афанасьев Р.А. Трансформация токсичных осадков сточных вод в экологически безопасные удобрения // Хим. безопасность. – 2018. – Т. 2. – № 1. – С. 180–190.
3. Смирнов Ю. Д., Сучкова М. В. Перспективы полезного использования золы сжигания осадка сточных вод в народном хозяйстве // Вода и экология: проблемы и решения. – 2019. – № 3 (79). – С. 16–25.
4. Ippolito J. A., Ducey T.F., Diaz K., Barbarick K.A. Long-term biosolids land application influences soil health

- // Science of the Total Environment. – 2021. – V. 791. – P. 148344. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148344>
5. Ushani Uthirakrishnan V., Godvin Sharmila J. Merrylin, Adish Kumar S., Jeba Sweetly Dharmadhas, Sunita Varjani, Rajesh Banu J. Current advances and future outlook on pretreatment techniques to enhance biosolids disintegration and anaerobic digestion: A critical review // Chemosphere. – 2022. – V. 288. – P. 132553. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132553>
6. Arulrajah A., Disfani M.M., Suthagaran V., Imteaz M. Select chemical and engineering properties of wastewater biosolids // Waste Management. – 2011. – V. 31. – P. 2522–2526. doi:10.1016/j.wasman.2011.07.014
7. Валетов Д. С., Кащенко О. В. Анализ методов утилизации осадков городских сточных вод // Academy. – 2018. – № 12. – С. 16–20.
8. Collivignarelli M.C., Abbà A., Frattarola A., Miino M.C., Padovani S., Katsoyiannis I., Torretta V. Legislation for the reuse of biosolids on agricultural land in Europe: Overview // Sustainability. – 2019. – V. 11. – № 21. – С. 6015.
9. Мерзлая Г.Е., Афанасьев Р.А. Агрохимические аспекты использования осадков сточных вод для рекультивации земель различного назначения // Агрохимия. – 2020. – № 8. С. 70–77.
10. Delibacak S., Voronina L., Morachevskaya E., Ongun A. R. Use of sewage sludge in agricultural soils: Useful or harmful // Eurasian Journal of Soil Science. – 2020. – V. 9. – № 2. – С. 126–139.
11. Баркан М.Ш., Кузнецов В. С., Федосеев И. В. Исследование физико-химических параметров осадков городских сточных вод // Записки Горного института. – 2007. – V. 172. – С. 214–216.
12. Antonova I.A., Gryaznov O.N., Guman O.M., Makarov A.B., Kolosnitsina O.V. Geological conditions for allocation of solid municipal and industrial waste disposal sites in the Middle Urals // Water Resources. – 2014. – V. 41 (7). – P. 896–903. DOI: 10.1134/S0097807814070033.
13. Chenxi W., Spongberg A. L., Witter J. D. Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry // Chemosphere. – 2008. – V. 73. – № 4. – P. 511–518.
14. Martín J., Camacho-Muñoz D., Santos J.L., Aparicio I., Alonso E. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal // Journal of hazardous materials. – 2012. – V. 239. P. 40–47.
15. Andrea Gianico, Camilla Maria Braguglia, Agata Gallipoli, Daniele Montecchio, Giuseppe Mininni. Land application of biosolids in europe: possibilities, con-straints and future perspectives // Water. – 2021. – V. 13. – P. 103.
16. Морачевская Е.В., Воронина Л.П., Источники и пути транслокации микропластика в почве и растениях // Проблемы агрохимии и экологии. – 2022. – № 1. – С. 40–49.
17. Haynes R. J., Murtaza G., Naidu R. Inorganic and organic constituents and contaminants of biosolids: implications for land application // Advances in agronomy. – 2009. – V. 104. – P. 165–267.
18. Рублевская О.Н. Мероприятия по предотвращению распространения неприятных запахов на объектах ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – № 10. – С. 46–55. EDN: RENJRJ;
19. Григорьева Е.А., Сырчина А.С., Фадеева И.С., Полушина Т.П., Береснева Т.П. Дезодорация осадков сточных вод. Экология родного края: проблемы и пути решения / Сб. материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Киров: Радуга-ПРЕСС, 2016. С. 129–132. EDN: WGLSFR)
20. Cavanagh J.A.E., Trought K., Mitchell C., Northcott G., Tremblay L.A. Assessment of endocrine disruption and oxidative potential of bisphenol-A, triclosan, nonylphenol, diethylhexyl phthalate, galaxolide, and carbamazepine, common contaminants of municipal biosolids // Toxicology in Vitro. – 2018. – V. 48. – P. 342–349.
21. Lu Y., Guanyu Zheng, Wenbin Zhou, Jiajun Wang, Lixiang Zhou. Bioleaching conditioning increased the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to promote their removal during co-composting of industrial and municipal sewage sludges // Science of the Total Environment. – 2019. – V. 665. – P. 1073–1082.
22. Clarke R., Healy M. G., Fenton O., Cummins E. Quantitative risk assessment of antimicrobials in biosolids applied on agricultural land and potential translocation into food // Food Research International. – 2018. – V. 106. – P. 1049–1060.
23. Долгов В.А., Лавина С.А., Никитченко Д.В. Оценка и взаимосвязь параметров токсичности различных веществ для инфузорий тетрахимена пириформис и белых крыс // Вестник Российского университета дружбы народов. Сер. агрономия и животноводство. – 2014. – № 2. – С. 58–65.
24. Wiczerzak M., Namieśnik J., Kudlak B. Bioassays as one of the Green Chemistry tools for assessing environmental quality: A review // Environment international. – 2016. – V. 94. – P. 341–361.
25. Сеньковец А. В., Игнатенко А. В. Выбор способа пробоподготовки и биотестирования токсичности осадков сточных вод // Актуальные проблемы экологии и здоровья человека. – 2017. – С. 79–84.
26. Баранов А.П., Лунев М.И., Мерзлая Г.Е. Экотоксикологическая оценка применения удобрений на основе осадков сточных вод методом биотестирования // Агрохимический вестник. – 2018. – № 1. – С. 12–15.
27. World Reference Base URL: <http://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/soil-classification/world-reference-base/en/> 20.06.2020 г.

28. Lars F. Eggers, Sündermann A., Eggers L. F., Schwudke D. Liquid extraction: Bligh and Dyer / Encyclopedia of lipidomics. [Wenk M.R.] Springer Netherlands, 2016. – С. 1–4.
29. Чуганова Г.А., Тырышкина Л.Е., Иваненко А.А. Исследование влияния наноалмазов на характеристики медных гальванических покрытий // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 8. – С. 1337–1339.
30. Schoof R.A., Houkal D. The evolving science of chemical risk assessment for land-applied biosolids // Journal of environmental quality. – 2005. – V. 34(1). – P. 114–121.
31. Clarke B. O., Smith S. R. Review of ‘emerging’ organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids // Environment international. – 2011. – V. 37. – № 1. – P. 226–247.
32. Долгов В.А., Лавина С.А., Козак С.С. Никитченко Д.В. Биотестирование продуктов, кормов и объектов окружающей среды [Электронный ресурс] // Вестник Российского университета дружбы народов. Сер.: Агрономия и животноводство. – 2014. – № 3. – С. 63–72.
33. Ананьева Ю. С., Давыдов А. С. Экологическая оценка воздействия осадков сточных вод на почву по фитотестированию // Вестник Алтайского государственного аграрного ун-та. – 2009 (8). – С. 38–40.
34. Mitelut A. C., Popa M. E. Seed germination bioassay for toxicity evaluation of different composting biodegradable materials // Romanian Biotechnological Letters. – 2011. – V. 16(1). – P. 121–129.
35. Adamcová D., Vaverková M. D., Břoušková E. The toxicity of two types of sewage sludge from wastewater treatment plant for plants // Journal of Ecological Engineering. – 2016. – V. 17(2). – P. 33–37.
36. Fuentes A., Lloréns M., Sáez, J., Aguilar M. I., Ortuño J. F., Meseguer V. F. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges // Journal of hazardous materials. – 2004. – V. 108(3). – P. 161–169.

Воронина Л.П., Поногайбо К.Э., Лаптинская П.К., Касатиков В.А.

К ВОПРОСУ ОБ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ АГРОХИМИКАТОВ НА ОСНОВЕ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

*Use of biosolids (treated municipal sewage sludge) as a fertilizer is the best way for their disposal. However, not all of them are suitable for use as a fertilizer. Biosolids should be subject to mandatory laboratory control to confirm their safety. Two directions of research of biosolids are being improved: chemical and biological. Chemical analysis methods allow us to determine the qualitative composition of complex waste, however, a huge number of potentially possible contained substances limits its effectiveness in detecting toxicity of biosolids. The biological approach (use of living organisms) allows us to estimate the total toxicity of all components. Accordingly, a distinctive characteristic of biological methods is the integrated approach. We examined biosolid extract using a wide range of bioassay methods. As test organisms, we took *Daphnia magna* Straus, *Paramecium caudatum* Ehrenberg, *Tetrahymena pyriformis*, luminescent bacteria *Escherichia coli*. In addition, a phytotest was carried out on the culture of *Avena sativa* L. and *Raphanus sativus* L. None of the tests revealed a high toxicity of biosolid. Safety of biosolid was confirmed by a low content of potentially toxic water-soluble elements. The bioassay methods make it possible to give an indicative safety assessment of this type of object by the effect of readily soluble (readily available) components from this object on living organisms and plants.*

Keywords: bioassay, biosolid, sewage sludge, environmental safety, agriculture, phytotesting, heavy metals (HM), volatile organic components.