

Сточные воды активно применяются для полива на специальных участках – сельскохозяйственных полях орошения, под которыми понимаются водохозяйственные объекты, оборудованные для непрерывного приема определенного количества сточных вод с целью их очистки или доочистки и использования для ирригации. Применение хозяйственно-бытовых сточных вод в земледелии и сельском хозяйстве широко используется, особенно в странах с засушливым климатом.

Основой сельскохозяйственного использования и обезвреживания промышленных сточных вод на полях орошения служит способность почвы задерживать содержащиеся в воде загрязнения и повышать при этом свое плодородие. Применение сточных вод в сельском хозяйстве относится к мероприятию, направленному на комплексное использование и охрану водных ресурсов. В системе мер по защите водных ресурсов от загрязнения технологии утилизации промышленных стоков занимают особое место. При этом орошаемые угодья являются завершающим этапом естественной почвенно-биологической очистки и обеззараживания сточных вод [1, 2].

При орошении сточными водами решаются три задачи:

- удаление и очистка загрязненных вод;
- использование их на полях для искусственного увлажнения почвы;
- внесение в почву большого количества минеральных, органических и бактериальных удобрений.

Кроме того, использование сточных вод для орошения позволяет уменьшить их сброс в водоемы и тем самым снизить загрязнение последних.

Одна из актуальных проблем современности – увеличение количества промышленных, бытовых, сельскохозяйственных сточных вод (СВ). Практика использования очищенных промышленных СВ в агропромышленном комплексе широко распространена за рубежом. Например, в Израиле до 90 % сточных вод очистных станций используется для ирригации, что позволяет получать несколько урожаев в год

При этом необходимо понимать, что растения способны поглощать из почвы как воду и минеральные вещества, так и некоторые токсичные компоненты, которые влияют на рост и развитие растений. В связи с этим исследование влияния очищенных СВ на рост растений является актуальной задачей. В СВ могут содержаться вещества, так называемые ксенобиотики, или экотоксиканты, вызывающие нарушения биохимических процессов, заболевания и гибель живых организмов [3].

Наиболее распространенные ксенобиотики – ионы металлов, поступающие во внешнюю среду, в том числе и в водоемы. Они представляют серьезную угрозу окружающей среде вследствие их канцерогенного и мутагенного воздействия на живые организмы. Самым распространенным элементом среди металлов, находящихся в водах, является железо. При очистке вод от ионов железа и для доведения качества СВ до требуемых норм используются различные физико-химические методы, однако наиболее распространенным является реагентный. Основное его достоинство – возможность применения для обезвреживания кислотно-щелочных СВ [4]. Основным недостатком данного метода является высокая стоимость, обусловленная использованием химических реагентов. Выходом из создавшегося положения видится их замена на альтернативные, более дешевые реагенты, полученные из отходов других производств.

Из литературных источников известно, что на предприятиях по получению целлюлозы (методом натронной варки), где в качестве реагента используется едкий натр, образуется черный щелок. В его состав входят извлеченные из древесины компоненты и гидроксид натрия, которые обуславливают высокие значения рН – до 13,5. Кроме того, при натронных способах варки часть щелочи расходуется на взаимодействие с лигнином, органическими кислотами, образующимися при распаде пентозанов и других полисахаридов растительного сырья. Данными фактами обуславливается возможность использования этих стоков для нейтрализации кислых гальваностоков и очистки последних от ионов металлов, в том числе и от

ионов железа [5–8], а также применение очищенных вод на полях орошения. Преимуществом данного способа является возможность очистки СВ от ионов металлов с одновременной утилизацией щелочных стоков, образующихся после натронной варки целлюлозы, а также снижение себестоимости процесса за счет исключения дорогостоящих реагентов.

Россия является ведущим в мире производителем зерновых культур (пшеницы, ржи, ячменя), и отходы в данном секторе значительны (солома, шелуха – до 3...5 % от общего объема отходов). Использование растительных отходов – плодовых оболочек зерен ячменя (ПОЗЯ), выращиваемых на территории Республики Татарстан для получения целлюлозы и, как следствие, реагентов для очистки вод от ионов железа является перспективным направлением [5, 6, 9].

Большую группу флокулянтов составляют высокомолекулярные вещества растительного происхождения. К этой группе относят крахмал, декстрин, эфиры целлюлозы, альгинат натрия и гуаровые смолы. Преимущество флокулянтов природного происхождения заключается в отсутствии у них токсических свойств. Некоторые флокулянты выделяют непосредственно из растений. Эфиры целлюлозы, включая карбоксиметилцеллюлозу, декстрин и другие производные крахмала, получают последующей химической переработкой природных продуктов. При переработке получают разнообразные флокулянты с различными функциональными группами, электрическими свойствами и молекулярными массами [10]. Использование для удаления ионов металлов из вод сточными водами других производств обобщено в работах [11, 12].

Для решения проблемы безопасного использования СВ предлагается дифференцированный подход, при котором очищенные стоки можно было бы использовать для орошения сельскохозяйственных культур. В данном случае возникает необходимость в оценке токсического влияния СВ на растения.

**Цель работы:** исследование возможности использования очищенных от ионов железа СВ щелочными стоками, образующимися в результате

натронной варки целлюлозы из ПОЗЯ, для орошения сельскохозяйственных культур. В интересах достижения цели поставлены следующие задачи:

- проведение очистки модельных и реальных вод традиционным и альтернативным реагентами;
- оценка фитотоксичности вод, очищенных традиционным и альтернативным реагентом;
- определение индекса токсичности очищенных вод альтернативным и традиционным реагентами на основании определения особенностей всхожести семян злаковых растений.

**Материалы и методы исследования.** Определение всхожести проводили по отношению тест-объектам: ячмень (*Hordeum vulgare*), овес (*Avena sativa* L), пшеница (*Triticum aestivum*) [13], которые наряду с другими культурными растениями (кресс-салат, редис) широко используются в биологических исследованиях [14]. Для эксперимента использовали зрелые очищенные зерновки указанных культур, собранные на территории Республики Татарстан в 2019 г.

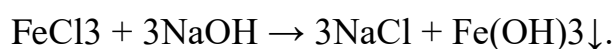
В качестве объектов исследования рассматривались:

- модельные воды;
- модельные воды, очищенные с применением традиционного реагента (раствором NaOH концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> и 0,1 %-м раствором Праестола 611);
- модельные воды, очищенные альтернативным реагентом – сточными водами, образующимися в результате натронной варки целлюлозы из ПОЗЯ (отходов ОАО «Набережночелнинский элеватор» Республики Татарстан);
- СВ ПАО «Нижнекамскнефтехим»;
- СВ ПАО «Нижнекамскнефтехим», очищенные традиционным реагентом;
- СВ ПАО «Нижнекамскнефтехим», очищенные альтернативным реагентом.

В качестве контроля использовали дистиллированную воду.

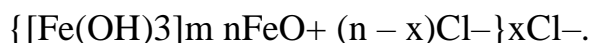
Модельную воду с концентрацией ионов  $Fe^{3+}$  100 мг/дм (в качестве загрязнителя использовали  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) приготавливали путем растворения навески соли, взятой с учетом кристаллизационной воды, в бидистилляте согласно методике [15].

Эксперимент по очистке вод с использованием традиционного реагента проводили следующим образом: в мерные цилиндры емкостью 100 см<sup>3</sup> наливали по 100 см<sup>3</sup> анализируемой воды и добавляли раствор NaOH концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> для образования хлопьев  $Fe(OH)_3$ , которое происходит по следующей реакции:



При гидролизе  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  образуется нерастворимый в воде гидроксид  $Fe(OH)_3$  и остается некоторое количество нерастворимого  $FeCl_3$ . Первый реагент образует ядро мицеллы, второй служит стабилизатором.

Мицелла представлена формулой:



Для ускорения осветления нейтрализованных стоков рекомендуется добавлять к ним синтетический флокулянт – полиакриламид в виде 0,1 %-го раствора Праестола 611 [8]. Содержимое цилиндров отстаивалось в течение 2 ч.

При добавлении катионного флокулянта происходит его диссоциация с образованием низкомолекулярного аниона и положительно заряженного макроиона. Между последним и отрицательными анионами на поверхности частиц загрязнений образуются химические связи, что приводит к агрегации частиц в крупные флоккулы и способствует увеличению скорости седиментации осадка.

После отстаивания растворы отфильтровывали в фильтрате определяли остаточные концентрации ионов железа, ХПК и значения pH.

Для проведения эксперимента с использованием альтернативного реагента использовали щелочные сточные воды, образующиеся после

натронной варки целлюлозы из образцов ПОЗЯ с использованием NaOH концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>.

В плоскодонную колбу объемом 250 см<sup>3</sup> помешали 5 г навески ПОЗЯ и 200 см<sup>3</sup> раствора NaOH с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>. Затем содержимое колбы ставили на качалку и нагревали в течение 1 ч. По истечении времени содержимое колбы отфильтровывали от целлюлозы, а фильтрат исследовали в качестве альтернативного реагента для очистки модельных и сточных вод от ионов железа.

Эксперимент по очистке вод с использованием альтернативного реагента проводили следующим образом: в плоскодонные колбы объемом 250 см<sup>3</sup> с помощью мерного цилиндра наливали по 200 см<sup>3</sup> модельные воды, перемешивая магнитной мешалкой, небольшими порциями добавляли реагент после натронной варки плодовых оболочек зерен ячменя до выпадения хлопьев Fe(OH)<sub>3</sub> и достижения нужного значения рН раствора. После чего содержимое отстаивали в течение 10...15 мин. После отстаивания растворы отфильтровывали и определяли массу осадков, а в фильтратах определяли остаточную концентрацию ионов железа, ХПК и значения рН.

После получения удовлетворительных результатов, аналогичные исследования повторили на реальных сточных водах ПАО «Нижнекамскнефтехим». Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, очистка модельных вод традиционным реагентом позволила значительно уменьшить концентрацию ионов железа (с 100 до 2,14 мг/дм<sup>3</sup>), очистка щелочными стоками оказалась менее эффективной (с 100 до 25,66 мг/дм<sup>3</sup>). Исследования на реальных СВ показали отсутствие ионов железа при каждом методе очистки. Однако в обоих случаях значение рН в очищенных СВ достигает 8,01 и 8,58, что может оказать влияние на всхожесть и токсичность СВ.

*Таблица 1*

### Характеристики объектов, используемых для биотестирования

Сточная вода	ХПК, мг О <sub>2</sub> /л	рН	Концентрация ионов железа, мг/дм <sup>3</sup>
Модельные воды	73,00	2,26	100
Очищенные модельные воды традиционным реагентом	649,64	7,73	2,14
Очищенные модельные воды альтернативным реагентом	275,60	7,04	25,66
СВ ПАО «Нижекамскнефтехим»	352,80	7,15	3,14
СВ, очищенная традиционным реагентом	367,20	8,01	0,00
СВ, очищенная альтернативным реагентом	571,20	8,58	0,00

Для оценки фитотоксичности в качестве контрольной пробы выступала дистиллированная вода.

Исследование влияния химических веществ в водных объектах на всхожесть проводили согласно методике ГОСТ [16]. Результаты эксперимента обрабатывали статистическими методами [17].

Для определения всхожести семян отсчитывали подряд колоски и отдельные зерновки. Колоски закладывали на проращивание, не освобождая зерновки от пленок. Всхожесть определяли по числу проросших колосков и отдельных зерновок.

Оценка фитотоксичности проводили двумя способами: проращивание семян между слоями фильтровальной бумаги и в прокаленном песке.

В качестве тест-объектов использовали три зерновые культуры: ячмень обыкновенный *Hordeum vulgare*, овес посевной *Avena sativa* L, пшеница мягкая *Triticum aestivum*, которые наряду с другими культурными растениями (кресс-салат, редис) широко используются в биологических исследованиях.

Проращивание семян между слоями фильтровальной бумаги осуществляли следующим образом: на дно чашек Петри помещали бумажные фильтры, увлажняли их исследуемой водой и равномерно распределяли зерна каждой культуры – по 20 штук в каждой из трех повторностей. В течение всего срока наблюдений (14 суток) образцы периодически поливали сточной, очищенной и чистой (контроль) водой. В качестве контроля использовали дистиллированную воду, предварительно отстоянную. На протяжении опыта отмечали всхожесть семян.

При подготовке к проведению теста в прокаленном песке его промывали, прокаливали и просеивали через решето с диаметром отверстий 2 мм. Прокаливание песка заканчивали, когда полоски бумаги, помещенные в песок, обугливались. При повторном использовании песка его повторно промывали, прокаливали и просеивали. Семена, проращиваемые в песке, заделывали равномерно вровень с песком.

Анализ считается законченным, если расхождение результатов анализа отдельных проб со средним арифметическим не превышает значений, указанных в табл. 2 и 3 [17].

Таблица 2

Средние результаты всхожести семян, %

Злаковая культура	СВ ПАО «Нижнекамскнефтехим»	СВ, очищенная традиционным реагентом	СВ, очищенная альтернативным реагентом	Контроль
Овес	63,5	81,8	81,8	95,3
Пшеница	77,6	86,5	95,3	97,4
Ячмень	27,1	37,5	40,6	57,3

Таблица 3

Критерии загрязнения воды

Показатель	Степень загрязнения			
	Отсутствует	Слабое	Среднее	Сильное
Всхожесть, %	90...100	65...90	30...65	<30
Индекс токсичности	<0,1	0,1...0,35	0,36...0,7	>0,7

Индекс токсичности определяли как отношение [18]

$$J = (V_k - V_o) / V_k,$$

где J – индекс токсичности;  $V_k$  – всхожесть семян в контроле;  $V_o$  – всхожесть семян в опытном варианте.

**Результаты исследования и их обсуждение.** У исследуемых культур, семена прорастают несколькими зародышевыми корешками. К числу нормально проросших относят семена, имеющие не менее двух нормально развитых корешков размером более длины семени и росток размером не менее половины его длины с просматривающимися первичными листочками, занимающими не менее половины длины coleoptила. У ячменя и овса длину



ростка учитывают по той его части, которая вышла за пределы цветковых чешуй.

В результате восьми параллельных экспериментов рассчитаны средние значения всхожести, у которых по всем пробам не наблюдалось сверхдопустимого отклонения результатов в соответствии с [17].

Из табл. 2 видно, что среднее значение всхожести семян будет наименьшим при поливе неочищенной СВ. Пшеница характеризуется энергичным прорастанием и высокой (более 90 %) всхожестью в субстрате и контрольной воде.

Всхожесть семян зависит не только от состава воды, но и от видовой принадлежности тест-объекта. Так, у ячменя наблюдаются самые низкие показатели всхожести при поливе всеми используемыми СВ, что обуславливается его индивидуальными сортовыми особенностями: отношение значений всхожести тест-объектов в образцах СВ по отношению к всхожести в контрольной воде остается пропорциональным. Очевидно, отрицательное влияние металлов, в данном случае содержание ионов  $Fe^{2+}$  в СВ, на всхожесть семян. Кроме прочего, на всхожесть может оказывать влияние степень поражения семян плесневыми грибами. В большинстве случаев плесень появлялась на уже проросших семенах на 5...7 сутки и покрывала до 5 % семян. Таким образом, степень поражения семян плесневыми грибами не повлияла на достоверность результатов по определению всхожести.

Для определения степени проявления ядовитого действия химических соединений в водных объектах определяли индекс токсичности.

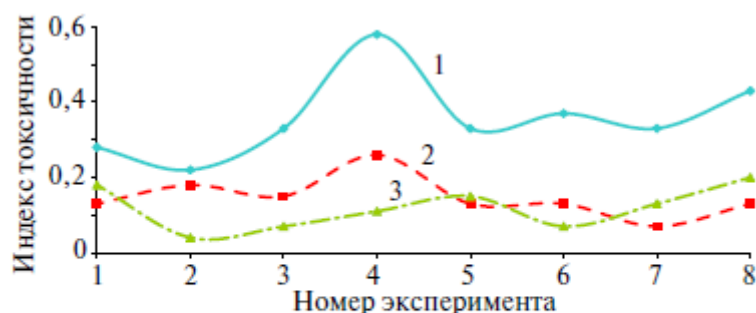
Токсичность – это основной показатель экологической безопасности и эффективности очистки. Для скрининга токсичности вод используют биологические тест-объекты: растительные и животные (низшие формы живых организмов). Уровень токсичности основывается на ответной реакции функций жизнедеятельности тест-культур. В отношении низших форм живых организмов – это размножение, подвижность, дыхание; у растений – это

всхожесть, скорость прорастания и влияние на морфологию стеблей, листьев и корня. Количественная оценка токсичности выражается безразмерным показателем – индексом токсичности [18].

Индекс токсичности показывает количественное значение степени отклонения процессов жизнедеятельности тест-объектов от нормы, токсическое действие характеризуется уровнем концентрации загрязняющих веществ. Концентрация таких веществ является показателем степени загрязнения воды [19].

Оценку степени загрязнения определяли по данным В.П. Лебедева (табл. 3) [20].

Статистический анализ определения индекса токсичности проводили в редакторе Microsoft Excel. Результаты исследования по восьми экспериментам представлены на рис. 1.



*Рис. 1. Индекс токсичности между слоями фильтровальной бумаги:  
1 – сточная вода; 2 – вода, очищенная традиционным реагентом; 3 – вода, очищенная альтернативным реагентом*

Как видно из рис. 1, наибольший показатель индекса токсичности во всех восьми экспериментах прослеживается при поливе зерен сточной водой. Наименьший показатель при поливе водой, очищенной реагентом, полученным при натронной варке целлюлозы из ПОЗЯ. При этом среднее значение индекса токсичности составляет 0,36 для СВ (среднее загрязнение), 0,15 – для воды, очищенной традиционным реагентом (слабое загрязнение), и 0,18 – для воды, очищенной альтернативным реагентом (слабое загрязнение).

В связи с тем, что оказывать влияние на показатель всхожести семян может ложе, где их проращивают, то на следующем этапе проводили

определение индекса токсичности при проращивании семян в прокаленном песке. Результаты по трем экспериментам представлены на рис. 2.

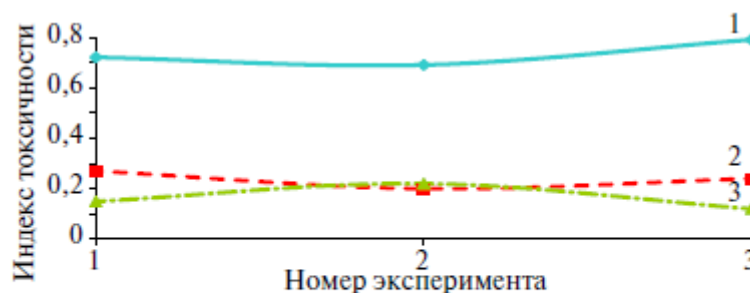


Рис. 2. Значения индекса токсичности при проращивании семян в прокаленном песке:  
1 – сточная вода; 2 – вода, очищенная традиционным реагентом; 3 – вода, очищенная альтернативным реагентом

Из него следует: по критериям В.П. Лебедева, средний индекс токсичности 0,73 означает сильную степень загрязнения (полив сточной водой), средние значения 0,24 и 0,16 характерны для слабого загрязнения (соответственно полив водой, очищенной традиционным и альтернативным методами).

Таким образом, очистка воды методами, используемыми в исследовании, не оказывает значительного ингибирующего эффекта на всхожесть семян, и имеет наименьшую степень токсичности, чем при поливе сточной водой.

Исходя из оценки фитотоксичности эффективность очистки как при использовании альтернативного, так и традиционного методов не имеют существенных отличий. Но средние показатели токсичности при очистке альтернативным реагентом меньше 0,16, чем у традиционного – 0,24. Наименьшее значение по фитотоксичности достигалось при очистке сточной воды альтернативным реагентом в связи с присутствием в его составе не только не прореагировавшего гидроксида натрия, который участвует в реакции осаждения ионов железа, но и биогенных элементов в виде алкоголятов натрия и лигнина, остатков целлюлозы. [21]. Также возможность использования щелочных сточных вод, образующихся после натронной варки ПОЗЯ, для очистки воды от ионов железа (II), по сравнению с уже существующими реагентными методами, позволяет решить вопрос

утилизации отходов, образующихся при переработке сельскохозяйственного сырья [22]. Поэтому альтернативный флокулянт, полученный при щелочной варке целлюлозы, можно рекомендовать для очистки железосодержащих сточных вод.

Несмотря на то, что для выращивания представленных видов культур благоприятной является нейтральная среда на уровне  $\text{pH} = 7$ , наименьшие показатели индекса токсичности наблюдаются у СВ, очищенных щелочным реагентом на основе ПОЗЯ с  $\text{pH} = 8,58$ . Из литературных источников известно, что если уровень  $\text{pH}$  ниже 7, то ключевые питательные элементы будут либо менее доступны, либо, наоборот, станут для растения токсичными. При этом, когда значение  $\text{pH}$  равно или больше 8, продуктивность среды снижается за счет уменьшения доступности питательных веществ: дефицитными становятся фосфор и такие микроэлементы, как цинк и медь. Внесение дополнительных питательных элементов решает эту проблему [23]. В данном случае значение  $\text{pH} = 8,58$  у СВ, очищенных щелочным реагентом, может компенсироваться наличием в них биогенных элементов.

**Выводы.** Исходя из приведенных исследований, можно сделать вывод о возможности и целесообразности использования СВ, очищенных щелочным реагентом на основе ПОЗЯ, для орошения злаковых культур овса, пшеницы и ячменя. Показано, что средняя всхожесть при использовании СВ, очищенных щелочным реагентом на основе ПОЗЯ, семян овса составляет 85 % от всхожести в контрольной воде, пшеницы – 97 % и ячменя – 70 %. В то же время средняя всхожесть семян при использовании СВ очищенной сульфатом железа в сочетании с Праестолом 611 составляет 85, 88 и 65 % для овса, пшеницы и ячменя соответственно.

Использование СВ, очищенных щелочным реагентом на основе ПОЗЯ, для орошения позволит эффективно использовать отходы производства целлюлозы и сократить расход дорогостоящих флокулянтов, что приведет к снижению себестоимости очистки СВ. При этом разность в эффективности

очистки и значения pH не только не повлияет на фитотоксичность, но и позволит увеличить всхожесть представленных тест-объектов.