

УДК 544.6.076.32

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ КОНТРОЛЬ ВМІСТУ Pb, Cu, Cd, Zn В ОСАДАХ СТІЧНИХ ВОД ТА ДОБРИВАХ НА ЇХ ОСНОВІ

**В.М. Галімова**, кандидат хімічних наук

**В.А. Копілевич**, доктор хімічних наук

**І.В. Суровцев**, кандидат технічних наук

**Т.К. Панчук**, кандидат хімічних наук

**І.В. Федорко**, студент\*

Національний університет біоресурсів і природокористування України

Розглянуто екологічні проблеми утилізації осадів стічних вод та застосування їх в якості органо-мінеральних добрив. Досліджено вміст Pb, Cu, Cd та Zn методом інверсійної хронопотенціометрії. Застосовано методику вимірювання масової концентрації рухомих форм важких металів у ґрунтах методом інверсійної хронопотенціометрії.

**Вступ.** На сьогодні актуальною проблемою є утилізація осадів міських стічних вод (ОСВ), які утворюються у великих масштабах при очищенні скидних вод. Згідно даних «ПАТ «Київводоканалу», в Києві щодня утворюється 5800 м<sup>3</sup> ущільнених аеробно стабілізованих осадів, або 97 т в перерахунку на суху речовину. Ці осадки складають на мулових полях, які наразі містять 8 млн м<sup>3</sup> осадків, що виводить з обороту великі площі земель, а також створює зону екологічної небезпеки, оскільки зневоднені на полях ОСВ містять значні концентрації Pb, Cr, Zn та Cu, що перевищують природні об'єкти більш ніж у 10 разів [1,2].

За своїм складом та властивостями ОСВ може бути органо-мінеральним добривом для аграрного виробництва, яке багате на амонійний азот, сполуки фосфору та гумінові речовини. Однак,

через забруднення важкими металами (ВМ), сільськогосподарське використання ОСВ є небезпечним і тому його обмежують або нормують. Допоки не знайдено ефективного рішення цієї проблеми, велика кількість енергії, яка використовується в агроєкосистемах на біологічну фіксацію атмосферного азоту, а також на хімічну фіксацію азоту в промисловості, втрачається внаслідок спалювання осадків або їх довготермінового складування. Та частина ж осадків, яку використовують в якості добрива, створює екологічну небезпеку через надходження важких металів у біогеохімічні об'єкти, погіршує стан ґрунтів і створює ризик розвитку захворювань людей (онкологічні, серцево-судинні та ін.) [3, 4]. Це може призвести до повної законодавчої заборони подальшого використання осадків для переробки їх на органо-мінеральні добрива [5].

\*Науковий керівник – В.М. Галімова.



Відомо, що при використанні ОСВ в якості добрива, збільшуються не тільки загальні концентрації ВМ в ґрунті, а й рухливість обмінних форм Cu, Zn, Pb [6], що підтверджується дослідженнями переходу металів в більш розчинні форми за тривалого зберігання природних проб в лабораторних умовах [7]. Загалом, в осадах стічних вод вміст обмінних форм ВМ значно вищий ніж у ґрунтах [8].

Наразі не існує чітких уявлень про накопичення ВМ у потоках ОСВ на станціях очищення стічних вод, а способи видалення ВМ з осадів є екстенсивними та економічно витратними. На полях застосовуються ОСВ, які відносять до «І групи ОСВ» і їх використання дозволяється в кількостях співрозмірних мінеральним добривам.

Дослідження процесів накопичення і міграції металів при очищенні міських стічних вод і утилізації ОСВ дозволить більш виважено підійти до оцінки користі і ризиків їх впливу на трофічний ланцюг агроєкосистем [9]. При цьому контроль вмісту ВМ у ОСВ є економічно та екологічно необхідним та доцільним.

Метою роботи є оцінка стану забруднення осадів стічних вод та органо-мінеральних добрив (ОМД), які одержано при переробці ОСВ, за вмістом рухомих форм Pb, Cu, Zn, Cd для визначення можливості їх застосування в якості добрив при вирощуванні сільськогосподарської продукції.

**Методика та результати досліджень.** Найбільш доступними для рослин є водорозчинні форми металів, а найкращим екстрагентом ВМ із біогеохімічних об'єктів – розчин 1 н. HCl.

Вимірювання проводили методом інверсійної хронопотенціометрії на аналізаторі «М-ХА1000-5» [10, 11] з використанням індикаторного електроду срібно-го твердотілого амальгамованого плівкою ртуті та порівняльного хлорсрібного. Екстракцію Pb, Cu, Zn, Cd із проби осадів стічних вод, які входять до складу органіч-

них сполук, проводили розчином 1 н. HCl. Для аналізу відбирали навашку 0,5 г проби ОСВ, переносили у конічну колбу ємністю 100 см<sup>3</sup>. У цю ж колбу приливали 50 см<sup>3</sup> 1 н. розчину HCl і закривали поліетиленовою пробкою. Суміш збовтували на ротаторі протягом 30 хв. Далі фільтрували через фільтр „синя смуга”.

Для руйнування органічних сполук відбирали 20 см<sup>3</sup> фільтрату витяжки, поміщали у термостійкий стакан, додавали по декілька крапель HNO<sup>3</sup> (1:1) і 33% розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Отриману суміш випаровували до сухого стану на водяній бані. Якщо рудий колір органічної речовини не зникав, процедуру повторювали декілька разів до утворення білого осаду. Потім його розчиняли 2н.HCl (мінералізатор проби) і переносили у мірну колбу на 25 см<sup>3</sup>. При визначенні вмісту Pb, спочатку проводили вимірювання фонового розчину. Для цього в електролізер вносили 10 см<sup>3</sup> розчину 2н.HCl і додавали 0,5 см<sup>3</sup> 4% розчину аскорбінової кислоти. Вимірювання фону проводили декілька разів до встановлення стабільних результатів. Далі проводили вимірювання вмісту Pb у підготовленій пробі ОСВ при тих самих параметрах інверсії, що і фонові визначення. Для цього до 10 см<sup>3</sup> мінералізату проби додавали 0,5 см<sup>3</sup> 4% розчину аскорбінової кислоти. Вимірювання вмісту Cu у пробі ОСВ проводили в тому ж розчині, що і для Pb.

Визначення вмісту Zn і Cd у пробі ОСВ проводили згідно розроблених електрохімічних параметрів інверсії цих металів і програми вимірювань. В якості фонових електролітів використали розчин: 5 см<sup>3</sup> 2н.HCl + 5 см<sup>3</sup> 4 М NH<sub>4</sub>OH. Отримані результати наведено у таблиці, де вміст елементів у осадах стічних вод порівнюється з нормативними показниками згідно з ДСТУ 7369:2013 [12], який відповідає нормативам Євросоюзу, директивою 86/278/ЕЕС [13] та даними вмісту елементів у ґрунтах України [14].

**Таблиця. Вміст елементів у ОСВ порівняно з нормативними показниками та даними щодо вмісту елементів у с.-г. ґрунтах України, мг/кг сухої речовини**

Елемент	Зневоднені осади		Органо-мінеральне добриво	ДСТУ 7369:2013	Вміст елементу в ґрунті
	I відбір	II відбір			
Pb	435±20	250±11	260±11	100-200	17
Cu	650±18	751±8	375±13	100-300	14,5
Cd	26±5,1	18±2,3	6±0,5	3-5	0,17
Zn	1550±23	1400±6,9	1600±13	300-1000	53

Дослідженням встановлено, що вміст Pb, Cu, Zn, Cd у зневоднених осадах стічних вод після їх аеробної стабілізації є вищим ніж у сільськогосподарських ґрунтах за Pb – у 25–15 разів, за Cu – у 45–51, за Zn – у 29–26 і за Cd – у 152–105 разів, отже, не відповідають нормативам ГДК, які закладено у Вимогах

до стічних вод та їхніх осадів для зрошування та удобрення (ДСТУ 7369:2013).

### Висновок

Умовою використання ОСВ в якості добрив є дослідження на вміст важких металів як основного фактору нормування їх внесення в ґрунт.

### Література

1. Тяжелые металлы в иловом осадке после биохимической очистки муниципальных сточных вод / Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко, А.В. Легенчук, З.Р. Ульберг // Хим. технол. воды. – 2011. – **33**, № 5. – С. 559–568.
2. Утилизация осадков городских сточных вод / А. Делалио, В.В. Гончарук, Б.Ю. Корнилович и др. // Хим. технол. воды. – 2003. – **25**, № 5. – С. 458–464.
3. Harrison E.Z., Oakes S.R. Investigation of alleged health incidents associated with land application of sewage sludges // *New Solutions*. — 2002. — **12**, № 4. — P. 387–408.
4. Eisler R. *Eisler's encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals*. — Elsevier, 2007. — 950 p.
5. Долина Л.Ф., Машихина П.Б. Осадки сточных и питьевых вод: проблемы и решения. — Днепропетровск: Континент, 2014. — 211 с.
6. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings / P. Planquart, G. Bonin, A. Prone, C. Massiani // *Sci. Tot. Environ.* — 1999. — **241**. — P. 161–179.
7. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure / F. Rapin, A. Tessier, P.G.C. Campbell, R. Carignan // *Environ. Sci. Technol.* — 1986. — **20**, № 8. — P. 836–840.
8. Babel S., del Mundo Dacera D. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review // *Waste Manag.* — 2006. — **26**. — P. 988–1004.
9. Eisler R. *Eisler's encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals*. — Elsevier, 2007. — 950 p.
10. Пат № 102439, Україна: МПК G01N 27/48. Пристрій для вимірювання параметрів водних розчинів / І.В. Суровцев, В.А. Копілевич, В.М. Галімова / Опубл. 26.10.2015, – Бюл. № 20 – 10 с.
11. МВВ 081/36-0833-12. Методика виконання вимірювання масової концентрації рухомих форм важких металів та токсичних елементів (Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, As, Ni, Co) у ґрунтах методом інверсійної хронопотенціометрії / розробники: В.А. Копілевич, І.В. Суровцев, В.М. Галімова, К.Г. / введ. 26.12.2012. – К.: НУБіП, 2012. – 26 с
12. Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення: ДСТУ 7369:2013. – Чинний від 2014-01-01. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014.
13. Council directive 86/278/EEC on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture : 86/278/EEC. — 1986. — 12 june 1986.
14. Регіональні геохімічні дослідження ґрунтів України в рамках міжнародного проекту з геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи (GEMAS) / В.Р. Клос, М. Бірке, Е.Я. Жовинський та ін. // Пошук. екол. геохім. — 2012. — **12**, № 1. — С. 51–66.



References

1. Nikovskaya, G.N., Kalinichenko, K.V., Legenchuk, A.V., Ullberg, Z.R. (2011). Heavy metals in the sludge after biological treatment of municipal wastewater. *Chemistry and technology of water*, 33(5), 559–568.
2. Dellal, A. Goncharuk, V.V., Kornilovich, B.J. Recycling of deposits of city sewage. *Chemistry and technology of water*, 25(5), 458–464.
3. Harrison, E.Z., Oakes, S.R. (2002). Investigation of alleged health incidents associated with land application of sewage sludges. *New Solutions*, 12(4), 387–408.
4. Eisler, R. (2007). *Eisler’s encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals*. Elsevier, 950.
5. Dolina, L.F, Mashihina, P.B. (2014). *Sewage and drinking water: problems and solutions*. Kontinent, 211, (in Ukraine).
6. Planquart, P., Bonin, G., Prone, A., Massiani, C. (1999). Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *Science of the Total Environment*, 241, 161–179.
7. Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P.G.C., Carignan, R. (1986). Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environmental Science & Technology*, 20(8), 836–840.
8. Babel, S., del Mundo Dacera, D. (2006). Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review. *Waste Management*, 26, 988–1004.
9. Eisler R. (2007). *Eisler’s encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals*. Elsevier, 950.
10. Surovtsev, I.V., Kopilevych, V.A., Galimova, V.M. (2015) Device for measuring parameters of aqueous solutions. Patent of Ukraine for useful model. МПК G01N 27/48. № 102439; declared 26.10.2015, № 20.
11. Surovtsev, I.V., Kopilevych, V.A., Galimova, V.M. (2012). Methods of measuring the mass concentration of mobile forms of heavy metals and toxic elements (Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, As, Ni, Co) in soils by stripping chronopotentiometry (МВВ 081/36-0833-12). Kyiv: NUBiP, 26, (in Ukraine).
12. Sewage. Requirements sewage sludge i for their irrigation and fertilization: DSTU 7369:2013. Valid from 2014-01-01. Kyiv: Minekonomrozyvtku Ukrainy.
13. Council directive 86/278/EEC on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture: 86/278/EEC. 12 june 1986.
14. Class, V.R., Birke, M., Zhovynskyy, E.Ya. (2012). Research soils Ukraine within international project on mapping of agricultural and grazing lands of Europe (GEMAS). *Mineralogical Journal*, 12(1), 51–66.

SUMMARY

**V. Galimova, V. Kopilevich, I. Surovtsev, I. Fedorko, T. Panchuk.** *Electrochemical control of Pb, Cu, Cd, Zn in Sediments of waste water and fertilizers wich consists have metals //Biological Resources and Nature Management. – 2016. – 8, №3–4. – P. 68–71.*

*The environmental and ecological problems of disposal of sediments of waste water and using them as organic fertilizers are considered. The content of Pb, Cu, Cd and Zn by inversion chronopotentiometry was studied. The technique of analysis of mobile forms of heavy metals in soils through inversion chronopotentiometry was used.*

АННОТАЦІЯ

**Галімова В.М., Копілевич В.А., Суровцев І.В., Панчук Т.К., Федорко І.В.** *Електрохімічний контроль содержания Pb, Cu, Cd, Zn в осадках сточных вод и удобрениях наихоснове //Биоресурсы и природопользование. – 2016. – 8, №3–4. – С. 68–71.*

*Рассмотрены экологические проблемы утилизации осадков сточных вод и применение их в качестве органических удобрений. Исследовано содержание Pb, Cu, Cd и Zn методом инверсионной хронопотенциометрии. Разработана и аттестована методика выполнения измерений массовой концентрации подвижных форм тяжелых металлов в почвах методом инверсионной хронопотенциометрии.*