

К ВОПРОСУ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ, СВЯЗАННЫХ С НЕГАТИВНЫМ ВЛИЯНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ НА ГИДРОСФЕРУ

Пигулевский П.И.^{1,2}, Подрезенко И.Н.², Тяпкин О.К.^{2,3}, Кирилюк А.С.⁴, Каплуненко А.Н.⁵

¹Институт геофизики имени С.И. Субботина
Национальной академии наук Украины
пр. Палладина 32, 03680, г. Киев
pigulev@ua.fm;

²Институт проблем природопользования и экологии
Национальной академии наук Украины
ул. Мономаха 6, 49001, г. Днепр
iprenanu@ukr.net;

³Национальный технический университет «Днепропетровская политехника»
пр. Яворницкого 19, 49007, г. Днепр
tiapkin.oleh@gmail.com;

⁴Национальная академия Службы безопасности Украины,
ул. Максимовича 22, 03022, Киев
20kiril20@ukr.net;

⁵Днепропетровская государственная медицинская академия
ул. Вернадского 9, 49044, г. Днепр
kaplunenکو56@ukr.net

Впервые установлено, что фосфорные удобрения, как и азотные, попадают в коллекторные и грунтовые воды в значительном количестве, вследствие их хорошей растворимости и повышенного внесения под разные сельскохозяйственные растения, особенно в вегетационный период (с июня по сентябрь). Загрязнение химическими удобрениями грунтовых вод приводит к их попаданию в поверхностные воды, что представляет существенную угрозу для гидробиоты. Полученные закономерности распределения фосфорных удобрений в гидросфере рассмотрены на примере бассейна р. Днепр. *Ключевые слова:* поверхностные воды, сельскохозяйственные растения, фосфорные удобрения, экологическая безопасность.

До питання вирішення завдань екологічної безпеки, пов'язаних із негативним впливом хімічних добрив на гідросферу. Пігулевський П.Г., Подрезенко І. М., Тяпкін О.К., Кирилюк О.С., Каплуненко А.М. Уперше встановлено, що фосфорні добрива, як і азотні, потрапляють у колекторні і ґрунтові води в значній кількості внаслідок високої розчинності і підвищеного внесення під різні сільськогосподарські рослини, особливо у вегетаційний період (із червня по вересень). Забруднення хімічними добривами ґрунтових вод призводить до потрапляння в поверхневі річкові і морські води, що становить суттєву загрозу для гідробіоти. Отримані закономірності розподілу фосфорних добрив у гідросфері розглянуто на прикладі басейну р. Дніпро. *Ключові слова:* поверхневі води, сільськогосподарські рослини, фосфорні добрива, екологічна безпека.

To the question of solution of environmental safety problems connected with negative impact of chemical fertilizers on hydrosphere. Pigulevskiy P., Podrezenko I., Tiapkin O., Kyrylyuk A., Kaplunenko A. It is established for the first time, that the phosphoric fertilizers, as well as nitric, get in collector and subsoil waters in significant amount, owing to their good solubility and increased entering under different agricultural plants especially in vegetation period (June-September). The pollution by chemical fertilizers of subsoil waters, finally, results in their hit in superficial river and sea waters that represents essential threat for hydrobiota. The received laws of distribution of phosphoric fertilizers in hydrosphere are considered on an example of Dnieper basin. *Key words:* surface water, agricultural plants, phosphate fertilizers, environmental safety.

Постановка проблемы. По объемам водопользования крупнейшими потребителями в Украине являются сельское хозяйство и промышленность, на долю которых приходится 40% и 45% соответственно общего водопотребления. Почти половина забранной воды возвращается в реки и водоемы в виде сточных и дренажных вод [1]. Анализ многолетних наблюдений показал, что наиболее распро-

страненными загрязняющими веществами поверхностных вод бассейна р. Днепр являются нитриты, азот аммонийный, биогенные и органические вещества, тяжелые металлы, нефтепродукты и фенолы. Их концентрация свидетельствует о нарушении качественных нормативов воды, принятых для промышленно-хозяйственных комплексов, рыбохозяйственных водоемов, а также хозяйственно-бытового

назначения. По уровню химического и бактериального загрязнения вода многих рек бассейна р. Днепр классифицируется как загрязненная и грязная. При этом необходимо учитывать довольно условные отличия в понятиях «чистая» или «загрязненная» вода. Под сущностью термина «загрязненная вода» следует понимать ухудшение ее качества в результате действия антропогенных факторов, в связи с чем вода становится малопригодной или вообще непригодной даже для одного вида водопользования.

Основными причинами химического загрязнения воды в р. Днепр являются сбрасывание неочищенных стоков предприятиями, объем которых достигает 272,9 млн. м³/год, поверхностный сток (дождевые и талые воды) с территорий промышленной и жилой зон, составляющий приблизительно 3,24 млн. м³/год, а также разгрузка в реку загрязненных подземных вод (в том числе в результате чрезмерного внесения удобрений, со временем попадающих в подземные воды вместе с инфильтрацией атмосферных осадков). Так, крайне актуальными являются исследования и оценка негативного антропогенного влияния на поверхностную гидросферу, особенно в бассейнах основных рек Украины. В основу проведенных исследований положены результаты мониторинга гидросферы Днепровского водохранилища, в котором аккумулируются промышленные и хозяйственно-бытовые стоки г. Днепр и прилегающих сельскохозяйственных территорий [2; 3].

Актуальность исследований. Соединения азота являются важными показателями загрязнения вод, к тому же эти компоненты довольно токсичны. Фосфор, как и азот, относится к биогенным веществам в природных водах. Ранее было установлено, что азотные удобрения вымываются в коллекторные и грунтовые воды в довольно ощутимых количествах. Наибольшее содержание азота наблюдается в вегетационный период (июнь-сентябрь), в период интенсивного внесения азотистых удобрений [4]. Аналогичная картина нами наблюдается и по распределению содержания фосфора в природных водах (рис. 1).

Анализ последних исследований и публикаций. Первый пик роста концентрации общего фосфора общеизвестен и связан с весенним половодьем, когда фосфаты смываются с водосборной площади. В период с июля по сентябрь включительно довольно показательно выделяется второй пик значений содержания общего фосфора с существенным превышением предельно допустимой концентрации (далее – ПДК). Содержание общего фосфора во всех отобранных пробах воды (р. Днепр, р. Самара) находится в этот период в пределах 1,184–1,805 мг/дм³ (ПДК ≤ 1,030) [5].

Считается, что с интенсивной вегетацией водной флоры в летний период связано уменьшение содержания общего фосфора в воде, а с похолоданием и с уменьшением светового дня в осенний период – её

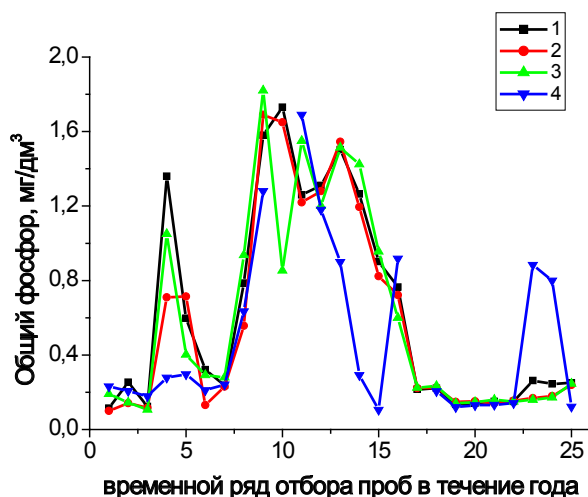


Рис. 1. Динамика изменения содержания общего фосфора в воде: 1, 2, 3, 4 – места отбора проб, соответственно в районах: Кайдакского моста, Монастырского острова, Южного моста и устья р. Самара (г. Днепр)

отмирание, сопровождающееся увеличением содержания фосфора в 5–10 раз [4; 6]. Подтверждением этого отмирания водной флоры в сентябре служит зафиксированное по отобранным пробам воды резкое увеличение содержания карбонатов кальция в реках Днепр и Самара и уменьшение органической составляющей в воде. Тем не менее, не найдено подтверждения тому, что содержание фосфора в летний период в воде уменьшилось. Т.е. это является дополнительным доказательством того, что повышенное содержание фосфора в летний период связано с его поступлением с полей (во время внесения фосфорных удобрений) через водные коллекторы рек. Таким образом, главным источником накопления фосфора в природных водах в вегетативный период нужно считать фосфорные удобрения.

Комплексные удобрения содержат обычно 2–3 химических питательных элементов для растений. Наиболее распространенные азотно-фосфорные, азотно-фосфорно-калийные удобрения (табл. 1) и органические удобрения (табл. 2).

Наиболее легко поглощаются растениями водорастворимые или быстро действующие удобрения (почти все азотные, калийные и ряд фосфорных), однако часть их безвозвратно теряется вследствие вымывания из грунта дождями или при поливе водой [7]. Характерная особенность комплексных удобрений – высокое содержание питательных элементов. Они содержат питательные для растений химические макро- и микроэлементы, преимущественно в виде органических соединений растительного или животного происхождения.

Фосфор и калий в органических удобрениях легкодоступны для растений, азот в первый год использования усваивается только на 20–30%, остальное количество действует на протяжении 2–3 лет. Твердую часть жидкой фракции бесподстилочного

гноя применяют для получения компостов (с фосфоритной мукой). Как регулятор роста зерновых и зернобобовых растений в сельском хозяйстве применяют оксиэтилодендифосфоновую кислоту, содержащую в себе фосфор. Доза внесения органических удобрений в последние десятилетия имеет тенденцию к уменьшению: от 8,6 (в 1990 г.) до 0,6 т на 1 га (в 2009 г.) [2; 4].

Минеральные удобрения вносят в грунт перед посевом (основное удобрение, 70–80%), в ходе посева (припосевное удобрение) и в период роста

растений (подкормка) (табл. 3). Усвоение растениями минеральных удобрений в значительной степени зависит от их растворимости в грунтовой среде.

Новизна. Раньше считалось, что основным природным источником неорганического фосфора являются апатиты и фосфаты, содержащиеся в породах. Обмен фосфора между неорганическими формами, с одной стороны, и живыми организмами, с другой, является основным фактором, определяющим его концентрации [7; 8]. Нами показано, что определяющим фактором концентрации фосфора в реках

Таблица 1

Характеристика основных комплексных удобрений

Удобрение	Соотношение N:P2O5: K2O	Содержание, %			Гигроскопичность, %
		N +P2O5+K2O	Водорастворимость P2O5	Влаги в готовой продукции	
Аммофос	1:4:0	62-64	90	0,5	65
Диаммофос	1:2,5:0	64-66	90	0,6	72
Нитроаммофос	1:1:0	46-48	95	0,9	54
Нитроаммофоска	1:1:1	51-53	95	0,9	54
Нитрофос	1,4:1:0	40-42	45	0,9	-
Нитрофоска	1:1:1	32-34	55	1,1	59
Азофоска	1:1:1	48-50	85	-	-
Смешанные и сложно-смешанные	0:1:1	26-28	80	0,9	-
	1:1:1	30-33	80	1,0	-
	1:1,5:1	25-28	80	1,0	-

Таблица 2

Характеристика основных органических удобрений

№ п/п	Удобрение	Содержание, %			Примечания
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
1	Торф	1,6–1,8	0,05–0,4	0,15–0,2	Для приготовления компостов
2	Компосты	2,3	0,79	1,14	№ 1+3 или 4; 1+5
3	Подстилочный гной	0,5	0,25	0,6	Смесь жидких и твердых животных выделений
4	Полужидкий гной	0,45	0,25	0,37	
5	Птичье гуано	0,5–1,8	0,5–1,8	0,6–1,0	Смешивают с № 1
6	Люпин	0,45	0,12	0,17	Зеленые удобрения (сидераты)
7	Солома	содержит (%): 35–35 клетчатки и других сложных углеводов, 2–6 белков, 1–2 жиров			
8	Осадок сточных вод	1,6	0,6	0,2	+ < 40 органические соединения
9	Промышленные отходы	0,7–9,2	0,2–18,0	0,4–1,0	Специальная подготовка
10	Бытовые отходы	0,3–0,5	0,3–0,5	0,4–2,7	
11	Сапропель (ил)	0,6–3,4	0,15–0,19	0,1–0,2	Донные отложения

Таблица 3

Дозы внесения минеральных удобрений

Удобрения	Средние дозы, кг/га		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Основное	60–120	30–90	40–120
Припосевное	10–15	10–20	10–15
Подкормка	15–30	20–30	20–40

является его миграция с полей, где применяются удобрения, содержащие фосфор в значительных количествах. Об этом свидетельствует и вынос реками большого количества фосфора у моря.

Результаты исследований Black Sea Ecology Program (BSEP). Было установлено, что 58% всего азота и 66% фосфора попадает в растворенном виде в Черное море из бассейна реки Дунай. Так, если в 50-х гг. XX ст. Дунай выносил в Черное море около 100 тыс. т азота и 15 тыс. т фосфора за год, то уже через 30 лет эти объемы увеличились: азота – до 250 тыс. т, а фосфора – больше 40 тыс. т ежегодно. В последующие годы, с 1980-х до 1990-х гг. объемы выноса азота в Черное море возросли более чем в 2,5 раза, а фосфора – в 3–4 раза. Также установлено межгосударственное распределение выноса фосфора и азота реками Черноморского бассейна (табл. 4) [8]. Увеличение выноса в Черное море биогенных и токсичных веществ отрицательно влияет не только на качество воды, но и на жизнедеятельность гидробионтов.

Таблица 4

Распределение выноса питательных элементов реками стран Черноморского бассейна в начале XXI ст. (в % к общему объему)

Страна	Фосфор	Азот
Болгария	5	12
Грузия	1	1
Россия	7	5
Румыния	30	28
Турция	17	13
Украина	10	10
Другие	30	31

Результаты мониторинговых исследований.

Создание каскада водохранилищ и связанные с этим факторы привели к последовательному увеличению в каскадах биопродукционных элементов (N, P, Si), увеличению теплозапасов в водной массе по сравнению с природной рекой, увеличению минеральных и биологических взвешенных частиц (живых организмов, планктона, их агрегаций, экскрементов и др.). Постепенно аккумулируются, перезахороняются и включаются в биотический оборот токсические элементы, не присущие природному химическому режиму реки.

Если рассмотреть содержание фосфора в организме гидробионтов и его метаболическую роль, то о его концентрации в организме гидробионтов свидетельствуют следующие данные. В сухой массе морского планктона содержится около 0,42% фосфора, в бактериях – 3,0, в бурых водорослях – 2,8, а в высших растениях – 2,3%. У пресноводных сине-зеленых водорослей родов *Microcystis* и *Anabaena* общее содержание фосфора оценивается соответственно в 0,52 и 0,53%, у зеленых водоро-

слей рода *Cladophora* этот показатель составляет 1,4, а у урути – 0,52% в расчете на сухую массу. Водоросли не только утилизируют фосфор из воды, но и выделяют его в процессе жизнедеятельности или после отмирания. На разных стадиях их массового развития концентрация фосфора в воде может существенно меняться. Так, при интенсивной вегетации фитопланктона в летние месяцы она снижается в поверхностном слое воды водохранилищ до 0,03 мг/дм³. При осеннем похолодании и ослаблении фотосинтеза (сокращении продолжительности светового дня) содержание фосфора в воде возрастает до 0,055 мг/дм³. В местах сосредоточения биомассы за счет отмирания сине-зеленых водорослей в осенний период уровень минерального фосфора может повышаться в 5–10 раз. При этом концентрация органического фосфора увеличивается в зоне «цветения» воды до 4,8 мг/дм³, а в отдельных случаях – и до 8,0 мг/дм³ [4]. Как уже отмечалось выше, увеличение содержания фосфора в воде в осенний период не наблюдается (рис. 1).

Надо отметить, что организм водных животных содержит значительно больше фосфора, чем растения. На обмен веществ постоянно оказывают воздействие различные факторы внешней и внутренней среды, большая часть из которых эффективно используется организмами для своего роста и развития. Это происходит благодаря функционированию механизмов регуляции обмена.

В летний период бурное развитие водной флоры, приведшее к уменьшению бикарбонатов (рис. 2), давало возможность рыбе запустить пентозофосфатный цикл для вывода лишнего фосфора из организма, несмотря на содержания фосфора в воде выше нормы в июле и августе 2013 г.

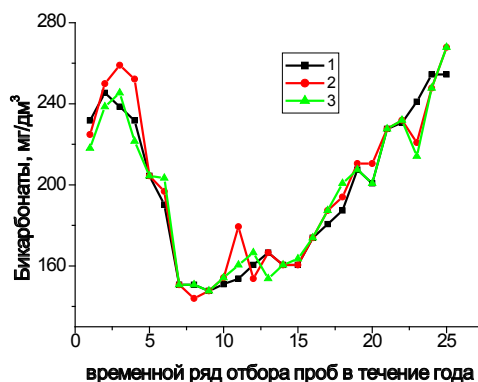


Рис. 2. Динамика изменения бикарбонатов в воде: 1, 2, 3 – места отбора проб, соответственно в районах: Кайдакского моста, Монастырского острова, Южного моста (г. Днепр)

Основываясь на вышеизложенных представлениях, можно объяснить и причину массовой гибели рыбы осенью 2013 г. в малых реках (Гнилопять, Самара), впадающих в р. Днепр.

Повышение концентрации в осенний период кальция за счет массового отмирания водной растительности, участвующей в выводе фосфора из воды, наряду с повышенной концентрацией фосфора в воде запустила механизм равновесия в соответствии с законом действующих масс. Это привело к резкому возрастанию фосфорорганических соединений в рыбах, с одной стороны, связывающих кислород и кислородному голоданию путем окисления фосфорилированием, а с другой – к повышенному содержанию лизофосфолипидов, вызывающих гемолиз (разрушение) эритроцитов и оказывающих литическое (разрушающее) действие на клеточные мембраны (в высоких концентрациях действуют как детергенты, вызывая солюбилизацию мембранных белков и липидов). В результате появления фосфорорганических соединений и карбаматов, ингибирующих фермент ацетилхолинэстеразу (АХЭ) (путем фосфорилирования или карбамоилирования соответственно), последний теряет способность гидролизовать ацетилхолин – вещество, участвующее в передаче нервного импульса через синапсы, что приводит к остановке сердца у рыб. К этому необходимо добавить, что при повышенном содержании фосфора происходит гибель бактерий, находящихся в воде и рыбах, и накопление повышенного содержания гуанозинтетрафосфата, попадающего в рыбу через воду, а также образующегося непосредственно в рыбе. При этом подавляется синтез рибосомных и тРНК, транскрипция генов, кодирующих структуру рибосомных белков и белковых факторов трансляции, транспорт углеводов, синтез липидов и дыхание. Одновременно усиливается транскрипция оперонов, ответственных за биосинтез аминокислот, и ускоряется распад клеточных белков. Совместное воздействие всех перечисленных выше факторов привело к массовой гибели рыбы. Причем надо отметить, что такая рыба, как карась, способная выживать в самых неблагоприятных условиях, также погибла. Основными факторами, вызвавшими гибель рыб, следует считать внесение избыточного количества фосфорных удобрений под сельскохозяйственные культуры, а также подпор воды в реках Гнилопять и Самара, приведший к уменьшению скорости течения рек и, как следствие, уменьшению выноса фосфора, повышению прогреваемости речных вод (усилению окисляемости фосфорилированием при катаболических процессах в организме рыб), уменьшению содержания кислорода в воде (при более быстром течении содержание кислорода в реках увеличивается).

Выводы. Установлено, что фосфорные удобрения, как и азотные, попадают в поверхностные воды

в значительном количестве в виде их хорошей растворимости и повышенного внесения под разные сельскохозяйственные культуры, особенно в вегетационный период (с июня по сентябрь).

По результатам мониторинговых исследований был прослежен путь, приведший к массовой гибели рыбы в реках Гнилопять и Самара, и разработан алгоритм этого процесса: *химическая промышленность городских техноэкосистем → изготовление фосфорных удобрений → агропромышленный комплекс → избыточное внесение фосфорных удобрений под сельскохозяйственные культуры → миграция фосфора через природные коллектора в реку → содержания фосфора, превышающие ПДК в вегетативный период в реках → июль и август – уменьшение карбонатной составляющей и увеличение органической составляющей (факторы, которые предотвратили гибель рыбы в эти месяцы) → первая декада сентября – увеличение карбонатной составляющей и уменьшение органической составляющей (делает невозможным извлечение «лишнего» фосфора из организма рыб в процессе пентозофосфатного цикла, так как преобладает его вхождение в организм рыб в соответствии с законом действующих масс между водной средой и организмом рыб) → повышенная минерализация рек Гнилопять и Самара по сравнению с р. Днепр (усиливающая механизм переноса фосфора в организм рыбы в соответствии с законом действующих масс) → подпор воды рек Гнилопять и Самара водохранилищами (уменьшение выноса фосфора, повышение температуры речных вод, уменьшение содержания кислорода в воде) → возрастание фосфорорганических соединений в рыбах в первой декаде сентября → кислородное голодание путем интенсивного окисления фосфорилированием, при кажущейся его достаточности в воде → образование фермента ацетилхолинэстеразы, не дающего возможность гидролизовать ацетилхолин – вещество, участвующее в передаче нервного импульса через синапсы, что приводит к остановке сердца у рыб → попадание в органы рыбы гуанозинтетрафосфата (подавляется синтез рибосомных и тРНК, транскрипция генов, кодирующих структуру рибосомных белков и белковых факторов трансляции, транспорт углеводов, синтез липидов и дыхание) → массовая гибель рыбы осенью в реках Гнилопять и Самара.*

Основными факторами повышения экологической безопасности сельскохозяйственных регионов и предотвращения гибели рыб под действием фосфора являются нормированное внесение удобрений в почву и приведение (возвращение) поверхностных гидросистем к природному состоянию.

Литература

1. Статистичний щорічник України / За ред. О.Г. Осауленка. Київ: Держкомстат України, 2010. 566 с.
2. Петербургский А.В. Агрохимия и физиология питания растений. Москва: Изд. «Колос», 1981. 435 с.
3. Оценка негативных последствий использования химических удобрений для гидросферы / [О. Тяпкин, И. Подрезенко, Н. Остапенко и др.]. Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья: Материалы Международной научной конференции. Ашхабад, Туркменистан: Yum, 2015. С. 340–341.
4. Романенко В.Д. Основы гидроэкологии. Киев: Генеза, 2004. 664с.
5. Оценка изменений естественного режима подземных вод под влиянием функционирования крупных водохранилищ (на примере Каховского водохранилища на р. Днепр) / [П.И. Пигулевский, И.Н. Подрезенко, О.К. Тяпкин, И.Н. Ярошевич]. Екологія і природокористування: Зб. наук. праць Інституту проблем природокористування та екології НАН України. Дніпропетровськ, 2014. Вип.18. С. 65–83.
6. Никаноров А.М. Гидрохимия. Ленинград; Гидрометеоиздат, 1989. 351 с.
7. Подрезенко И.Н., Крючкова С.В., Остапенко Н.С. Обоснование подходов к определению антропогенного влияния на гидрохимическую составляющую водных экосистем. Проблемы природопользования, устойчивого развития и техногенной безопасности регионов: Материалы VII международ. научн.-практич. конференции. Днепропетровск: Монолит, 2013. С. 218–221.
8. Сарикая Хасан С. Состояние загрязнения Черного моря. Результаты исследований ВСЕР. Инф. бюл. Экологической программы по Черному морю (ВСЕР) при Глобальном фонде по окружающей среде «Спасение Черного моря». Вып. № 4 (сентябрь 1996), № 5 (февраль 1998). С. 3–5.