

**Теоретические и прикладные аспекты развития
современной науки и образования**

УДК 661.15

Калько Оксана Александровна,

к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО Череповецкий государственный университет,
Российская Федерация, 162600, Россия, г. Череповец, пр. Луначарского, д. 5;

Кузнецова Юлия Сергеевна,

ст. преподаватель, ФГБОУ ВО Череповецкий государственный университет,
Российская Федерация, 162600, Россия, г. Череповец, пр. Луначарского, д. 5;

Беляев Никита Константинович,

студент, ФГБОУ ВО Череповецкий государственный университет,
Российская Федерация, 162600, Россия, г. Череповец, пр. Луначарского, д. 5

**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В КОМПЛЕКСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ:
ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ И ФАКТИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ**

Аннотация. Определены источники поступления тяжелых металлов в сложные минеральные удобрения производства АО «Апатит». С помощью методов инверсионной вольтамперометрии и фотометрии экспериментально определены концентрации свинца, меди, цинка, ртути и марганца в 11 марках удобрений. Установлено отсутствие примесей кадмия во всех исследованных образцах удобрений. Расчетным путем показана безопасность введения данных удобрений в почвы сельскохозяйственного назначения с точки зрения содержания в них тяжелых металлов Pb, Cu, Zn, Hg и Mn.

Ключевые слова: тяжелые металлы, сложные минеральные удобрения, инверсионная вольтамперометрия, фотометрия, почвы сельскохозяйственного назначения.

Безопасность продуктов питания, относящихся к растениеводческой продукции, зависит от многих факторов, в том числе и от содержания в них тяжелых металлов. Одним из источников поступления последних в растения

Теоретические и прикладные аспекты развития современной науки и образования

являются агрохимические средства, вносимые в почвы для повышения урожайности. Поэтому вопросы, касающиеся источников поступления и фактического содержания тяжелых металлов в комплексных минеральных удобрениях сегодня весьма актуальны.

К тяжёлым металлам принято относить элементы периодической системы с атомной массой свыше 50 атомных единиц массы. Это ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, молибден, кадмий, олово, ртуть, свинец, висмут и др. Практически все металлы (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах и входят в состав некоторых ферментов.

Целью данного исследования являлось определение источников поступления и количественного содержания свинца, кадмия, меди, цинка, ртути и марганца в сложных минеральных удобрениях различных марок, производимых на предприятиях АО «Апатит».

По данным работы [4] в минеральных удобрениях уровень содержания тяжелых металлов определяется качеством исходного сырья и технологией его переработки. В азотных и калийных удобрениях наибольшие количества примеси отмечены для Mn, Cr, Ni, Zn, Ti – до 100-400 мг/кг, а также для В – до 50-60 мг/кг. Наиболее обогащенными по элементам-примесям являются фосфорные удобрения, содержащие до 30 мг/кг мышьяка, около 5-10 мг/кг кадмия, до 50 мг/кг свинца и никеля, от 150 до 1000 мг/кг цинка и марганца.

По данным, представленным в обзоре [8] в фосфатном сырье и фосфорсодержащих удобрениях рекомендуется (с эколого-гигиенической точки зрения) контролировать содержание 16 элементов: F, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sr, V, Cr, Pb, Hg, Co, Cd, U, Th, Y. Следует также учесть, что в цепи обогащения апатитовых и фосфоритовых руд значительная часть из перечисленных химических элементов переходит из руд в концентраты часто в более высоких содержаниях.

Теоретические и прикладные аспекты развития современной науки и образования

В качестве сырья для производства фосфорсодержащих удобрений на предприятиях АО «Апатит» используют апатитовый концентрат, производимый на горно-обогатительном комплексе Кировского филиала АО «Апатит», который основан на базе месторождений апатит-нефелиновых руд Хибинского массива. Таким образом, основным источником поступления тяжёлых металлов в комплексные минеральные удобрения, выпускаемые под товарным знаком «ФосАгро» является фосфатное сырьё.

Анализу на содержание Pb, Cd, Cu, Zn, Hg и Mn были подвергнуты комплексные минеральные удобрения марок NPK(S) 4-12-32(5), NPK(S) 1-20-20(5), NPK(S) 5-15-30(5), NPK(S) 10-15-15(10) производства «Метакхим» (филиал АО «Апатит» в г. Волхов) и марок NPK 15-15-15, NP 18-46 черный, NP 18-46 белый, NPK 8-20-30, NPK(S)18-46, NP(S) 20-20 (14), NPK 13-19-19 производства АО «Апатит» (г. Череповец). Из средних проб удобрений подготовили аналитические пробы согласно ГОСТ 21560.0-82 [1]. Для определения влажности использовали методику ГОСТ 20851.4-75 с изменениями 1,2,3 [2].

Определение содержания цинка, свинца, кадмия и меди осуществляли методом инверсионной вольтамперометрии, который основан на электрохимическом концентрировании определяемых компонентов на рабочем электроде в виде амальгамы при потенциале предельного диффузионного тока ($-1,4$ В) с последующей регистрацией величин максимальных анодных токов электрорастворения накопленных элементов [5]. Регистрацию проводили на приборе «Анализатор вольтамперометрический АВС-1.1» при использовании режима переменноточковой вольтамперометрии с квадратно-волновой модуляцией в диапазоне потенциалов от $-1,4$ до $+0,1$ В. Высоты пиков на вольтамперограмме пропорциональны массовой концентрации металлов в растворе. Перевод пробы

Теоретические и прикладные аспекты развития современной науки и образования

удобрения в раствор проводили путем её кислотного разложения по методике, описанной в ГОСТ 20851.2-75 [3].

Определение содержания ионов Hg^{2+} выполняли методом инверсионной вольтамперометрии путем электрохимического выделения ртути на рабочем электроде при потенциале диффузионного тока $-0,2\text{В}$ с последующей регистрацией величин максимальных анодных токов электрорастворения ртути [6]. Регистрацию величин вели в режиме переменноточковой вольтамперометрии с квадратноволновой модуляцией в диапазоне потенциалов от $+0,4$ до $+0,9\text{ В}$. Высота пика при потенциале $+0,66\text{ В}$ пропорциональна концентрации ионов ртути в растворе в интервале концентраций $0,1 \div 25\text{ мкг/дм}^3$. Значения потенциалов задавали относительно используемого хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М4 с погрешностью $\pm 0,02\text{В}$ в фоновом растворе, содержащем $0,1\text{ моль/дм}^3\text{ HClO}_4$ и $2,5 \cdot 10^{-3}\text{ моль/ дм}^3\text{ HCl}$.

Содержание марганца определяли фотометрическим методом с формальдоксимом. Метод основан на взаимодействии Mn в любой возможной степени окисления с формальдоксимом в щелочной среде ($\text{pH}=10-13$) с образованием комплекса, который быстро приобретает красно-коричневый цвет вследствие окисления кислородом воздуха [7]. Оптическую плотность образующегося комплекса измеряли на спектрофотометре СФ-5300 при длине волны $\lambda = 455\text{ нм}$.

Результаты определения содержания свинца, кадмия, меди, цинка, ртути и марганца в удобрениях, производимых на предприятиях АО «Апатит» представлены в таблице.

**Теоретические и прикладные аспекты развития
современной науки и образования**

Таблица

**Результаты экспериментов по определению содержания
тяжелых металлов в удобрениях АО «Апатит»**

Марка удобрения	Концентрация металла, мг/кг удобрения					
	Pb	Cd ×102	Cu	Zn	Hg×102	Mn
NPK(S) 4-12-32(5)	4,8	0,00	34,0	7,0	0,00	58
NPK(S) 1-20-20 (5)	10,8	0,00	32,4	20,6	0,62	55
NPK(S) 5-15-30(5)	33,0	0,00	23,9	4,17	0,51	49
NPK(S) 10-15-15(10)	4,1	0,00	30,1	12,7	2,10	55
NPK 15-15-15	32,2	0,00	280,0	0,0	0,00	96
NP 18-46 черный	8,8	0,00	23,3	34,3	3,30	280
NP 18-46 белый	7,1	0,00	2,0	12,6	3,00	270
NPK 8-20-30	0,5	0,00	3,5	3,2	1,10	180
NPK(S)18-46	55,3	0,00	12,7	0,0	0,00	330
NP(S) 20-20 (14)	10,0	0,00	9,0	6,2	0,00	94
NPK 13-19-19	60,9	0,00	4,3	16,4	0,00	104

Результаты экспериментов, представленные в таблице, указывают на отсутствие примесей кадмия во всех образцах удобрений.

Содержание примеси свинца в зависимости от марки изменяется в широких пределах от минимального значения 0,5 мг/кг в NPK 8-20-30 до максимального 61 мг/кг в NPK 13-19-19. Однако расчеты показали, что при внесении таких удобрений в почвы сельскохозяйственного назначения даже в максимально допустимых дозах (1000 кг/га почвы) содержание примеси Pb не превысит 0,02 мг/кг почвы при ПДК (ОДК) равном 32 мг/кг.

Теоретические и прикладные аспекты развития современной науки и образования

Концентрация примеси меди в исследованных образцах удобрений изменяется в пределах от 3,5 мг/кг в удобрении марки NPK 8-20-30 до 280 мг/кг в удобрении марки NPK 15-15-15. Расчетное значение содержания Cu в почве при внесении NPK 15-15-15 в максимально допустимой дозе составило менее 0,1 мг/кг при ПДК (ОДК) равном 33 мг/кг.

Наибольшее содержание примеси цинка было зафиксировано в удобрении марки NP 18-46 черный (34,3 мг/кг удобрения). Максимальная доза данного удобрения будет вносить около 0,01 мг Zn на 1 кг почвы при ПДК (ОДК) равном 55 мг/кг.

В шести из одиннадцати исследованных образцах удобрений была обнаружена ртуть. Её максимальное содержание равно $3,3 \cdot 10^{-2}$ мг/кг удобрения марки NP 18-46 черный, что при пересчете на 1 кг почвы составило $1,1 \cdot 10^{-2}$ мг при ПДК (ОДК) 2,1 мг/кг.

Примесь марганца была обнаружена во всех образцах, максимальное содержание зафиксировано в удобрении марки NPK(S)18-46 (330 мг/кг удобрения). Расчетное содержание Mn в почве при внесении NPK(S) 18-46 в максимально допустимой дозе составит 0,11 мг/кг почвы при ПДК (ОДК) равном 1500 мг/кг.

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

- источником поступления тяжёлых металлов в комплексные минеральные удобрения является фосфатное сырьё (апатитовый концентрат);
- все исследованные образцы удобрений АО «Апатит» не содержат примесей кадмия;
- установлены концентрации тяжёлых металлов Pb, Cu, Zn, Mn и Hg в комплексных минеральных удобрениях АО «Апатит» одиннадцати марок. Расчетным путем показано, что внесение данных удобрений в почвы сельскохозяйственных назначений в максимально допустимых дозах является

Теоретические и прикладные аспекты развития современной науки и образования

безопасным, так как их концентрация в почве после внесения значительно ниже предельно допустимых значений.

Список литературы

1. ГОСТ 21560.0-82. Удобрения минеральные. Методы отбора и подготовки проб. / Межгосударственный стандарт. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.
2. ГОСТ 20851.4-75 с изменениями 1,2,3. Удобрения минеральные. Методы определения воды. / Межгосударственный стандарт. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2000.
3. ГОСТ 20851.2-75 Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294832/4294832708.pdf> (дата обращения 14.03.2022).
4. Карпова Е.А. Длительное применение удобрений и тяжелые металлы в агроэкосистемах // Проблемы агрохимии и экологии. – 2008. – № 2. – С. 19-22.
5. Методика 11-03-МВИ. Методика выполнения измерений массовой доли меди, свинца, кадмия, цинка и никеля в пробах почв и донных отложений на полярографе с электрохимическим датчиком «Модуль ЕМ-04». – Санкт-Петербург: НТФ «Вольта», 2003.
6. Методика ПНД Ф 14.1:2:4.150-99. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов ртути в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод на полярографе с электрохимическим датчиком «Модуль ЕМ-04». – Санкт-Петербург: НТФ «Вольта», 1999.
7. Методика ПНД Ф 14.1:2.103-97. Методика выполнения измерений содержаний марганца в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с формальдоксимом. – М., 1997.
8. Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки сельскохозяйственных районов // Экологическая экспертиза. – 2004. – № 4. – С. 67-90.