

ЕКОТОКСИКОЛОГІЧНА РЕГЛАМЕНТАЦІЯ ФОСФОРИТІВ РОДОВИЩ УКРАЇНИ ЗА ВМІСТОМ МИШ'ЯКУ

Макаренко Н.А., доктор сільськогосподарських наук

Бондарь В.І., кандидат сільськогосподарських наук

Досліджено фосфорити родовищ України за вмістом рухомих та валових форм миш'яку. Для прогнозу ризику забруднення ґрунту миш'яком при застосуванні фосфоритів як добрив було проведено розрахунки допустимого вмісту миш'яку у фосфоритах.

***Ключові слова:** Фосфорити, екотоксикологічна оцінка, забруднення ґрунту, валові, рухомі форми миш'яку*

За даними геологічних пошукових розвідок поклади фосфоритної сировини знаходяться на території 13 областей України, загальна кількість родовищ фосфоритів становить понад 360, у тому числі виявлено і різною мірою вивчено вісім великих родовищ із запасами 100-120 млн. т P_2O_5 . Перевагою є низька потенційна вартість фосфорних добрив з місцевої сировини, що пов'язано з особливостями розробки родовищ та технологічними схемами переробки фосфоритів, з яких можна отримувати фосфоритове борошно та концентровані фосфоритові добрива [1,3,4,6,7].

Фосфорні добрива, як показано багатьма дослідженнями [1,2,4], мають високий вміст домішок, серед яких першочерговому контролю повинні підлягати речовини 1 класу небезпеки. До таких речовин належить миш'як, сполуки якого можуть негативно впливати на екологічний стан довкілля, а також здоров'я людини.

Матеріали і методи дослідження. Для встановлення ступеня ризику забруднення агроєкосистеми миш'яком внаслідок застосування фосфорних добрив оцінці підлягали фосфорити та продукти їх переробки таких родовищ України: Ново-Амросіївського (вміст P_2O_5 - 25 % та 16 %); Південно-

Осиківського (вміст P_2O_5 - 28 %); Волинського (вміст P_2O_5 - 7,9 %); Здолбунівського (вміст P_2O_5 - 12,6 %); Ратнівського (вміст P_2O_5 - 28 % та 19 %); Маневичсько-Клеванської фосфоритоносної площадки (МКП) (вміст P_2O_5 - 25 %).

Визначення вмісту миш'яку у фосфоритах здійснювали фотоколориметричним методом [ТУ У6-14005076.041-2000], який характеризується високою чутливістю, точністю і відтворюваністю результатів. Суть методу полягає в утворенні миш'якомолібденової сині після попереднього вилучення миш'яку у вигляді Арсену та подальшому окисленні його розчином йоду і вимірюванні оптичної густини цього комплексу відносно розчину порівняння при довжині хвилі $\lambda = 750$ нм. Екстрагування валових форм миш'яку проводили за допомогою концентрованої HCl, рухомих форм – 1NHCl. Достовірність та надійність результатів досліджень підтверджували дисперсійним та регресійним аналізами.

Визначення допустимих рівнів впливу миш'яку на ґрунт у разі застосування фосфоритів, а також встановлення допустимих концентрацій миш'яку у фосфоритах здійснювали відповідно до ДСТУ 4944:2008 Агрохімікати. Встановлення допустимих концентрацій шкідливих речовин [2].

Результати дослідження та їх аналіз. Установлено, що вміст валового миш'яку в фосфоритах України коливався від 10,2 до 28,7 мг/кг. Високий його вміст відзначали у фосфоритах родовищ Південно-Осиківського, Ново-Амвросіївського, Ратнівського, де він становив відповідно 28,7 мг/кг, 26,9 і 26,7 мг/кг; дещо нижчий - Ново-Амвросіївського глауконітового концентрату, Здолбунівського фосфоритового концентрату і Волинського жовнового фосфориту - відповідно 12,6 мг/кг, 12,7 і 10,2 мг/кг (табл. 1).

1. Валовий вміст миш'яку в фосфоритах родовищ України

Назва фосфориту	Вміст	
	P ₂ O ₅ , % *	As, мг/кг
Ново-Амвросіївський фосфоритовий концентрат	25	26,90±1,27
Ново-Амвросіївський глауконітовий концентрат	16	12,60±1,27
Південно-Осиківський фосфоритовий концентрат	28	28,70±1,27
Здолбунівський фосфоритовий концентрат	13	12,70±0,32
Волинський жовновий фосфорит	8	10,20±0,64
Ратнівський фосфоритовий концентрат	19	20,60±0,64
Ратнівський фосфоритовий концентрат	28	26,70±1,27
Маневичсько-Клеванська фосфоритоносна площадка	25	17,10±0,19

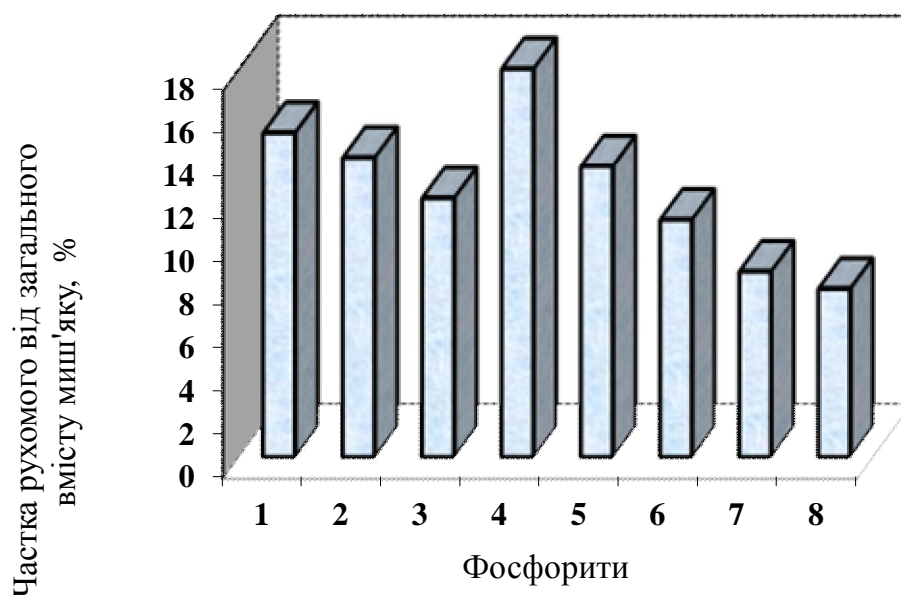
* - За даними геолого-розвідувальних організацій

Дослідженнями встановлено, що вміст рухомих форм миш'яку у фосфоритах коливався від 1,73 до 4,05 мг/кг. Підвищеним вмістом цього елемента характеризувались Ново-Амвросіївський, Південно-Осиківський, Ратнівський фосфоритові концентрати України, де він становив відповідно 4,05 мг/кг, 3,42 і 2,85 мг/кг, невисоким - Волинський жовновий фосфорит - 1,73 мг/кг, Ново-Амвросіївський глауконітовий концентрат – 1,75 мг/кг і Ратнівський фосфоритовий концентрат – 1,78 мг/кг (табл. 2).

2. Вміст рухомого миш'яку в фосфоритах родовищ України

Назва фосфориту	Вміст		
	P ₂ O ₅ ,%	As, мг/кг	As, % від валового вмісту у фосфоритах
Ново-Амвросіївський фосфоритовий концентрат	25	4,05±0,64	15,1
Ново-Амвросіївський глауконітовий концентрат	16	1,75±0,64	13,9
Південно-Осиківський фосфоритовий концентрат	28	3,42±0,95	12,0
Здолбунівський фосфоритовий концентрат	13	2,28±0,32	18,0
Волинський жовновий фосфорит	8	1,73±0,32	7,8
Ратнівський фосфоритовий концентрат	19	1,78±0,95	8,6
Ратнівський фосфоритовий концентрат	28	2,85±1,27	11,0
Маневичсько-Клеванська фосфоритоносна площадка	25	2,30±0,64	13,5

Частка рухомих форм миш'яку від валових у фосфоритах України становила від 7,8 до 18,0 % (рисунок).



Південно-східний регіон видобування

1. Ново-Амвросіївський фосфоритовий концентрат

2. Ново-Амвросіївський глауконітовий концентрат

3. Південно-Осиківський фосфоритовий концентрат

Північно-західний регіон видобування

4. Здолбунівський фосфоритовий концентрат

5. Волинський жовновий фосфорит

6. Ратнівський фосфоритовий концентрат

7. Ратнівський фосфоритовий концентрат

8. Маневичсько-Клеванська фосфоритонасна площадка

Рис. Частка рухомого миш'яку від валового вмісту у фосфоритах родовищ України

Прогноз ризику забруднення ґрунту миш'яком базується на методичних розробках [1,4,5] і здійснюється за показником, який дає можливість визначити час досягнення його критичної концентрації в орному шарі ґрунту (T_k , роки). Він розраховується як відношення можливого додаткового надходження миш'яку у ґрунт з фосфоритом (A) до фактичного (G):

$$T_k = A/G \text{ (роки)}$$

Можливе надходження миш'яку з фосфоритами у ґрунт (A, мг/кг) обчислюється за формулою:

$$A = (ГДК - F) \cdot 3\,000\,000 \cdot k_t,$$

де ГДК – гранично допустима концентрація миш'яку у ґрунті, яка становить 2 мг/кг; F – фонові концентрація миш'яку у ґрунті - 1,2 мг/кг (для дерново-підзолистого ґрунту); 3 000 000 – маса орного шару ґрунту, кг/га; k_t - коефіцієнт стійкості ґрунту проти забруднення миш'яком - для дерново-підзолистого ґрунту 0,3.

Фактичне надходження миш'яку з фосфоритами у ґрунт (G, мг/кг) обчислюється за формулою:

$$G = d g_2 100 / g_1,$$

де d – доза застосування фосфориту – 90 кг/га за д.р.; g_2 – концентрація миш'яку у фосфориті, мг/кг (табл. 1); 100 – перерахунок на фізичну масу фосфориту,%; g_1 – концентрація діючої речовини в агрохімікаті,%.

Для встановлення ризику забруднення ґрунту миш'яком при застосуванні фосфоритів керувалися такою градацією небезпеки [1,4,5]:

<i>Рівень небезпеки</i>	<i>T_k, роки</i>
Високо небезпечний	< 10
Небезпечний	10-30
Помірно небезпечний	31-100
Мало небезпечний	> 100

Розрахунки показали, що безпечний рівень надходження миш'яку в орний шар ґрунту (A) не повинен перевищувати $720 \cdot 10^3$ мг/кг, подальше збільшення цієї кількості може призвести до небажаних наслідків, у т.ч. перевищення ГДК, і бути небезпечним з екологічної точки зору.

Розрахунок ризику забруднення ґрунту миш'яком при застосуванні фосфоритів у нормі 90 кг/га за д.р. дозволив встановити, що в більшості випадків час досягнення небезпечної концентрації перевищує 60 років, що свідчить про потенційну екотоксикологічну безпечність фосфоритів з родовищ України (табл. 3).

3. Ризик забруднення ґрунту миш'яком при застосуванні фосфоритів родовищ України

Назва фосфориту	Фактичне надходження миш'яку з фосфоритами у ґрунт (G, мг/кг)	Час досягнення критичної концентрації, T _к (роки)	Рівень небезпеки
Ново-Амвросіївський фосфоритовий концентрат	9684	74	Помірно небезпечний
Ново-Амвросіївський глауконітовий концентрат	7088	102	Мало небезпечний
Південно-Осиківський фосфоритовий концентрат	9225	78	Помірно небезпечний
Здолбунівський фосфоритовий концентрат	9071	79	Помірно небезпечний
Волинський жовновий фосфорит	11620	62	Помірно небезпечний
Ратнівський фосфоритовий концентрат	9758	74	Помірно небезпечний
Ратнівський фосфоритовий концентрат	8582	84	Помірно небезпечний
Маневичсько-Клеванська фосфоритонасна площадка	6156	117	Мало небезпечний

Прогноз ризику забруднення ґрунту миш'яком при застосуванні фосфоритів як добрив показав, що найменш небезпечними виявились Ново-Амвросіївський глауконітовий концентрат, фосфорити Маневичсько-Клеванської фосфоритонасної площадки, Ратнівський фосфоритовий концентрат.

Проте хімічні властивості миш'яку, які визначають особливості його поведінки у природному середовищі і зумовлюють високий ступінь екотоксикологічної небезпеки роблять обов'язковим контроль за цим елементом. При впровадженні у сільськогосподарське виробництво нових видів мінеральних добрив рекомендується проводити їх регламентацію за вмістом цього елемента. Допустимий вміст миш'яку у добривах необхідно визначати з урахуванням норми застосування добрива, гранично допустимої та фонові концентрації миш'яку у ґрунті та стійкості ґрунту проти забруднення цим елементом.

Список літератури:

1. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів / [В.П. Патики, Н.А. Макаренко, Л.І. Моклячук та ін.] – К.: Основа, 2005. – 300с.
2. ДСТУ 4944:2008 Агрохімікати. Встановлення допустимих концентрацій шкідливих речовин / Н.А. Макаренко, В.І. Бондарь, В.В. Макаренко, та ін. – К.: Держспоживстандарт України, 2008 – 15с.
3. Єфремов М.В. Нетрадиційні види гірничо-хімічної сировини для сільського господарства / М.В. Єфремов // Використання нетрадиційних сировинних ресурсів у сільському господарстві. - Луцьк: Надстир'я, 1997 - С. 20-22– 16с.
4. Макаренко Н.А. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив за впливом на ґрунтову систему: дис. ... доктора с.-г. наук: 03.00.16. / Макаренко Наталія Анатоліївна – К., 2002.- 377с.
5. Методичні рекомендації з встановлення допустимих концентрацій шкідливих речовин в агрохімікатах / за ред. д.с.-г.н. Н.А. Макаренко. – К.: Логос, 2007 – 16с.
6. Використання фосфоритів родовищ України на чорноземних ґрунтах / [Носко Б.С., Христенко А.О., Максимова В.П., Копоть Н.П.] // Вісник аграрної науки. –2001. – №1. –С. 34-36.
7. Чумаченко И.Н. Агрохимическая и экологическая оценка фосфатного сырья / И.Н. Чумаченко // Химизация сельского хозяйства. – 1991. - №11.- С. 17-89.

ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ РЕГЛАМЕНТАЦИЯ ФОСФОРИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УКРАИНЫ ПО СОДЕРЖАНИЮ МЫШЬЯКА

Макаренко Н.А., Бондарь В.И.

Исследованы фосфориты месторождений Украины по содержанию подвижных и валовых форм мышьяка. С целью прогноза риска загрязнения почвы мышьяком при применении фосфоритов как удобрений были проведены расчеты допустимого содержания мышьяка в фосфоритах.

Ключевые слова: *Фосфориты, экотоксикологическая оценка, загрязнение почвы, валовые, подвижные формы мышьяка*

ECOTOXICOLOGICAL REGLEMENTATION OF PHOSPHORITES FROM UKRAINIAN DEPOSITS ACCORDING TO ARSENIC CONTENTS

Makarenko N.A., Bondar V.I.,

The phosphorites from Ukrainian deposits according to the contents of movable and gross arsenic forms were studied. With the purpose to forecast the risk of ground pollution by arsenic at using of phosphorites as fertilizers the calculation of accessible contents of arsenic in the phosphorites was made.

Key words: *Phosphorites, ecotoxicologic estimation, ground pollution, gross and movable arsenic forms*