

УДК 615.916.631.812+632.155+613.632

ПРОБЛЕМА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ І ВИКОРИСТАННІ ФОСФОРОВІСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ (НА ПРИКЛАДІ КАДМІЮ, СВИНЦЮ, АРСЕНУ)

Яструб Т. О.¹, Кірсенко В. В.¹, Вакал С. В.², Коршун М. М.³¹ДУ «Інститут медицини праці НАМН України», м. Київ²ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів»³ДП «Комітет з питань гігієнічного регламентування Державної санітарно-епідеміологічної служби України», м. Київ

Мета дослідження. За результатами експертизи технологічних регламентів переробки закордонних фосфоритів оцінити фактори, що визначають вміст токсичних домішок (на прикладі Cd, Pb та As) у фосфоровмісних добривах, та розрахункові концентрації цих сполук, привнесених у ґрунт з добривами, у порівнянні з їхніми гранично допустимими концентраціями та кларками.

Методи дослідження. Санітарно-епідеміологічна експертиза нормативно-технічної документації на закордонні фосфорити; гігієнічні методи оцінювання розрахункових концентрацій токсичних елементів, привнесених у ґрунт з фосфоровмісними добривами.

Результати. Результати розподілу вмісту токсичних домішок (на прикладі Cd, Pb, As) між екстракційною фосфорною кислотою (джерелом P₂O₅ для фосфорних добрив) та фосфогіпсом (відходом виробництва) на стадіях технологічного процесу дозволили рекомендувати внесення змін до ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Фосфорити закордонні» щодо їхніх допустимих рівнів у сировині (вхідний контроль), які гарантують забезпечення гігієнічних вимог використання фосфоровмісних добрив при дотриманні регламентів зазначеної вище технології їх виробництва та рекомендованих норм внесення.

Висновки. Рекомендовані зміни до ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Фосфорити закордонні» з подальшим вивченням якості рослинницької продукції, отриманої з використанням фосфоровмісних добрив.

Ключові слова: фосфорити, технологічний регламент переробки, допустимі рівні Cd, Pb, As, фосфоровмісні мінеральні добрива

Вступ

Внесення в ґрунт макроелементних (NPK) і мікроелементних (B, Mo, Mn, Cu, Zn, Co, Fe та ін.) добрив є невід'ємною й нагальною потребою ефективного сільськогосподарського землеробства задля компенсації втрати цих поживних речовин із врожаєм, запобігання ерозії та відтворення родючості ґрунтів. Поряд з азотними та калійними добривами фосфоровмісні складають основну масу добрив, яку виготовляє світова промисловість.

В Україні виробниками фосфоровмісних мінеральних добрив є ПАТ «Сумхімпром», ПрАТ «Кримський Титан», ПрАТ «Дніпровський завод мінеральних добрив». Традиційними марками для цих підприємств є амофос, діамонійфосфат, суперфосфат амонізований, фосфат амонію, комплексні мінеральні добрива NPK [1].

Промисловою сировиною для їхнього виробництва є апатити (фосфати магматичного походження) та фосфорити (фосфати осадового походження). В останні роки фосфоритна сировина займає чільне місце серед так званих агрономічних копалин, оскільки родовища апатитів, які використовували українські підприємства за часів СРСР, практично недоступні в силу різних причин.

Фосфорити (мікрозернисті, зернисті, жовнові, черепашкові) складаються з комплексу мінералів, найважливішими з яких є група кристалічних і аморфних мінералів фосфатів кальцію. Родовища фосфатної сировини розташовані дуже нерівномірно на земній поверхні. В Україні родовища зернистих фосфоритів залягають у Волинській, Рівненській, Тернопільській областях, запаси жовнових фосфоритів – у Донецькій,

Луганській, Сумській областях. Є також родовища апатит-ільменітових руд (Федорівське, Носачівське, Кропивнянське), продукти збагачення яких за своїми якісними характеристиками не поступаються Кіровському апатитовому концентрату [2]. Однак українські фосфатні руди характеризуються низьким вмістом P_2O_5 – 4–10 %, а перспектива їхньої переробки у високоякісну сировину є економічно виправданою при збагаченні як мінімум до 24–26 % P_2O_5 [3, 4]. Тому вітчизняна промисловість створила сучасні технологічні лінії, що дозволяють виробляти високоякісні фосфоровмісні добрива з альтернативної сировини – закордонних фосфоритів, уміст фосфору в яких (у перерахунку на P_2O_5) може сягати 29–31 %.

Величезні запаси фосфоритів осадового походження (близько 80 % світових запасів) сконцентровані в Аравійсько-Африканському регіоні (Марокканський, Алжиро-Туніський, Єгипетський, Сенегальський, Близькосхідний, Західно-Сахарський та ін. басейни), США, Росії, Китаї. Характерною рисою фосфатної сировини даних родовищ є більш високий, порівняно з апатитами, уміст домішок, зокрема, важких металів (кадмію, свинцю, міді, ртуті тощо), токсичних елементів (арсену, фтору) та радіонуклідів.

Треба відмітити, що вміст у фосфоритах вищезазначених елементів та природних радіонуклідів коливається в досить широкому діапазоні залежно від родовища. Так, найсприятливішими з екологічної точки зору є фосфорити України природного походження (Волинські зернисті фосфорити) та збагачені (Осиківський і Ново-Амвросієвський концентрати). Родовища Сенегалу характеризуються високим вмістом кадмію (68–116 мг/кг) [5]. Уміст свинцю в російських фосфоритах може сягати 60 мг/кг, африканські фосфорити відзначаються нижчим його вмістом – 8–12 мг/кг.

Зазначені вище домішки відносяться до небезпечних речовин, часто з вираженою органотропністю та віддаленими наслідками дії: канцерогенні та тератогенні ефекти, генотоксичність, токсичний вплив на репродуктивну функцію та розвиток і стан плода (ембріотоксичність). Небезпека здоров'ю також пов'язана зі здатністю важких металів проявляти біокумулятивні властивості, накопичуючись у різних органах та тканинах організму.

Одним із аспектів проблеми важких металів як глобальних забруднювачів є надходження токсичних елементів із фосфоровмісних мінеральних добрив, які виготовлені із фосфоритної сировини, у ґрунт і міграція їх в харчових ланцюгах.

У зв'язку з цим виникла потреба в контролі вмісту домішок у фосфоритній сировині для виробництва добрив і, у першу чергу, тих речовин, які є більш небезпечними для людини та навколишнього середовища, зокрема, кадмію (Cd), свинцю (Pb), арсену (As).

В Україні контроль якості фосфоритної сировини, що використовується у виробництві фосфоровмісних мінеральних добрив, здійснюється згідно з технічними умовами ТУ У 24.1-14005076.065-2003 «Фосфорити закордонні» та змінами № 1 та № 2 до даних ТУ. Згідно з вимогами нормативного документа вміст домішок сполук Cd, Pb та As у фосфоритах не повинен перевищувати 18, 15 та 12 мг/кг фосфоритної сировини відповідно.

Щодо обґрунтування вмісту важких металів у мінеральних фосфоровмісних добривах, то слід зазначити, що в країнах світу триває пошук оптимальних рішень з метою гармонізації підходів щодо нормування. Так, у директиві Європейської асоціації виробників мінеральних добрив (EFMA) уведені обмеження на вміст Cd у фосфорних добривах (у перерахунку на P_2O_5) з тенденцією до зниження кожних 5 років: 150 мг/кг – 1996 р., 100 мг/кг – 2001 р., 60 мг/кг – 2006 р., 40 мг/кг – 2010 р., 20 мг/кг – 2015 р. (рисунк).

Стандарти вмісту інших токсичних елементів у добривах також неоднакові (табл. 1).

Розробка положень для обґрунтування допустимого вмісту токсичних елементів у ґрунті базується на різних засадах. Так, у Північній Америці для цього використовують різні підходи: адаптацію стандартів мінеральних добрив до стандартів

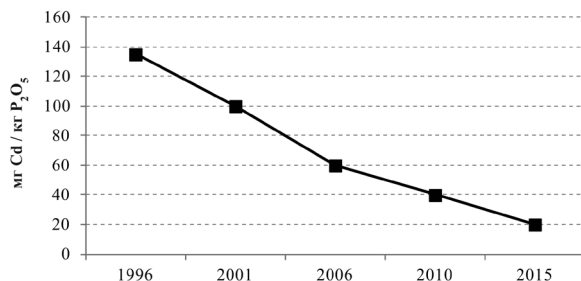


Рисунок. Допустимий вміст Cd у фосфорних добривах країн ЄС [6]

Таблиця 1

Стандарти вмісту токсичних елементів у добривах різних країн [7]

Країна	Уміст токсичного елемента, мг / кг добрива			
	As	Cd	Pb	Hg
Китай	50	8	100	5
Канада	75	20	500	5
Японія	50	8	100	5

твердих відходів у стічних водах (Агентство з охорони навколишнього середовища США, US EPA); оцінювання ризику впливу важких металів на здоров'я людини та навколишнє природне середовище за показниками вмісту токсичних елементів у рослинах (Association of American Plant Food Control Officials / Асоціація американських службовців з контролю продуктів харчування); за кумулятивним навантаженням ґрунту важкими металами (Canadian Food Inspection Agency / Канадське агентство продовольчої інспекції) та ін. Основним принципом є збереження певного балансу між фоновим вмістом (кларком) і привнесеним у ґрунт токсикантом із урахуванням подальшої долі елемента (надходження в рослини, міграція в суміжні середовища, процеси адсорбції-десорбції тощо).

Таким чином, сьогодні все ще не існує загального підходу до обґрунтованого визначення допустимих рівнів важких металів у добривах, які б гарантували довгострокове безпечне землекористування. Розробка методичних засад і моделей для цього є актуальним завданням у всьому світі.

Економічна доцільність виробництва фосфоровмісних мінеральних добрив вимагає максимального вилучення із сировини фосфору, що невідворотно пов'язано з потраплянням у добрива небажаних домішок. Виходячи із розуміння небезпеки важких металів на здоров'я людини та навколишнє природне середовище, завдання токсикологів і гігієністів полягає у визначенні максимально можливого вмісту важких металів у фосфоритній сировині за умови додержання обґрунтовано безпечних їх рівнів у фосфоровмісних добривах.

Мета дослідження — провести експертизу технологічних регламентів переробки закордонних фосфоритів з оцінюванням факторів, що визначають уміст токсичних домішок (наприкладі Cd, Pb та As) у фосфоровмісних добривах, та розрахункових концентрацій цих токсичних елементів, привнесених у ґрунт з добривами, порівняно з їх гранично допустимими концентраціями та кларками.

Матеріали та методи дослідження

Підґрунтям для проведення досліджень було звернення ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів» (ДП «СДНДІ МІНДІП») у зв'язку з економічною необхідністю ввезення на територію України закордонних фосфоритів з підвищеним вмістом Cd, Pb та As для їх подальшої переробки на вітчизняних підприємствах у фосфоровмісні добрива.

Об'єкт досліджень — рівні вмісту Cd, Pb та As як природних компонентів фосфоритів та домішок у фосфоровмісних мінеральних добривах, виготовлених із цієї фосфатної сировини, та їх оцінка з точки зору безпечності для людини та навколишнього природного середовища.

Відповідно до поставленої мети вирішувались наступні завдання:

- за даними вхідного контролю оцінити вміст токсичних елементів у закордонних фосфоритах на відповідність нормативному документу — технічним умовам ТУ У 24.1-14005076.065-2003 «Фосфорити закордонні»;
- встановити особливості технології розподілу важких металів між екстракційною фосфорною кислотою (ЕФК) — джерелом P_2O_5 для фосфорних добрив, та фосфогіпсом (сульфатом кальцію) — відходом виробництва на стадіях технологічного процесу виробництва мінеральних добрив з верхнекамських фосфоритів (на прикладі фосфату амонію ТУ У 6-14005076.055-2000);
- провести порівняльну характеристику розрахункових концентрацій токсичних елементів, привнесених у ґрунт з мінеральними добривами, з їх гранично допустимими концентраціями (ГДК) та кларками;
- обґрунтувати можливі межі підвищення масової частки Cd, Pb та As у закордонних фосфоритах за умови обґрунтовано безпечних їх рівнів у фосфоровмісних добривах, які б забезпечили довгострокове та ефективне землеробство, безпечне для здоров'я людини та навколишнього природного середовища.

Результати дослідження та їх обговорення

Узагальнені дані щодо результатів аналізу вмісту загальних фосфатів у перерахунку на P_2O_5 та домішок сполук As, Pb, Cd у сирійських та алжирських фосфоритах, які були завезені на територію України та постачалися на хімічні підприємства для переробки на мінеральні добрива, свідчать про відповідність контрольованих показників вимогам технічних умов ТУ У 24.1-14005076-065-2003 та контрактів на постачання. Виняток складає Cd, вміст якого в алжирських фосфоритах перевищував норму в середньому на 46 %.

За даними вхідного контролю фосфоритів африканського походження (дані ДП «СДНДІ МІНДІП») було встановлено, що вміст загальних фосфатів (P_2O_5) у сировині становив 28–30 %, у той час як вміст Cd коливався в межах 4–19 мг/кг. Використовуючи таку сировину для виробництва фосфату амонію (ТУ У 6-14005076.055-2000) з найвищим вмістом фосфору — марка А (моноамонійфосфат) з масовою часткою фосфатів у перерахунку на P_2O_5 не менше 52 %, — теоретично стикаємося із ситуацією перевищення норми вмісту Cd у добриві. Так, наприклад, за умов використання сировини, що містить 25 % P_2O_5 і 18 мг Cd/кг, можна одержати фосфат амонію із домішкою Cd на рівні 37,44 мг/кг проти 31 мг/кг за вимогами нормативного документа (ТУ У 6-14005076.055-2000).

У технологічному регламенті переробки фосфатної сировини на мінеральні добрива можуть бути використані дві основні технологічні схеми: при безпосередньому залученні фосфоритів у виробництво мінеральних добрив, коли всі (або майже всі) домішки гігієнічно значущих елементів сировини переходять до складу кінцевого продукту, та отримання із фосфоритів екстракційної фосфорної кислоти (ЕФК) як напівпродукту, яка потім використовується у виробництві мінеральних добрив. У цих схемах вміст домішок між сировиною та кінцевим продуктом (добривом) перерозподіляється по різному. Так, наприклад партії Туніського фосфориту з підвищеним вмістом Cd ($29,59 \pm 4,68$ мг/кг) було встановлено практично рівномірний розподіл Cd між ЕФК та фосфогіпсом: 52 % Cd переходить у фосфогіпс (відходи виробництва) і 48 % — у кислоту як єдине джерело P_2O_5 для фосфорних добрив.

Отже, для виробництва фосфорних добрив (наприклад, фосфату амонію за ТУ У 6-14005076.055-

2000) є можливість використання сировини з більшим вмістом Cd (до 37,5 мг Cd/кг фосфоритів) без суттєвої загрози перевищення його вмісту в добриві і збереженні на рівні, встановленому вимогами нормативної документації (не більше 31 мг/кг добрива). Це дає можливість використання відносно бідних фосфоритних копалин (із меншим вмістом P_2O_5) у виробництві фосфорних добрив.

Проаналізуємо ситуацію з розподілом Pb між ЕФК та фосфогіпсом. Уміст цього елемента в фосфоритах обмежується 15 мг/кг, у фосфаті амонію — 25 мг/кг добрива (48 мг/кг P_2O_5). За умов перерозподілу P_2O_5 і домішок важких металів у процесі переробки фосфоритів (наприклад партії Туніського фосфориту) було встановлено, що основна частина сполук Pb (70 %) вилучається із фосфогіпсом і не надходить до ЕФК, а отже, і до одержуваних мінеральних добрив. Подібні результати отримані при переробці фосфоритів Верхнекамського родовища, коли на стадіях технологічного процесу отримання ЕФК більше 85 % вмісту Pb переходило у фосфогіпс. Тому стає очевидним можливість встановлення норми вмісту Pb у сировині на 70–85 % вище, що в перерахунку на добриво буде становити 28–30 мг/кг або 85–92,5 мг/кг P_2O_5 .

Проаналізуємо також можливість підвищення допустимої норми As у фосфоритах, яка за існуючими нормативними документами становить не більше 12 мг/кг, а допустимий вміст As у фосфаті амонію (ТУ У 6-14005076.055-2000) — 35 мг/кг P_2O_5 . Його перерозподіл між сировиною, фосфорною кислотою і фосфогіпсом відбувається наступним чином: 85–95 % сполук As, які містяться в фосфоритах, вилучаються із фосфорною кислотою і можуть потрапити до мінеральних добрив. Звідси можна зробити висновок, що кількість As у добриві залежить практично тільки від його вмісту у вихідній сировині і не залежить від технології її переробки. Проте і в даному випадку є можливість використання сировини із вмістом As на 15 % вищим, ніж передбачено вимогами ТУ У 24.1-14005076-065-2003.

Слід зауважити, що проведені теоретичні розрахунки з використанням фактичних даних, одержаних при спеціальних дослідженнях розподілу важких металів на стадіях технологічного процесу виробництва ЕФК і фосфоровмісного добрива, носять напівемпіричний характер. З урахуванням певної невизначеності регулювання вмісту токсичних домішок у добривах в розвинених країнах світу, за відсутності гармонізованих підходів у цьому

питанні, одержані результати можна сприймати як попередні з перспективою подальших досліджень у напрямі обґрунтування безпечності їхнього вмісту в добривах та сільськогосподарській продукції, отриманій при застосуванні цих добрив.

На наш погляд, алгоритм розрахунку допустимого вмісту Cd, Pb та As у добриві або сировині повинен складатися з визначення норми витрат агрохімікату на одиницю маси ґрунту та кількості токсиканту, яка може бути привнесена в ґрунт, виходячи із результатів вхідного контролю вмісту його в добриві.

Розрахунок фосфору (у перерахунку на P₂O₅) на одиницю маси ґрунту при різних нормах внесення фосфоровмісного добрива наведено в таблиці 2.

Аналізуючи отримані дані, слід зауважити, що найбільший вміст загальних фосфатів (у перерахунку на P₂O₅) на одиницю маси ґрунту припадає на торф і становить 45 мг/кг та 225 мг/кг при рекомендованій та максимальній нормі внесення добрива відповідно. Уміст токсикантів, що надходять у ґрунт з добривом, прямо пропорційний

кількості привнесених фосфатів. З метою аґравації умов використання мінеральних добрив подальші розрахунки проведені з використанням маси орного шару торфу, який може вмістити найбільшу кількість фосфатів, а отже, і токсикантів на одиницю маси.

Допустимий уміст Cd, Pb та As у добриві (у перерахунку на 1 кг P₂O₅) становить 59, 50 та 35 мг відповідно (згідно з вимогами технічних умов ТУ У 6-14005076.055-2000 для фосфату амонію). Тому, виходячи із норм витрати P₂O₅ на 1 кг ґрунту, визначаємо масу токсиканту, привнесеного в орний шар ґрунту при різних нормах внесення добрива (табл. 3).

Гігієнічні нормативи Cd, Pb та As у ґрунті наведено в таблиці 4.

Наприклад, мінімальна величина ГДК Cd (кислоторозчинна форма) у ґрунті складає 0,5 мг/кг; на 1 кг торфу, за приведеними вище розрахунками, вноситься максимально 225 мг P₂O₅, а з цією кількістю потрапляє у ґрунт до 0,013 мг Cd, що становить 2,6 % від мінімальної величини ГДК.

Таблиця 2

Уміст фосфору (у перерахунку на P₂O₅) на одиницю маси ґрунту при оптимальній та максимальній нормах внесення фосфоровмісного добрива

Тип ґрунту	Густина ґрунту, г/см ³	Маса 1 га орного шару ґрунту, т	Уміст P ₂ O ₅ (мг/кг) при нормах внесення добрива	
			60 кг P ₂ O ₅ /га (рекомендована)	300 кг P ₂ O ₅ /га (максимальна)
Торф	0,62	1 340	45	225
Чорнозем опідзолений	1,17	2 300	26	130
Дерново-підзолистий	1,30	2 600	23	115
Суглинки	1,80	3 600	17	85

Таблиця 3

Концентрації Cd, Pb та As, привнесені в ґрунт із добривом

Токсикант	Уміст (мг/кг) на орний шар ґрунту при нормах внесення	
	60 кг P ₂ O ₅ /га (рекомендована)	300 кг P ₂ O ₅ /га (максимальна)
Cd	0,0026	0,0130
Pb	0,0022	0,0110
As	0,0016	0,0080

Таблиця 4

Гранично допустимі концентрації (ГДК, мг/кг) Cd, Pb та As у ґрунті

Токсикант	ГДК (із врахуванням фону)	Форма сполуки	Показник, що лімітує	Посилання на джерело літератури
Cd	2,0	рухлива	загальносанітарний	[8]
	0,5–2,0*	кислото-розчинна		
As	2,0–10,0*	валовий вміст	транслокаційний	[9, 10]
Pb	6,0	рухлива	загальносанітарний	[8–10]
	32,0–130,0*	валовий вміст		

Примітка. *З корекцією для різних типів ґрунтів.

Таблиця 5

Порівняльна характеристика розрахункових концентрацій Cd, Pb і As, привнесених у ґрунт з амонієм фосфату, ГДК цих металів у ґрунті та кларків

Токсикант	ГДК*, мг/кг	Кларк, мг/кг	Частка привнесеної кількості токсиканту** відносно	
			ГДК	Кларка
Cd	0,5	0,13	0,026	0,100
Pb	6,0	16,00	0,002	0,001
As	2,0	1,70	0,004	0,005

Примітка. *З метою аерації умов використання мінеральних добрив прийняті мінімальні величини ГДК важких металів у ґрунті; **розрахунок на максимальну концентрацію (300 кг/га P_2O_5).

З точки зору потенційної небезпеки антропогенного навантаження ґрунту важкими металами Cd відіграє першочергову роль з огляду на те, що його кларк відносно легко може бути досягнуто. Так, за усередненими даними, кларк Cd у ґрунті складає 0,13 мг/кг ґрунту, As – 1,70 мг/кг ґрунту та Pb – 16,00 мг/кг ґрунту [11–14].

Порівняльну характеристику розрахункових концентрацій Cd, Pb і As, привнесених у ґрунт при різних нормах витрати добрива, з їх ГДК та кларком наведено в таблиці 5.

Існуючі в Україні нормативи вмісту токсичних домішок у добривах (на прикладі фосфату амонію з найвищим вмістом P_2O_5) різною мірою підпадають під уявлення про безпечні рівні, виходячи із загальноприйнятого критерію: безпечним вважається рівень навантаження важких металів на ґрунт, який за певний, достатньо довгий час, не перевищує кларка або встановлених ГДК.

Для свинцю та арсену цей термін практично невичерпаний навіть при максимальній нормі навантаження на ґрунт мінеральними добривами. Для кадмію цей термін значно нижчий – близько 50 років за умови використання рекомендованої норми витрати добрива і 10 років – при максимальній нормі витрат.

Таким чином, кадмій є найкритичнішим елементом, розуміючи під визначенням «критичний» – елемент, присутність якого у ґрунті вище допустимих значень може у відносно короткі терміни призвести до шкідливих наслідків екологічного та токсикологічного характеру.

Висновки

1. Сьогодні концепція обґрунтованого вмісту важких металів в мінеральних фосфорних добривах в країнах світу знаходиться на етапі пошуку оптимальних рішень і гармонізації підходів, хоча певні зближення мають місце:

основним принципом у цьому відношенні є ідея антропогенного навантаження важких металів на ґрунт, яке не призводить до суттєвих відхилень від кларків або гранично допустимих концентрацій вмісту токсикантів у ґрунті за певний час (50–100 років).

2. Проведена експертиза технологічних регламентів переробки закордонних фосфоритів з оцінюванням факторів, що визначають вміст токсичних домішок (на прикладі Cd, Pb і As) у фосфоровмісних добривах, та розрахункових концентрацій цих токсичних елементів, привнесених у ґрунт з добривами, порівняно з їхніми гранично допустимими концентраціями та кларками.
3. Використання технологічної схеми виробництва фосфоровмісних добрив з отриманням екстракційної фосфорної кислоти (напівпродукту) дає можливість суттєво зменшити надходження токсичних домішок до добрива (кінцевого продукту) за рахунок вилучення їх із фосфогіпсом (відходом виробництва).
4. Результати досліджень розподілу вмісту токсичних домішок (на прикладі кадмію, свинцю і арсену) між екстракційною фосфорною кислотою (джерелом P_2O_5 для фосфорних добрив) та фосфогіпсом (відходом виробництва) на стадіях технологічного процесу дозволили рекомендувати внесення змін до ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Фосфорити закордонні» по допустимому вмісту в сировині кадмію, свинцю та арсену (вхідний контроль), які б гарантували забезпечення гігієнічних вимог використання фосфоровмісних добрив за умови дотримання регламентів зазначеної вище технології їх виробництва, рекомендованих норм внесення та якості продукції рослинництва, вирощеної з використанням фосфоровмісних добрив.

Література

1. Вакал С. В. Современное состояние промышленности фосфорсодержащих удобрений / С. В. Вакал // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки) «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 33–36.

2. Апатитовый концентрат из руды Кропивненского титано-апатитового месторождения. Перспектива использования в отрасли минеральных удобрений / С. В. Вакал, Э. А. Карпович, А. Е. Золотарев, Я. Я. Снегур // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 4. – С. 30–34.

3. Василюк Т. Дослідження процесу взаємодії природних фосфатів з гідросульфатами лужних металів / Т. Василюк // Вісник Тернопільського Національного технічного університету. – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 237–242.

4. Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України / С. В. Вакал, І. М. Астрелін, М. О. Трофіменко, О. Є. Золотарьов. – Суми: Собор, 2005. – 80 с.

5. Заречений В. Г. Кадмій у фосфоровмісних мінеральних добривах / В. Г. Заречений, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 6. – С. 18–20.

6. Analysis of and Conclusion from Member States' Assessment of the Risks to Health and Environment from Cadmium in Fertilizers. Prepared for the European

Commission (DG Enterprise) // Environmental Resources Management. – 2001. – http://ec.ueropa.eu/enterprise/sector/chemicals/files/reports/erm_503201_eu.pdf.

7. <http://www.docstoc.com/docs/76927498/Comparison-of-Selected-fertilizer-Metal-Level-Standards-u>.

8. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие / Под ред. академика РАСХН В. Г. Минеева. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 689 с.

9. Методические указания по определению тяжелых металлов и мышьяка в почве сельхозугодий и продукции растениеводства. – М.: ЦИНАО, 1989. – 62 с.

10. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве: СанПиН 42-128-4433-87 (Утв. Минздравом СССР от 10.1987 № 4433-87).

11. Arsenic and Arsenic Compounds. Environmental Health Criteria // World Health Organization. – Geneva. – 2001. – V. 224.

12. Cadmium. Environmental Health Criteria // World Health Organization. – Geneva. – 1992. – V. 134.

13. Соколов М. С. Возможности получения экологически безопасной продукции растениеводства в условиях загрязнения атмосферы / М. С. Соколов // Агрохимия. – 1995. – № 6. – С. 107–125.

14. Lead. Environmental Health Criteria // World Health Organization. – Geneva. – 1995. – V. 165.

References

1. Vakal, S. V. 2008, Modern state in production of organophosphorus fertilizers, Collection of scientific works of Dniprodzerzhynsk State Technical University (technical sciences) «Modern problems in technology of nonorganic substances». Dniprodzerzhynsk, pp. 33–36 (in Russian).

2. Vakal, S. V., Karpovych, E. A., Zolotarev, A. E., Snegur, Y. Y. 2007, «Apatite ore concentrate of Kropivnensky titanium-apatite deposit. A perspective of using mineral fertilizers in industry», Khimichna promyslovisht Ukrainy, no. 4, pp. 30–34 (in Russian).

3. Vasylynych, T. 2011, «Studies on the process of the interaction of natural phosphates with hydrosulfates of alkali metals», Visnyk Ternopil'skogo Natsional'nogo Universytetu, Vol. 16, no. 3, pp. 237–242 (in Ukrainian).

4. Vakal, S.V., Astrelin, I. M., Trofimenko, M. O., Zolotaryov, O. E. 2005, «Modern state of phosphate-fertilizer industry in Ukraine». Sumy: Sobor, 80 p. (in Ukrainian).

5. Zarecheny, V. G., Vakal, C. V. 2003. «Cadmium in phosphorus-containing mineral fertilizers», Khimichna promyslovisht Ukrainy, no. 6, pp. 18–20 (in Ukrainian).

6. 2001, «Analysis and Conclusion from Member States' Assessment of the Risks to Health and Environment from Cadmium in Fertilizers. Prepared for the European Commission (DG Enterprise)», Environmental Resources Management http://ec.ueropa.eu/enterprise/sector/chemicals/files/reports/erm_503201_eu.pdf.

http://ec.ueropa.eu/enterprise/sector/chemicals/files/reports/erm_503201_eu.pdf.

7. <http://www.docstoc.com/docs/76927498/Comparison-of-Selected-fertilizer-Metal-Level-Standards-u>.

8. 2001, Ed. by Academician V. G. Mineyev «Text-book in agrochemistry: A manual», 2-nd edit., revised and amended, Russian Academy of Agricultural Sciences. M.: Moscow State University Publishing House. — 689 p. (in Russian).

9. 1989, «Methodical instructions on defining heavy metals and arsenic in the soil of agricultural lands and in crop products». M.: TSINAO, 62 p. (in Russian).

10. «Sanitary norms for allowable concentrations of chemicals in the soil: Sanitary regulations and norms 42-128-4433-87» (Approved by Ministry of Health of the USSR of 10.1987 № 4433-87) (in Russian).

11. 2001, «Arsenic and Arsenic Compounds. Environmental Health Criteria», World Health Organization, Geneva, Vol. 224.

12. 1992, «Cadmium. Environmental Health Criteria», World Health Organization, Geneva, Vol. 134.

13. Sokolov, M. S. 1995, «Possibilities of having available ecologically safe crop products in conditions of the atmospheric pollution», Agrokimiya, no. 6, pp. 107–125 (in Russian).

14. 1995, «Lead. Environmental Health Criteria», World Health Organization, Geneva, Vol. 165.

Яструб Т. А.¹, Кирсенко В. В.¹, Вакал С. В.², Коршун М. М.³

ПРОБЛЕМА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРИМЕНЕНИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ КАДМИЯ, СВИНЦА, МЫШЬЯКА)

¹ГУ «Институт медицины труда НАМН Украины», г. Киев

²ГП «Сумской государственный научно-исследовательский институт минеральных удобрений и пигментов»

³ГП «Комитет по вопросам гигиенического регламентирования Государственной санитарно-эпидемиологической службы Украины», г. Киев

Цель исследования. По результатам экспертизы технологических регламентов переработки зарубежных фосфоритов оценить факторы, определяющие содержание токсичных примесей (на примере Cd, Pb и As) в фосфорсодержащих удобрениях, и расчетные концентрации этих соединений, привнесенных в почву с удобрениями, по сравнению с их предельно допустимыми концентрациями и кларками.

Методы исследования. Санитарно-эпидемиологическая экспертиза нормативно-технической документации на зарубежные фосфориты; гигиенические методы оценки расчетных концентраций токсичных элементов, привнесенных в почву с фосфорсодержащими удобрениями, в сравнении с их предельно допустимыми концентрациями и кларками.

Результаты. Распределение содержания токсичных примесей (на примере Cd, Pb, As) между экстракционной фосфорной кислотой (источником P₂O₅ для фосфорных удобрений) и фосфогипсом (отходом производства) на стадиях технологического процесса позволили рекомендовать внесение изменений в ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Фосфориты зарубежные» по допустимому их содержанию в сырье (входной контроль), что гарантирует обеспечение гигиенических требований использования фосфорсодержащих удобрений при соблюдении регламентов вышеуказанной технологии их производства и рекомендованных норм внесения.

Выводы. Рекомендованы изменения к ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Фосфориты зарубежные» с последующим изучением качества продукции растениеводства, выращенной с использованием фосфорсодержащих удобрений.

Ключевые слова: фосфориты, технологический регламент переработки, допустимые уровни Cd, Pb, As, фосфорсодержащие минеральные удобрения

Yastrub T. A.¹, Kirsenko V. V.¹, Vakal S. V.², Korshun M. M.³

THE PROBLEM OF HEAVY METALS IN THE PRODUCTION AND USE OF PHOSPHOROUS MINERAL FERTILIZERS (TAKING CADMIUM, LEAD, ARSENIC, AS AN EXAMPLE)

¹SI «Institute for Occupational Health of NAMS of Ukraine», Kyiv

²SE «Sumy State Research Institute of Fertilizers and Pigments»

³State Sanitary-Epidemiological Service of Ukraine, SE «Hygienic Regulation Committee», Kyiv

Purpose. According to the results of the expertise of technological regulations of recycling foreign phosphates to evaluate factors, determining the content of toxic additives (taking Cd, Pb and As, as an example) in phosphate-containing fertilizers and to calculate concentrations of these compounds, applied into the soil, in comparison with their maximum allowable concentrations and clarkes.

Methods. Sanitary-epidemiological expertise of technical standards on foreign phosphates, hygienic methods of assessment of the calculated concentrations of toxic elements, applied into the soil with phosphorus-containing fertilizers.

Results. The results of distribution of toxic additives (taking Cd, Pb, As, as an example) between the extracted phosphorus acid (being a source of P₂O₅ for phosphorus fertilizers) and phosphogypsum (waste products) at the stages of the technological process enable to recommend amendments to the TU 24.1-14005076-065-2003 "Foreign phosphorites" concerning their permissible levels in the raw material (input control), which guarantees provision of hygienic requirements in the use of phosphorus-containing fertilizers in compliance with the above regulations to their production technology and the application rates.

Conclusion. It is recommended to make amendments in technical specifications TU 24.1-14005076-065-2003 "Foreign phosphorites", with further studying the quality of the crops, gained with the use of phosphorus-containing fertilizers.

Key words: phosphorites, technology regulations, processing, permissible levels for Cd, Pb, As, phosphorous-containing mineral fertilizers

Надійшла: 11.06.2013 р.

Контактна особа: Яструб Тетяна Олександрівна, кандидат медичних наук, старший науковий співробітник, лабораторія токсикології пестицидів та гігієни праці при їх застосуванні, ДУ «Інститут медицини праці НАМН України», вул. Саксаганського, 75, м. Київ, 01033. Тел.: + 38 0 44 289 41 88.