

УДК 631.89:632.122:631.445.41

## СОДЕРЖАНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВНЕСЕНИИ ФОСФОГИПСА И ПОМЕТА В АГРОЧЕРНОЗЕМ СЛАБОЭРОДИРОВАННЫЙ

© 2023 г. И. М. Габбасова<sup>1</sup>, Т. Т. Гарипов<sup>1</sup>, М. А. Комиссаров<sup>1,\*</sup>, О. А. Мелентьева<sup>1</sup><sup>1</sup> Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН  
450054 Уфа, просп. Октября, 69, Россия

\*E-mail: mkomissarov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 15.04.2023 г.

При использовании побочных продуктов и отходов промышленного и сельскохозяйственного производства (фосфогипса (ФГ) и индюшиного помета (ИП)) в качестве удобрения необходимо учитывать не только содержание питательных веществ, но и экологическую безопасность, в том числе наличие токсичных элементов. Мелкоделяночный полевой опыт был заложен на слабоэродированном агрочерноземе в лесостепной зоне Башкирского Предуралья. ФГ вносили однократно в дозах 5, 10 и 20 т/га, ИП – в дозах 40 и 60 т/га, органо-минеральное удобрение (ОМУ) – 40 и 60 т/га при соотношениях ФГ : ИП = 1 : 10, 1 : 5 и 1 : 2. При внесении в почву ФГ, ИП или ОМУ на уровне следов оставалось содержание As, Cd, Hg, Se, Mo, Sb, W и V. Практически не изменилось по сравнению с контрольным вариантом содержание Zn, Ni, Cu, Ba и Mn, содержание которых в почве было значительно больше, чем в исходном ФГ. Содержание Pb и Sr возрастало в основном при добавлении высоких доз ФГ, а Co и Cr – при больших дозах ИП. В целом содержание элементов 3-х классов токсичности не превышало ПДК, суммарный эффект загрязнения оценивался как допустимый.

**Ключевые слова:** агрочернозем, фосфогипс, птичий помет, токсичные элементы, суммарный эффект загрязнения.

**DOI:** 10.31857/S0002188123070050, **EDN:** OFUCYE

### ВВЕДЕНИЕ

Рациональное использование природных ресурсов остается актуальной проблемой для всего мира. Одним из аспектов, способствующих ее решению, является использование побочных продуктов и отходов промышленного и сельскохозяйственного производства, содержащих элементы минерального питания растений. При этом необходимо учитывать не только содержание питательных веществ, но и экологическую безопасность, одним из основных критериев которой является наличие токсичных элементов.

Отход производства фосфорной кислоты – фосфогипс (ФГ) – с одной стороны может быть использован как мелиорант и удобрение, с другой стороны, содержит в своем составе множество примесей, в том числе и токсические элементы. По данным авторов [1–3], в глобальном масштабе при производстве минеральных удобрений ежегодно образуется 100–280 млн т ФГ (в России – >15 млн т). При этом ФГ в отвалах накапливается десятилетиями [4], занимая большие площади и

загрязняя окружающую среду. В этой связи существует проблема его утилизации и рационального использования. Чаще всего ФГ используют для мелиорации солонцеватых и засоленных почв [5–10].

На практике ФГ во многих странах вносят в почву, как правило, вместе с углеродсодержащими отходами агропромышленного комплекса, такими как навоз, помет, различные растительные остатки [1, 11–14]. В Южно-Уральском регионе на сегодняшний день объем ФГ в отвалах составляет >10 млн т, на птицефабриках ежегодно образуются тысячи тонн помета и существует проблема их утилизации [15, 16]. В этой связи цель работы – изучение содержания токсичных элементов при внесении в слабоэродированный агрочернозем ФГ, индюшиного помета (ИП) и органо-минерального удобрения (ОМУ) на их основе.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на экспериментальных полях Водно-балансовой станции (54°50'23" с.ш.,

**Таблица 1.** Суммарный показатель загрязнения в зависимости от класса опасности

№	Вариант	Сокращение	$Z_c$		
			I	II	III
1	Контроль	К	—	—	—
2	ФГ 5 т/га	ФГ-5	0.8	0.8	1.0
3	ФГ 10 т/га	ФГ-10	1.0	1.0	1.3
4	ФГ 20 т/га	ФГ-20	1.6	1.3	1.5
5	ФГ 3.6 т/га + ИП 36.3 т/га	ОМУ-40 (1:10)	1.0	1.8	1.1
6	ФГ 5.5 т/га + ИП 54.5 т/га	ОМУ-60 (1:10)	1.3	2.8	1.3
7	ФГ 6.7 т/га + ИП 33.3 т/га	ОМУ-40 (1:5)	1.4	1.1	1.1
8	ФГ 10 т/га + ИП 50 т/га	ОМУ-60 (1:5)	1.9	2.5	1.6
9	ФГ 13.3 т/га + ИП 26.7 т/га	ОМУ-40 (1:2)	1.2	1.0	1.3
10	ФГ 20 т/га + ИП 40 т/га	ОМУ-60 (1:2)	1.9	1.7	2.0
11	ИП 40 т/га	ИП-40	1.0	1.7	0.9
12	ИП 60 т/га	ИП-60	1.2	2.9	1.0

55°44'55" в.д., 170 м н.у.м.; Уфимский р-н, Республика Башкортостан). По природно-климатическому районированию участок относится к лесостепной зоне Южного Предуралья, с достаточно влажным, умеренно континентальным климатом (Dfb в соответствии с классификацией климата Кеппена–Гейгера [17]). Среднегодовая температура воздуха в районе исследования составляла 3.8°C, осадков за год выпадало ~600 мм (2/3 из них – в летний период). Почва опытного участка представлена агрочерноземом глинисто-иллювиальным средневыщелоченным легкоглинистым слабоэродированным (Luvic Chernozem (Clayic, Aric, Pachic)). Эти почвы характеризуются средней мощностью гумусово-аккумулятивных горизонтов (AU + AUB = 60 см), средней гумусированностью, слабокислой реакцией среды.

Весной 2015 г. на вспаханном поле была сформирована серия экспериментальных делянок площадью 6 м<sup>2</sup> (2 × 3 м), а также произведен сбор компонентов для производства ОМУ. В частности, ФГ был взят из отвалов Мелеузовского завода по производству минеральных удобрений, ИП – с Мелеузовской птицефабрики, который перед внесением обрабатывали биопрепаратом “Биосептинол” для нейтрализации патогенной микрофлоры. На делянки ФГ был внесен в дозах 5, 10 и 20 т/га, ИП – 40 и 60 т/га. Дозы ОМУ составили также 40 и 60 т/га при соотношениях ФГ : ИП = 1 : 10, 1 : 5 и 1 : 2 (все удобрения вносили однократно, повторность опыта – трехкратная). Варианты опыта представлены в табл. 1. Для равномерного размешивания удобрений в почве делянки были повторно вспаханы на глубину 20 см, и был посажен картофель сорта “Снегирь”. В нача-

ле сентября были отобраны почвенные образцы из слоя 0–20 см, а также клубни картофеля для оценки влияния удобрений на их экологическое состояние. Метеорологические условия вегетационного периода соответствовали среднемноголетним показателям, с достаточным уровнем влагообеспеченности (гидротермический коэффициент Селянинова составил 1.01).

Содержание элементов в почве определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью прибора “S1 Titan portable X-ray fluorescence analyzer” (Bruker Optics, США). Элементы в составе ФГ определяли масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами по методике НСАМ № 499-АЭС/МС с помощью соответственно масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой “Elan-6100” (Perkin Elmer, США) и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой спектрометра “Optima-4300 DV” (Perkin Elmer, США). Содержание Cd и Pb в клубнях картофеля определяли атомно-адсорбционным методом с использованием анализатора “Spectrum-5-4” (Союзинвестметавтоматика, Россия).

Суммарный показатель загрязнения для каждого класса опасности (табл. 1) рассчитывали по формуле:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{\text{фон}}} - (n-1),$$

где  $Z_c$  – суммарный показатель загрязнения,  $C_i$  – фактическое содержание элемента,  $C_{\text{фон}}$  – геохимический фон,  $n$  – число, равное количеству элементов, входящих в геохимическую ассоциацию. В качестве фона использовали концентрации

элементов в варианте без внесения удобрений (контроле).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав ФГ в значительной степени определял поступление в почву содержащихся в нем элементов. В пересчете на оксиды он состоял в основном из  $\text{SO}_3$  – 54.12 и  $\text{CaO}$  – 35.90%, а также  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 3.05%,  $\text{SrO}$  – 1.74%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0.09%,  $\text{TiO}_2$  – 0.08,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  по – 0.05%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0.04%. Кроме этого, в составе ФГ обнаружены в качестве примесей Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Mg, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, Th, U. Большинство этих элементов было также выявлено в почве опытного участка в незначительных количествах.

Одним из основных критериев экологической безопасности внесенных в почву удобрений (ФГ, ИП или ОМУ) является содержание в них токсичных элементов 1-, 2- и 3-го классов опасности. Анализ данных содержания элементов 1-го класса показал (рис. 1), что при внесении в почву ФГ и ИП в разных дозах и сочетаниях были обнаружены следы As, Cd, Hg и Se. Содержание Zn в почве опыта составляло 50–60 мг/кг и осталось на этом уровне независимо от внесения ФГ. В условиях многолетнего опыта на черноземе обыкновенном с аналогичным содержанием Zn также отсутствовало загрязнение этим элементом при длительном применении ФГ и минеральных удобрений [18]. В отличие от других токсичных элементов 1-го класса опасности, содержание Pb при внесении повышенных доз ФГ (ФГ20, ОМУ60 при соотношении 1 : 5 и 1 : 2) возрастало, но оставалось меньше ПДК. При этом загрязнение почвы по величине суммарного показателя ( $Z_c$ ) в удобренных вариантах опыта относилось к категории допустимое. Близкие результаты были получены при внесении ФГ 20 т/га в черноземе обыкновенный [19]. Следует отметить, что в клубнях картофеля содержание элементов 1-го класса опасности (Cd и Pb) в первый год после внесения удобрений было значительно меньше ПДК [20].

По содержанию элементов 2-го класса токсичности и их суммарному показателю загрязнения отмечена несколько большая дифференциация в вариантах опыта (рис. 2). Тогда как количество Mo и Sb составляло следы, а Ni и Cu – находилось на уровне контроля, содержания Co и Cr заметно увеличивалось, особенно при повышенных дозах внесения ОМУ. Наиболее существенный вклад в

суммарный показатель загрязнения вносил Cr. Следует отметить, что для Южного Предуралья характерно повышенное содержание Cr в почвах [21], обусловленное его высокой концентрацией в материнских и горных породах, которая в осадочных, ультраосновных и основных горных породах может достигать 1200–3400 мг/кг. В черноземах этого региона его количество доходит до 288 мг/кг, в то время как в ФГ из отвалов Мелеузовского завода минеральных удобрений содержалось лишь ~6 мг Cr/кг. Поэтому вклад ИП по сравнению с ФГ в содержание хрома в почве опыта было несколько больше. Самые высокие показатели  $Z_c$  (2.5–2.9) отмечены при внесении повышенных доз ИП. Его влияние также было заметно в накоплении Co в почве. В целом содержание токсичных элементов 2-го класса опасности относилось к допустимому уровню.

Среди токсичных элементов 3-го класса опасности концентрация W и V в почве была на уровне следов. Содержание Ba в ФГ составляло порядка 100 мг/кг, что в несколько раз меньше, чем в почве опыта (рис. 3). Для черноземов региона в целом характерно содержание Ba в диапазоне 300–400, в отдельных случаях оно достигает 800 мг/кг [22]. Содержание Mn в ФГ составило 20 мг/кг, что в десятки раз меньше, чем в почве. Вследствие такого незначительного содержания этих элементов в удобрениях по сравнению с почвой существенных различий в вариантах опыта не наблюдали.

Важным показателем экологической безопасности внесения ФГ в качестве удобрения является содержание Sr [23], т.к. его ионы способны замещать кальций в тканях живых организмов, при этом опасным считается содержание этого элемента в почве >600 мг/кг [24]. В отличие от других элементов 3-го класса опасности, в ФГ содержится очень много Sr (14700 мг/кг). Внесение в почву высоких доз ФГ, в том числе в составе ОМУ, способствовало повышению концентрации Sr в 1.5–2.0 раза по сравнению с контролем, в то время как внесение только ИП не влияло на его содержание. Величина суммарного показателя загрязнения даже при самом высоком содержании Sr в почве (260 мг/кг) была равна 2, тем самым указывая на допустимый уровень загрязнения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при внесении удобрений (ФГ, ИП или ОМУ) в почву на уровне следов оставалось содержание мышьяка, Cd, Hg и Se (1-й класс токсичности); Mo и Sb (2-й класс); W и V (3-й класс). Практически не изменилось по

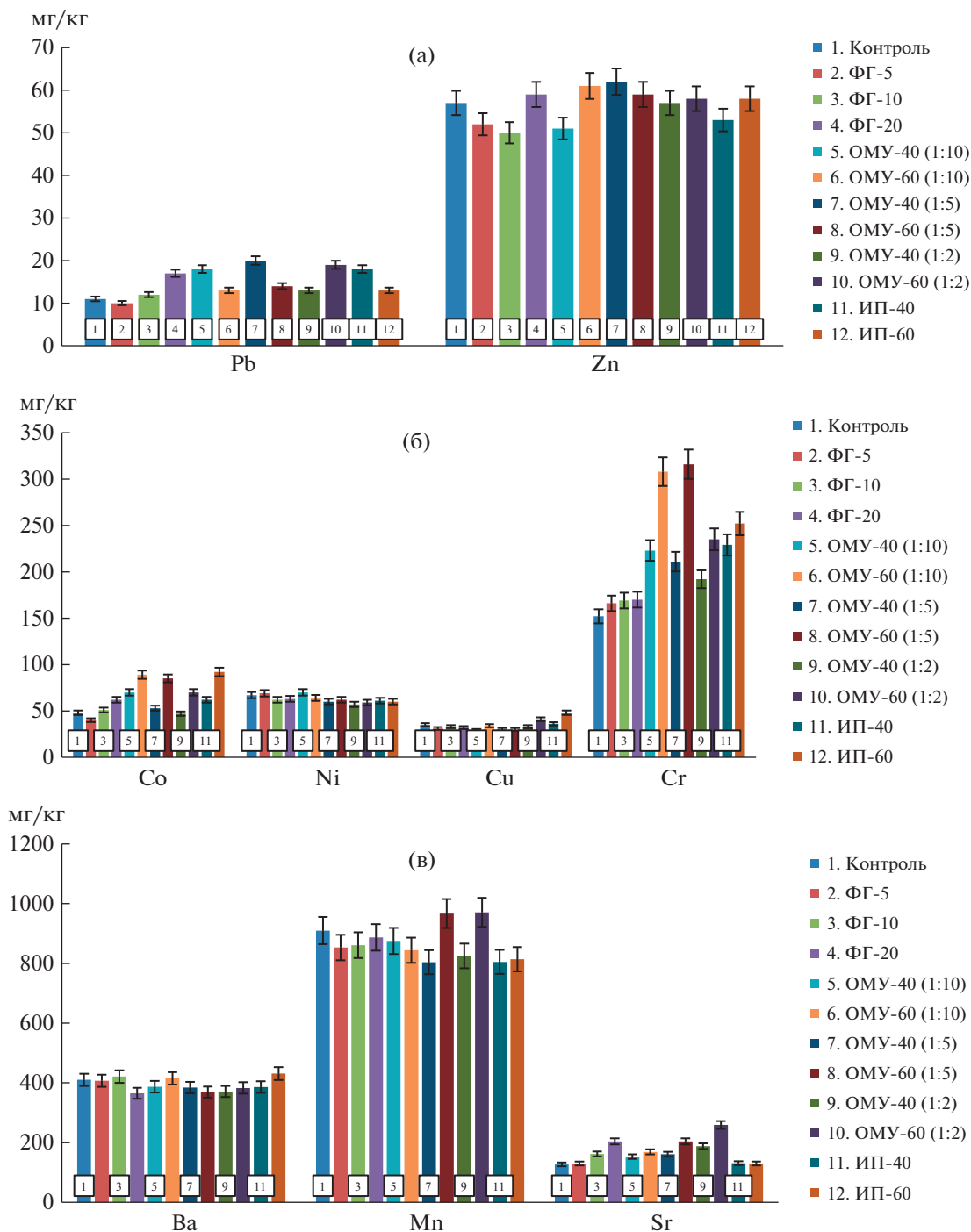


Рис. 1. Содержание токсичных элементов: (а) – 1-го, (б) – 2-го, (в) – 3-го класса опасности.

сравнению с контрольным вариантом содержание Zn, Ni, Cu, Ba и Mn, содержание которых в почве было значительно больше, чем в ФГ.

Содержание Pb, Co, Cr и Sr возрастало при внесении повышенных доз удобрений. При этом на повышение концентрации Pb и Sr повлияло в основном добавление высоких доз ФГ, в то время

как содержание Co и Cr увеличивалось при больших дозах ИП.

В целом при внесении удобрений содержание элементов 3-х классов токсичности не превышало ПДК, суммарный эффект токсичных элементов оценивали как допустимый. Таким образом, использование в качестве удобрения ФГ и ИП, а

также их сочетания в изученных дозах и соотношениях было экологически безопасным.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калиниченко В.П. Эффективное использование фосфогипса в земледелии // Вестн. междунар. ин-та питания раст. 2017. № 1. С. 1–33.
2. Hassoune H., Lahhit M., Khalid A., Lachehab A. Application of leaching tests on phosphogypsum by infiltration-percolation // Water Sci. Technol. 2017. V. 76. № 7. P. 1844–1851. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.368>
3. Saadaoui E., Ghazel N., Ben Romdhane C., Massoudi N. Phosphogypsum: potential uses and problems – a review // Inter. J. Env. Stud. 2017. V. 74. № 4. P. 558–567. <https://doi.org/10.1080/00207233.2017.1330582>
4. Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В. Проблемы промышленной переработки фосфогипса в РФ, состояние и перспективы // Фундамент. исслед.-я. 2015. № 6–2. С. 273–276.
5. Воропаева З.И., Троценко И.А., Парфенов А.И. Изменение свойств коркового солонца содового засоления при проведении однократной и повторной мелиорации фосфогипсом // Почвоведение. 2011. № 3. С. 346–357.
6. Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р. Трансформация серых лесных почв при техногенном засолении и осолонцевании и в процессе их рекультивации в нефтедобывающих районах Южного Приуралья // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1120–1128.
7. Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р., Гарипов Т.Т. Деградация и мелиорация почв при загрязнении нефтепромысловыми сточными водами // Почвоведение. 2013. № 2. С. 226–233. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13020056>
8. Семендяева Н.В., Елизаров Н.В. Динамика содержания натрия в профиле мелиорированных солонцов Барабы // Агрохимия. 2016. № 10. С. 12–19.
9. Al-Enazy A.-A., Al-Barakah F., Al-Oud S., Usman A. Effect of phosphogypsum application and bacteria co-inoculation on biochemical properties and nutrient availability to maize plants in a saline soil // Arch. Agron. Soil Sci. 2018. V. 64. № 10. P. 1394–1406. <https://doi.org/10.1080/03650340.2018.1437909>
10. Prochnow L., Caires E., Rodrigues E.C. Phosphogypsum use to improve subsoil acidity: the Brazilian experience // Better Crops. 2016. V. 100. № 2. P. 13–15.
11. Трофимов И.Т., Макарычев С.В., Иванов А.Н. Использование дефеката для известкования почв западной Сибири // Плодородие. 2006. № 4. С. 15–16.
12. Belic M., Nestic L., Dimitrijevic M., Petrovic S., Ciric V., Pekec S., Vasin J. Impact of reclamation practices on the content and qualitative composition of exchangeable base cations of the solonetz soil // Aust. J. Crop Sci. 2012. V. 6. № 10. P. 1471–1480.
13. Irshad M., Saleem A., Faridullah Hassan A., Pervez A., Eneji A.E. Phosphorus solubility and bioavailability from poultry litter supplemented with gypsum and lime // Canad. J. Soil Sci. 2012. V. 92. № 6. P. 893–900. <https://doi.org/10.4141/cjss2012-004>
14. Samet M., Karray F., Mhiri N., Kamoun L., Sayadi S., Gargouri-Bouzid R. Effect of phosphogypsum addition in the composting process on the physico-chemical proprieties and the microbial diversity of the resulting compost tea // Environ. Sci. Pollut. Res. 2019. V. 26. № 21. P. 21404–21415. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05327-3>
15. Габбасова И.М., Гарипов Т.Т., Сидорова Л.В., Сулейманов Р.Р., Назырова Ф.И., Баязитова Л.И., Комиссаров А.В., Яубасаров Р.Б. Использование куриного помета как удобрения на агрочерноземе Южного Предуралья // Агрохимия. 2016. № 8. С. 30–35.
16. Suleymanov R., Saifullin I., Komissarov M., Gabbasova I., Suleymanov A., Garipov T. Effect of phosphogypsum and turkey litter on the erodibility of agrochernozems of the southern Cis-Ural (Russia) under artificial heavy rainfall // Soil Environ. 2019. V. 38. № 1. P. 81–89. <https://doi.org/10.25252/SE/19/71730>
17. Peel M.C., Finlayson B.L., McMahon T.A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification // Hydrol. Earth Syst. Sci. 2007. V. 11. P. 1633–1644. <https://doi.org/10.5194/hess-11-1633-2007>
18. Протасова Н.А., Горбунова Н.С. Соединения цинка, никеля, свинца и кадмия в обыкновенных черноземах Каменной Степи при длительном применении удобрений и фосфогипса // Агрохимия. 2010. № 7. С. 52–61.
19. Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Иваненко А.А., Мищенко Н.А. Влияние мелиорации фосфогипсом на состояние свинца и кадмия в черноземах // Агрохимия. 2011. № 10. С. 58–69.
20. Komissarov M., Gabbasova I., Garipov T., Suleymanov R., Sidorova L. The Effect of phosphogypsum and turkey litter application on the properties of eroded agrochernozem in the South Ural region (Russia) // Agronomy. 2022. V. 12. № 11. P. 2594. <https://doi.org/10.3390/agronomy12112594>
21. Проблемы экологии: принципы их решения на примере Южного Урала / Под ред. Н.В. Старовой. М.: Наука, 2003. 288 с.
22. Асылбаев И.Г., Хабиров И.К. Содержание щелочных и щелочноземельных металлов в почвах Южного Предуралья // Почвоведение. 2016. № 1. С. 29–38. <https://doi.org/10.7868/S0032180X16010020>
23. Литвинович А.В., Лаврищев А.В. Стронций в системе удобрения (мелиоранты)—почва—природные воды—растения—животные (человек) // Агрохимия. 2008. № 5. С. 73–86.
24. Любимова И.Н., Борисочкина Т.И. Влияние потенциально-опасных химических элементов, содержащихся в фосфогипсе, на окружающую среду // М.: Почв. ин-т им. им. В.В. Докучаева РАН, 2007. 46 с.

## Content of Toxic Elements after Introduction of Phosphogypsum and Litter into Slightly Eroded Agrochernoze

I. M. Gabbasova<sup>a</sup>, T. T. Garipov<sup>a</sup>, M. A. Komissarov<sup>a,#</sup>, and O. A. Melentyeva<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Ufa Institute of Biology UFRS RAS  
prosp. Oktyabrya 69, Ufa 450054, Russia*

<sup>#</sup> *E-mail: mkomissarov@mail.ru*

When using by-products and wastes of industrial and agricultural production (phosphogypsum (PG) and turkey litter (TL)) as a fertilizer, it is necessary to take into account not only the content of nutrients, but also environmental safety, including the presence of toxic elements. A small-plot field experiment was conducted on slightly eroded agrochernoze in the forest-steppe zone of the Bashkir Cis-Urals. PG was applied once at doses of 5, 10, and 20 t/ha; TL – in doses of 40 and 60 t/ha; organo-mineral fertilizer (OMF) – 40 and 60 t/ha at ratios of PG and TL 1 : 10, 1 : 5 and 1 : 2. After applying of PG, TL, or OMF into the soil, the content of As, Cd, Hg, Se, Mo, Sb, W, and V remained at the trace level. The content of Zn, Ni, Cu, Ba, and Mn remained practically unchanged compared to the control variant, but was significantly higher than in the initial PG. The content of Pb and Sr increased mainly with the addition of high doses of PG, while those of Co and Cr increased with high doses of TL. In general, the content of elements of three toxicity classes did not exceed the MPC, the total effect of pollution was assessed as permissible.

*Keywords:* agrochernoze, phosphogypsum, bird droppings, toxic elements, total pollution effect.