

УДК: 661.152.32:546.76:631.85

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА (VI) В ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ

© 2022 г. Е. В. Терещенко¹, И. М. Кочетова², В. В. Соколов¹, В. М. Лапушкин^{3,*}¹Череповецкий государственный университет
162600 Череповец, просп. Луначарского, 5, Россия²Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я.В. Самойлова
162622 Череповец, Северное шоссе, 75, Россия³Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева
127434 Москва, ул. Тимирязевская, 49, Россия

*E-mail: lapushkin@rgau-msha.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 06.04.2022 г.

Принята к публикации 15.04.2022 г.

В представленной работе спектрофотометрическим методом с 1,5-дифенилкарбазидом проведено определение содержания хрома (VI) в ряде наиболее востребованных марок фосфатных удобрений на основе кольского апатитового концентрата. По результатам измерений хром (VI) в образцах удобрений не обнаружен. Работоспособность фотометрического метода подтверждена методом “введено–найдено” на образцах реактивного моноаммонийфосфата (чда) путем введения добавок водорастворимого шестивалентного хрома в виде раствора стандартного образца (ГСО). В исследованных образцах удобрений фотометрическим методом с орто-фенантролином подтверждено присутствие железа (II) в количествах, в несколько раз превышающих стехиометрически необходимое для полного восстановления Cr(VI) до малотоксичного Cr(III). На основе полученных данных сделан вывод, что с учетом присутствия значительного избытка восстановителя – двухвалентного железа, поступавшего с экстракционной фосфорной кислотой, произведенной из хибинского апатитового концентрата, наличие токсичного Cr(VI) в минеральных удобрениях на основе фосфатов аммония исключено. С учетом ужесточения требований к нормативам содержания токсичных элементов, это может стать одним из факторов конкурентного преимущества для российских производителей фосфатных удобрений на европейском рынке.

Ключевые слова: удобрения с улучшенными экологическими характеристиками, тяжелые металлы, хром (VI), фотометрический метод, аммофос, диаммофос, аммофоска, сульфоаммофос, фосфорные удобрения.

DOI: 10.31857/S0002188122070110

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одним из ключевых факторов развития отрасли производства минеральных удобрений является экологический аспект [1, 2]. В Европейском союзе принято решение об ограничении оборота фосфорных удобрений с высоким содержанием тяжелых металлов. Появление экомаркировки в России также связано с общемировой тенденцией к ужесточению требований к нормативам содержания токсичных элементов в минеральных удобрениях [3–5].

Для российских производителей фосфорсодержащих удобрений введение экомаркировки может стать конкурентным преимуществом за счет использования наиболее высококачественного и экологически чистого фосфатного сырья –

кольского апатитового концентрата. Хибинское месторождение апатит-нефелиновых руд входит в число крупнейших и богатейших месторождений мира и является основным источником фосфорсодержащего сырья в России [6–9].

Исследования [10, 11], проведенные на почвах разных типов и различного гранулометрического состава, показали, что за ротацию 4-польного севооборота количество тяжелых металлов, внесенных в почву в составе отечественных фосфорсодержащих удобрений, применяемых ежегодно в дозе 60 кг P₂O₅/га, невелико по сравнению с содержанием фосфатов в почве и составляет ~1–2 × 10⁻¹% от фонового содержания. В условиях длительного полевого опыта, заложенного в 1933 г. на Долгопрудной агрохимической опытной стан-

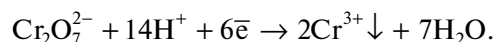
ции, в течение 60 лет изучали действие балластных и концентрированных форм минеральных удобрений с ежегодным внесением фосфора до 90 кг/га, таким образом, за весь период наблюдений в почву поступило 3916 кг P_2O_5 /га. Однако исследования показали, что систематическое применение фосфорсодержащих удобрений также не оказало существенного влияния на валовое содержание в почве тяжелых металлов (ТМ), но несколько увеличивало содержание их подвижных форм. Например, содержание подвижного хрома в почве при применении аммофоса возросло на 0.11 мг/кг, а при внесении диаммонийфосфата — на 0.15 мг/кг, но и это увеличение было статистически не достоверным. Таким образом, показано, что даже применение фосфорных удобрений в течение 60 лет привело к повышению содержания подвижного хрома в почве до 0.53 мг/кг, что, тем не менее, более чем в 10 раз ниже ПДК [10, 11].

Хром — один из элементов, на которые распространяются ограничения по содержанию его в минеральных удобрениях. Наиболее важными техногенными источниками загрязнения почв хромом являются предприятия по производству стали и ферросплавов. Кроме того, хром попадает в окружающую среду в процессе выщелачивания из промышленных отходов (в том числе золы ТЭЦ) и осадков сточных вод, разложения бытового мусора, со сточными водами кожевенного производства, а также при внесении некоторых видов удобрений [12–14].

Многие исследователи приводят не однозначные данные по влиянию хрома на развитие растений [15–19]. С одной стороны, это биогенный элемент, который всегда присутствует в тканях растительных и животных организмов, участвует в нуклеиновом и белковом обмене, процессах дыхания, фотосинтеза и образования витамина С, активизирует окислительно-восстановительные ферменты. С другой стороны, повышенная концентрация этого элемента в почве приводит к угнетению растений и даже гибели при его очень высоком содержании. Установлено, что токсичность хрома зависит от его окислительного статуса. В почве хром может присутствовать в 4-х формах: трехвалентных — Cr^{3+} и CrO_2^- и шестивалентных — CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ [19].

Трехвалентный хром по своим свойствам и поведению в почве схож с алюминием — его растворимость резко уменьшается уже при $pH > 4.0$, а при $pH 5.5$ происходит почти полное его осаждение. Таким образом, соединения $Cr(III)$ в большинстве почв довольно стабильны, мало подвижны и вследствие этого обладают малой токсичностью [16]. Соединения $Cr(VI)$ обладают очень

высокой подвижностью в почве, практически не поглощаются почвенными коллоидами и обладают сильной токсичностью и доступностью для усвоения растениями. Однако, являясь сильным окислителем, $Cr(VI)$ в почве может легко восстанавливаться в присутствии ионов двухвалентного железа, сульфидов, органических соединений, содержащих SH-группы с образованием нерастворимых соединений $Cr(III)$ [14, 18, 19]:



Хром, согласно классификации А.И. Перельмана, относится к элементам слабого накопления высшими растениями и характеризуется коэффициентом биологического поглощения (отношением содержания элемента питания в золе растения к его содержанию в почве), равным ≈ 1 ед., и его концентрация в товарной части урожая зерновых культур находится в диапазоне 0.16–0.71 мг/кг [20]. Однако многими авторами отмечено, что содержание хрома в растениеводческой продукции зачастую превышает установленные максимально допустимые уровни (МДУ) и составляет в зерновых культурах от 1.8 до 6.0 мг/кг при $MДУ_{\text{зерно}} = 0.58$ мг/кг [18, 21–23]. Таким образом, возможное избыточное накопление хрома в растениях может представлять опасность и с точки зрения питания человека. При попадании в пищевой цикл шестивалентный хром оказывает нефро-, гепато- и общетоксическое действие на человека и животных. Соединения хрома (VI) могут вызывать нарушения работы иммунной и дыхательной систем, реакции раздражения или аллергические явления на коже и занесены Европейским союзом в категорию веществ, аналогичных канцерогенам [24, 25].

В целях недопущения загрязнения почв и растениеводческой продукции тяжелыми металлами в РФ принят уровень ПДК валового шестивалентного хрома в почве — 0.05 мг/кг, ПДК подвижных форм установлена для $Cr(III)$, извлекаемых ацетатно-аммонийным буфером $pH 4.8$, и составляет 6 мг/кг [11, 18, 23]. При этом ПДК содержания хрома в минеральных удобрениях установлена именно для $Cr(VI)$ и составляет 2 мг/кг (ppm) [26]. Цель работы — изучить особенности определения хрома (VI) в фосфорсодержащих минеральных удобрениях.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение $Cr(VI)$ проводили фотометрическим методом [27]. Метод основан на извлечении водорастворимого $Cr(VI)$ из пробы удобрения водой при комнатной температуре, последующем взаимодействии 1,5-дифенилкарбазида в кислой среде с ионами $Cr(VI)$ и окислении его до 1,5-дифенилкарбазона. Образующиеся в результате реакции

дифенилкарбазон и Cr(III) взаимодействуют с образованием комплексного соединения красно-фиолетовой окраски. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию Cr(VI) в растворе. Определение содержания ионов Cr(VI) проводили методом прямой фотометрии с использованием градуировочного графика [27–29].

Определение содержания общего хрома и общего железа проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Shimadzu 9800. Определение содержания железа (II) фотометрическим методом с *орто*-фенантролином проводили в соответствии с методикой [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения массовой доли водорастворимого Cr(VI) проводили в пробах минеральных удобрений на основе фосфатов аммония: аммофоса (МАФ) марки 12–52 и NPK-удобрений марок 16–16–16 и 10–26–26. В исследованных образцах минеральных удобрений Cr(VI) не обнаружен.

Для оценки методом “введено–найдено” в навеску исследуемого минерального удобрения вводили добавку водорастворимого шестивалентного хрома в виде раствора стандартного образца (ГСО) с известным содержанием определяемого элемента. В анализируемых образцах с добавкой Cr(VI) также не обнаружен.

Дополнительно, с целью проверки работоспособности метода, анализировали образец моноаммонийфосфата (химический реактив, ч.д.а, ГОСТ 3771-74) с добавкой водорастворимого Cr(VI) в виде раствора стандартного образца (ГСО) с известным содержанием определяемого элемента. Добавка, введенная в образец МАФ, была воспроизведена с систематическим сдвигом в сторону уменьшения. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Можно предположить, что неудовлетворительные результаты эксперимента по обнаружению введенной добавки водорастворимого хрома (Cr(VI)) в пробы минеральных удобрений, а также систематическая ошибка при анализе пробы реактивного МАФ были обусловлены мешающим влиянием присутствующего в анализируемой пробе восстановителя (например, железа (II)), что приводило к восстановлению Cr(VI) до Cr(III).

Для подтверждения мешающего влияния восстановителя в исследованных образцах минеральных удобрений определяли содержание двухвалентного железа фотометрическим методом с *орто*-фенантролином [30] (табл. 2). На основе полученных результатов можно заключить, что определению водорастворимого хрома (VI) в про-

Таблица 1. Результаты определения массовой доли водорастворимого Cr(VI)

Образец	Введено Cr(VI), ppm	Найдено Cr(VI), ppm
МАФ 12–52	0.5	Не обнаружено
NPK 16–16–16	0.5	
NPK 10–26–26	0.5	
МАФ, чда	0.48	0.47
МАФ, чда	0.16	0.13
МАФ, чда	1.5	1.2

Таблица 2. Результаты определения массовой доли Fe(II)

Образец	Массовая доля FeO, ppm	Массовая доля Cr(VI), ppm
МАФ 12–52	610	Не обнаружено
NPK 16–16–16	200	
NPK 10–26–26	300	
МАФ чда	4	

бах минеральных удобрений мешает присутствующее в анализируемых удобрениях железо (II), которое является восстановителем и, окисляясь до Fe³⁺, переводит хром в степень окисления +3 [31].

Проведено определение водорастворимого хрома (VI) в образцах удобрений на основе фосфатов аммония, наиболее востребованных на рынке марок (ДАФ 18–46, NPK 15–15–15 и NP+S 20–20+14), и в этих же образцах с введением добавок водорастворимого хрома (VI) в виде раствора стандартного образца (ГСО) с известным содержанием определяемого элемента (введены добавки 2 ppm и 5 ppm). Во всех исследованных образцах определяли также содержание общего хрома и общего железа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и содержание железа (II) фотометрическим методом с *орто*-фенантролином (табл. 3).

Во всех исследованных образцах Cr(VI) не обнаружен, что согласовалось с вышеизложенными предположениями. При этом во всех исследованных образцах отмечено довольно высокое содержание железа (II). При производстве минеральных удобрений путем сернокислотного разложения хибинского апатитового концентрата практически все железо, содержащееся в продукции, поступает с экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК) (рис. 1). Таким образом, в удобрениях с высоким содержанием фосфатов содержание общего железа, и соответственно железа (II), максимально и достигает 600 мг/кг.

В работе экспериментально установлено соотношение Cr(VI) : Fe(II), необходимое для полно-

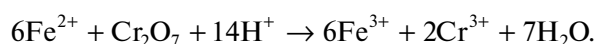
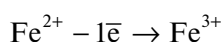
Таблица 3. Результаты определения содержания хрома и железа

Образец	Массовая доля водорастворимого Cr(VI)	Массовая доля Cr _{общ}	Массовая доля Fe(II)	Массовая доля Fe _{общ}
	ppm			
NP(S) 20–20 (14)	Не обнаружено	2.0	230	1680
NP(S) 20–20 (14) с добавкой Cr(VI) 2 ppm		4.0		
NP(S) 20–20 (14) с добавкой Cr(VI) 5 ppm		6.8		
ДАФ 18–46		1.9	550	4200
ДАФ 18–46 с добавкой Cr(VI) 2 ppm		3.9		
ДАФ 18–46 с добавкой Cr(VI) 5 ppm		6.5		
НРК 15–15–15		4.1	190	1330
НРК 15–15–15 с добавкой Cr (VI) 2 ppm		6.2		
НРК 15–15–15 с добавкой Cr(VI) 5 ppm		9.3		

Таблица 4. Результаты определения содержания Cr(VI) и Fe(II) в образцах с добавками

№ п/п	Образец	Добавка Cr(VI)	Добавка Fe(II)	Содержание Fe(II) до введения добавки Cr(VI)	Массовая доля водорастворимого Cr (VI)
	ppm				
1	МАФ, чда	–	–	–	Не обнаружено
2	МАФ, чда	5	–	–	3.8
3	МАФ, чда	5	8	13	3.2
4	МАФ, чда	5	16	21	1.4
5	МАФ, чда	5	20	25	1.3
6	МАФ, чда	5	25	30	Не обнаружено
7	МАФ, чда	5	32	37	

го восстановления Cr(VI), содержащегося в образцах. В образце моноаммонийфосфата (чда) определяли содержание хрома (VI) и железа (II). К навескам образца введены добавки шестивалентного хрома (5 ppm), и несколько вариантов добавки двухвалентного железа (табл. 4). На основе полученных данных установлено, что для полного восстановления Cr(VI), содержащегося в образцах удобрений, необходимо присутствие железа (II) в мольном соотношении приблизительно 1 : 6, что согласуется с расчетным стехиометрическим соотношением по уравнениям реакции:



Таким образом, из представленных выше данных (табл. 3) видно, что в исследованных образцах

фосфорных удобрений железо (II) присутствует в количествах, в 50–370 раз превышающих требуемое для полного восстановления хрома (VI). С учетом этого, наличие хрома в высшей степени окисления в данных образцах исключено.

В литературных источниках редукция Cr(VI) до Cr(III) рассматривается как важный механизм уменьшения токсичного влияния хрома в почвах [32], что подтверждает обоснованность данного заключения и применительно к фосфорсодержащим удобрениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволили заключить, что с учетом присутствия значительного избытка двухвалент-

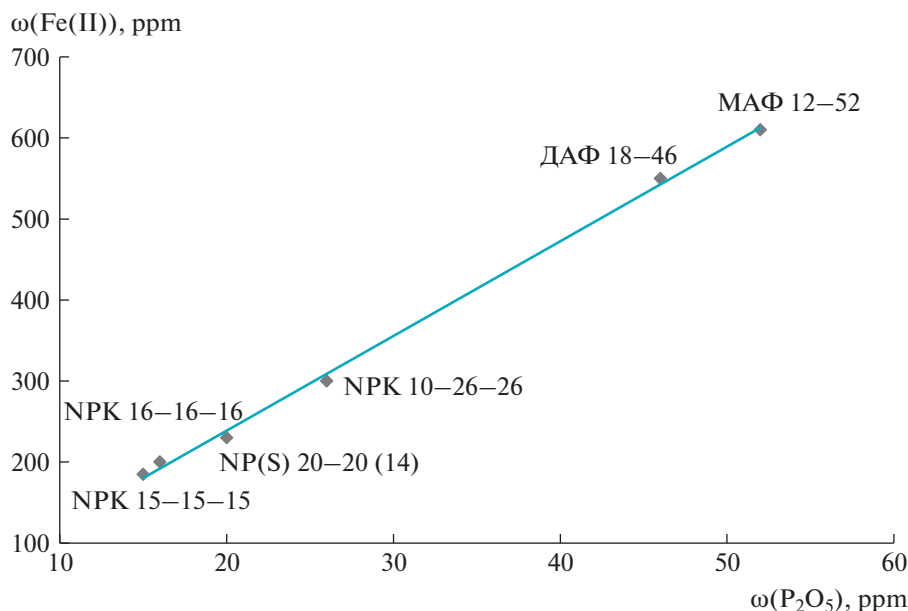


Рис. 1. Зависимость содержания Fe(II) от содержания фосфатов в пробах минеральных удобрений.

ного железа, поступающего с экстракционной фосфорной кислотой, а также других возможных восстановителей, наличие Cr(VI) в минеральных удобрениях на основе фосфатов аммония, произведенных на основе хибинского апатитового концентрата, исключено. С учетом ужесточения требований к нормативам содержания токсичных элементов, это может стать одним из факторов конкурентного преимущества для российских производителей фосфатных удобрений на европейском рынке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chien S.H., Prochnow L.I., Tu S. Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review // *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 2011. V. 8. P. 229–255.
2. Пахомова Н.В., Сергиенко О.И. Интегрированная продуктовая политика и производство экологически безопасного продовольствия: опыт ЕС и перспективы для России // *Пробл. совр. эконом.* 2011. № 1. С. 294–300.
3. Пестрякова Е.А., Терещенко Е.В., Соколов В.В. Особенности разработки национальных стандартов на минеральные удобрения с улучшенными экологическими характеристиками // *Усп. в химии и хим. технол.* 2020. Т. XXXIV. № 3. С. 68–70.
4. Илькив Н. Российский рынок минеральных удобрений // *АгроФорум.* 2021. № 7. С. 44–48.
5. CuiHong Hou, XiuCheng Xu, HaoBin Wang. Establishment of green fertilizer industrial system and its scientific problems // *Chin. Sci. Bul.* 2015. V. 60. Iss. 36. P. 3535–3542.
6. Гурьев А.А. Устойчивое развитие рудно-сырьевой базы и обогатительных мощностей АО “Апатит” на основе лучших инженерных решений // *Записки Горного ин-та.* 2017. Т. 228. С. 662–673.
7. Левенцов В.А. Современные тенденции и перспективы экономического развития предприятий-производителей минеральных удобрений через призму реляционного взаимодействия // *Север и рынок: формирование эконом. порядка.* 2021. № 3. С. 30–39.
8. Кручинина В.М., Рыжкова С.В. Рынок удобрений в России: состояние и направления развития // *Вестн. ВГУИТ.* 2021. Т. 83. № 1. С. 375–384.
9. Петропавловский И.А., Дмитриевский Б.А., Левин Б.В., Почиталкина И.А. Химия и основы технологии минеральных удобрений. СПб.: Проспект науки, 2021. 344 с.
10. Сидоренкова Н.К. Агроэкологическая оценка примесей тяжелых металлов и токсических элементов в фосфорных удобрениях и доз кадмия на различных почвах: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1999. 22 с.
11. Потатуева Ю.А., Касицкий Ю.И., Хлыстовский А.Д., Прищеп Е.Г., Сидоренкова Н.К., Янишевский Ф.В. Влияние длительного применения фосфорных удобрений на накопление в почве и растениях тяжелых металлов и токсических элементов // *Агрехимия.* 1994. № 11. С. 98–113.
12. Nack H., Gonçalves A.C., Schwantes D. Availability of heavy metals (Cd, Pb, and Cr) in agriculture from commercial fertilizers // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2013. V. 64. P. 537–544.
13. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. 103 с.
14. Водяницкий Ю.Н. Хром и мышьяк в загрязненных почвах (обзор литературы) // *Почвоведение.* 2009. № 5. С. 551–559.

15. Демина Л.Ю., Елисеева О.В., Лобанов Н.М. Влияние различных доз хрома на урожай и качество листового салата и накопление этого элемента в растениях // Гавриш. 2008. № 5. С. 14–16.
16. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
17. Ловкова М.Я., Бузук Н.Г., Соколова С.М. Лекарственные растения – концентраторы хрома. Роль хрома в метаболизме алкалоидов // Изв. РАН. Сер. биол. 1996. № 5. С. 552–564.
18. Лукин С.В. Хром и никель в почвах Белгородской области // Агротех. вестн. 2012. № 6. С. 4–6.
19. Шеуджен А.Х. Биогеохимия. Майкоп: республик. изд.-полиграф. предприятие “Адыгея”, 2003. 1028 с.
20. Соколов О.А., Черников В.А., Лукин С.В. Атлас распределения тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Белгород: КОНСТАНТА, 2008. 188 с.
21. Тоцев В.В., Мамаева Л.К. Агроекологический мониторинг в зонах техногенного воздействия // Агротех. вестн. 2006. № 5. С. 3–7.
22. Enakiev Y.I., Lapushkina A.A., Lapushkin V.M., Vernichenko I.V. Effect of seed treatment by selenium and silicon on the absorption of heavy metals by barley plants under soil drought // *Bulgar. J. Agricult. Sci.* 2021. V. 27. № 2. P. 328–332.
23. Лукин С.В. Мониторинг содержания хрома в сельскохозяйственных культурах и почвах // Достиж. науки и техн. АПК. 2011. № 6. С. 54–55.
24. Антупанова Н.А. Гигиенические аспекты онкологической безопасности населения промышленного центра черной металлургии в системе социаль-но-гигиенического мониторинга. М.: Директ-Медиа, 2013. 552 с.
25. Rumpa Saha, Rumki Nandi, Bidyut Saha Sources and toxicity of hexavalent chromium // *J. Coordinat. Chem.* 2011. V. 64. Iss. 10.
26. ГОСТ 58658-2019 Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками. Удобрения минеральные. Общие технические условия.
27. BS EN 16318: 2013 Fertilizers – Determination of trace elements – Determination of chromium (VI) by photometry (method A) and by ion chromatography with spectrophotometric detection (method B).
28. Bhim Prasad Kafle. chemical analysis and material characterization by spectrophotometry. Elsevier, 2020. 302 p.
29. Баранова М.В., Шарифуллина Л.Р. Исследование сорбционной активности углеродных материалов к ионам хрома (VI) // Усп. в химии и хим. технол. 2017. Т. XXXI. № 13. С. 60–62.
30. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. 218 с.
31. ГОСТ Р 52962-2008 (ИСО 9174: 1998, ИСО 11083: 1994, ИСО 18412: 2005). Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома.
32. Водяницкий Ю.Н. Роль соединений железа в закреплении тяжелых металлов и металлоидов в почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 5. С. 558–572.

Features of Chromium (VI) Determination in Phosphorus-Containing Mineral Fertilizers

E. V. Tereschenko^a, I. M. Kochetova^b, V. V. Sokolov^a, and V. M. Lapushkin^{c,#}

^aCherepovets State University
prosp. Lunacharskogo 5, Cherepovets 162600, Russia

^bJoint Stock Company Ya. V. Samoilov Scientific Research Institute for Fertilizers and Insectofungicides (JSC “NIUIF”)
Severnoye shosse 75, Cherepovets 162622, Russia

^cRSAU–MTAA named after K.A. Timiryazev
ul. Timiryazevskaya 49, Moscow 127434, Russia

[#]E-mail: lapushkin@rgau-msha.ru

In this work, the spectrophotometric method with 1,5-diphenylcarbazide was used to determine the chromium (VI) content in a number of the most demanded brands of phosphate fertilizers based on Kole apatite concentrate. According to the measurement results, chromium (VI) was not detected in the fertilizer samples. The efficiency of the photometric method was confirmed by the “introduced–found” method on samples of reactive monoammonium phosphate by introducing additives of water–soluble hexavalent chromium in the form of a standard sample solution. In the studied fertilizer samples, the presence of iron (II) in quantities several times higher than stoichiometrically necessary for the complete reduction of Cr(VI) to low-toxic Cr(III) was confirmed by the photometric method with *ortho*-phenanthroline. Based on the data obtained, it is concluded that, taking into account the presence of a significant excess of the reducing agent – Fe(II), supplied with extraction phosphoric acid produced from Kole apatite concentrate, the presence of toxic Cr(VI) in mineral fertilizers based on ammonium phosphates is excluded. Taking into account the tightening requirements for the heavy metals content, this may become one of the competitive advantage factors for Russian phosphate fertilizers producers in the European market.

Key words: phosphoric mineral fertilizer, heavy metals, chromium (VI), photometric method, ammonium phosphate, diammonium phosphate.