

КОНТРОЛЬ ГУМАТНОЙ ДЕТОКСИКАЦИИ ОТХОДОВ ФОСФОГИПСА МЕТОДАМИ БИОТЕСТИРОВАНИЯ

М.А. Каниськин, В.А. Терехова, А.С. Яковлев

**МГУ им. Ломоносова,
Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН**

Для решения экологических проблем, связанных с восстановлением плодородия почв и связывания токсических компонентов, широкое применение находят препараты, в состав которых входят гуминовые соединения. Известно, что воздействие на бытовые и промышленные отходы с использованием специфического органического вещества — гумуса или его основного компонента — гуминовых кислот, при регулировании рН среды позволяет проводить детоксикацию таких отходов и предотвращать их вредное влияние на окружающую среду и организм человека. В последние годы разработаны и апробированы эффективные технологии детоксикации загрязненных почв и грунтов, основанные на применении гуминовых и гумино-минеральных веществ (ГМВ). При внесении в загрязненные почвы и грунты ГМВ прочно связывают ионы тяжелых металлов, переводя их в неподвижные (водонерастворимые) формы, сорбируют и полностью обезвреживают органические экотоксиканты [2].

Огромные количества химических отходов образуются при производстве минеральных удобрений. Например, согласно данным 2003 г., в Воскресенском районе Московской области на полигоне ОАО "Воскресенские минеральные удобрения" (рис. 1) складировалось около 2 млн т фосфогипса в год.

Дополнительным источником воздействия на окружающую

среду является техническая дорога, по которой происходит транспортировка фосфогипса с завода на полигон. В процессе перевозки возможен ветровой перенос частиц фосфогипса и их осаждение, в зависимости от размера, на различном удалении от дороги.

Фосфогипс (Технологический регламент ОАО "Воскресенские минеральные удобрения" (1993)), является отходом производства экстракционной фосфорной кислоты, которая получается разложением хибинского апатита серной кислотой. Фосфогипс по внешнему виду представляет собой тонкий порошок (супесь или пылеватый песок) серого цвета и имеет следующий элементный состав, %:

29,36 CaO; 43,55 SO₂; 0,36 P₂O₅_{общ.}; 0,01 P₂O₅_{водораств.}; 2,34 SrO_{общ.}; 0,064 SrO_{водораств.}; 0,12 Al₂O₃; 0,16 Fe₂O₃; 0,007 Na₂O_{водораств.}; 0,02 Na₂O_{общ.}; 0,02 K₂O_{общ.}; 0,003 K₂O_{водораств.}; 0,37 SiO₂; 0,11 F_{общ.}; 0,005 F_{водораств.}.

Исходя из элементного состава фосфогипса рассчитан его компонентный состав, %: 90,1 CaSO₄·2H₂O; 0,11 Ca₃(PO₄)₃F; 4,03 SrSO₄; 0,22 AlPO₄; 0,007 Al(H₂PO₄)₃; 0,006 Fe(H₂PO₄)₃; 0,3 FePO₄; 0,08 (Na,K)AlSiO₄; 0,008 K₂SiF₆; 4,7 H₂O_{гигр.}.

Согласно литературным данным основными токсикантами в составе фосфогипса являются соединения фтора и фосфора. Кроме того фосфогипс определяет кислую реакцию среды (рН = 2,8).

Экотоксикологическая оценка и расчетные методы определения класса опасности данного вида отходов, проведенные в соответствии с "Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды" (Приказ МПР России от 15 июня 2001г. №511), показали принадлежность их к IV классу опасности [3]. В настоящее время проводится поиск эффективных средств и способов для ускоренного формирования почв и восстановления биосферных процессов на таких рукотворных горах из отходов химического производства [4]. В первую очередь важной задачей представляется снижение токсичности отходов фосфогипса [5]. В качестве одного из возможных вариантов ремедиации отвалов фосфогипса, по нашему мнению, можно рассматривать применение гумино-минерального концентрата. В результате переработки бурых и окисленных каменных углей получают уникальные по своим свойствам, функциям и областям применения гуминовые кислоты и гумино-минеральные концентраты [2]. Однако воздействие таких сложных препаратов не всегда является однозначным и эффективным.

Цель данной работы состояла в исследовании степени токсичности отходов фосфогипса и определении возможности их детоксикации при обработке гумино-минеральным препаратом на основе методов биотестирования.

В настоящее время государственными природоохранными органами для задач экологического контроля рекомендовано несколько хорошо разработанных биологических тест-систем. Они имеют государственные свидетельства о метрологической аттестации и включены в федеральный реестр (ФР) методик и реестр природоохранных нормативных документов (ПНДФ). Перечень таких методик невелик. В тест-системах, в частности, лаборатории экотоксикологического анализа почв МГУ, исследуются острая и хроническая токсичность образцов почв, отходов и пр. по выживаемости равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum*, низших ракообразных *Daphnia magna*, *Ceriodaphnia affinis* и *Artemia salina*, а также зеленой протококковой водоросли *Scenedesmus quadricauda*. По показателям 50 %-ной летальности тест-организмов за предписанный в соответствующей методике срок, определяется экологическая токсичность испытуемого образца. С помощью этих методов проводят также определение безвредной кратности разбавления (БКР) исследуемой воды или водного экстракта из твердого образца, на основании которой можно судить о степени токсичности. Наряду с этими методами оценки объектов окружающей среды, в агроценозах проводится фитотестирование качества почв и выявление остаточного содержания пестицидов и пр. Методы фитотестирования не адаптированы к оценке экотоксичности отходов, однако в экспериментальных исследованиях для некоторых субстратов они вполне информативны.

В работе исследовались образцы отходов фосфогипса, отобранные в 2005 г. в Воскресенском районе Московской области на полигоне ОАО "Воскресенские минеральные удобрения".

В качестве детоксифицирующего агента применялся гумино-минеральный концентрат (ГМК) "Филайс". Рабочий раствор гуминового препарата для обработки фосфогипса, готовился из гумино-минерального концентрата, разбавленного водой в соотношении 2:3. При биотестировании и для разбавления препара-

тов использовали культивационную воду марки Аква Минерале.

Экспериментальные испытания токсичности водных экстрактов из отхода фосфогипса проводились после его обработки гумино-минеральным препаратом (ГМП). Экстракции подвергались 6 вариантов смеси фосфогипса и ГМП (рабочего раствора, приготовленного из ГМК) (табл. 1).

При приготовлении водных экстрактов навеску фосфогипса первоначально смешивали с ГМП (рабочим раствором ГМК), затем добавляли воду и взбалтывали на ротаторе в течение 2 ч. После этого раствор сифонировали и фильтровали через бумажный фильтр. Для проведения биотестов рН исследуемых водных вытяжек доводили до $pH = 7,0 \div 8,2$ и температуры $22 - 24 ^\circ C$, затем брали аликвоту в химический стакан объемом 30 мл.

Степень токсичности определяли по методике "Определение токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний *Daphnia magna*. ФР.1.39.2001.00282". В ходе исследований определяли ЛКР₅₀₋₉₆ (имеет ли место гибель 50 % тест-культур в течение 96 ч) и БКР₁₀₋₉₆ (имеет ли место гибель 10 % тест-организмов в течение 96 ч).

Помимо того, проводили оценку степени токсичности по прорастанию семян высших растений. Для этого 10 мл исследуемого образца экстракта заливали в стеклянные чашки Петри. На фильтровальную бумагу, уложенную на дно чашки Петри, раскладывали по 20 семян редиса обыкновенного (*Raphanus sativa*) и риса обыкновенного (*Oryza sativa*). Предварительно семена в течение суток замачивали в культивационной воде. По результатам исследований оценивали энергию прорастания семян (долю семян, проросших на 3 сут.), их всхожесть (долю семян, проросших на 7 сут.) и биомассу ростков.

Измерение значений рН водных экстрактов из разных образцов смеси фосфогипса с ГМП показало, что внесение гумино-

Таблица 1. Количественный состав образцов водных экстрактов, %

Номер образца	Фосфогипс	Гумино-минеральный препарат (рабочий раствор ГМК)	Вода
1	10	0	90
2	20	0	80
3	18	2	80
4	15	5	80
5	10	10	80
6	0	20	80



Рис. 1. Полигон ОАО "Воскресенские минеральные удобрения" (а, б) и дорога к нему (в)

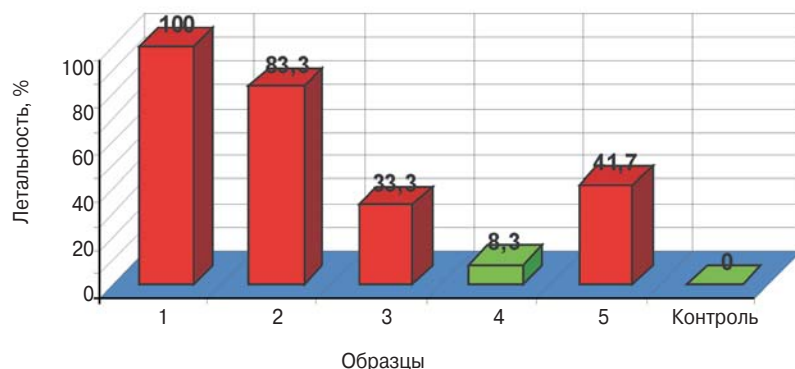


Рис. 1. Летальность тест-организмов *Daphnia magna Straus*, экспонированных 96 ч в водных экстрактах при разном соотношении фосфогипса с гумино-минеральным препаратом

вых веществ уменьшает избыточную кислотность изучаемого отхода.

Проведённые исследования экологической токсичности образцов экстрактов фосфогипса показали, что без обработки гуматными препаратами отход

токсичен, причём образцы водных экстрактов № 1 (pH = 2,66) и №2 (pH = 2,38), т.е. смеси содержащие 20 и 10 % фосфогипса, обладают острой токсичностью — летальность тест-организмов достигала 100 и 83,3 % соответственно. В образце №3

(pH = 3,31) — летальность ниже 50 % (рис. 2). Таким образом, добавление ГМП в наименьшей из исследованных концентраций приводит к исчезновению острой токсичности, а в экстракте, полученном из смеси компонентов при соотношении фосфогипс 3: ГМП 1 (образец №4 (pH = 4,62)), наблюдается эффект полной детоксикации исследуемого отхода, поскольку летальность мальков дафний не достигает 10 %. Дальнейшее повышение содержание гуминовых веществ (при равном соотношении в смеси отхода и ГМП) вызывает обратный эффект, как свидетельствуют приведенные данные, отмечается возрастание экологической токсичности экстракта (образец №5 (pH = 5,37)). Образец №6 не анализировался из-за невозможности получения прозрачного экстракта. В контроле (pH = 7) наблюдалась 100 %-ная выживаемость ракообразных.

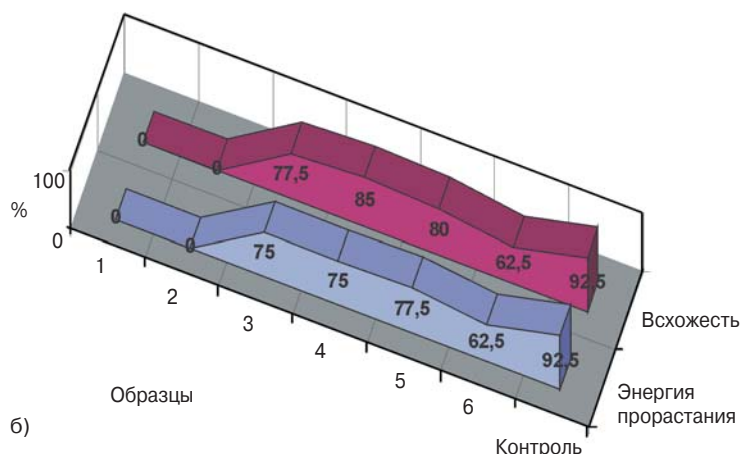
Исследование влияния водных экстрактов, содержащих только фосфогипс, на семена *Raphanus sativa* и *Orysa sativa* (рис. 2 и 3) также выявило снижение всхожести и энергии прорастания. При добавлении к фосфогипсу ГМП, как и в тест-системах с ракообразными, отмечено уменьшение токсичности, что отражалось на повышении всхожести и энергии прорастания семян.

Оценка биомассы проростков *Raphanus sativa* и *Orysa sativa* также показала наличие токсичности образцов фосфогипса, которая снижалась при применении ГМП. Причем внесение ГМП, даже при наличии отхода, увеличивает биомассу растений (рис. 4). Заметная стимуляция прироста биомассы наблюдалась у редиса: (образцы № 4 и № 5) имеют большую биомассу по сравнению с контролем.

Таким образом, примененные в работе методы биотестирования на основе гидробионтов, и высших растений, в условиях эксперимента положительно отреагировали на обработку отходов гумино-минеральным препаратом — ГМП "Филайс". Однако исходя из результатов биотестирования можно заключить, что чрезмерная обработка,



а)



б)

Рис. 2. Оценка влияния гумино-минерального препарата на токсичность образцов экстрактов фосфогипса (а) по энергии прорастания и всхожести семян *Orysa sativa* (б) (образцы № 1 и № 2 идентичны)

передозировка ГМП опасна. При обработке препаратом отходов фосфогипса в дозах, превышающих 50 % массы фосфогипса, токсичность отходов не снижается, а напротив, усиливается.

Внесение ГМП в относительно невысоких концентрациях способствует эффективному снижению токсичности отходов фосфогипса. Возможно, это связано, в первую очередь, со снижением кислотности фосфогипса. Тем не менее, с помощью метрологически аттестованной методики (ФР.1.39.2001.00282) выявлен важный эффект детоксикации, позволяющий переводить отходы фосфогипса, обработанные ГМП, уже к V классу опасности, т.е. в группу нетоксичных отходов. Кроме того, важно отметить, что реакция растений, проявившаяся в увеличении биомассы проростков, повышении всхожести, энергии прорастания семян, дает основание предлагать использование фиторемедиации как эффективного способа восстановления территории, занятой отвалами отходов фосфогипса.

Авторы выражают признательность Л.П. Ворониной и А.С. Горленко за помощь в организации исследования.

Литература

1. Perminova I.V., Kulikova N.A., Zhilin D. M. et al. Mediating effects of Humic Substances in the Contaminated environments. Concepts, Results, and Prospects, Viable Me of Soils and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation, Netherlands. Springer Printed, 2006.
2. Шульгин А.И. Доочистка нефте-содержащих вод с использованием органо-минерального сорбента // Тез. докл. Междунар. конф. "Новые технологии для очистки нефтезагрязненных вод, почв, переработки и утилизации нефтешламов". 10 — 11 декабря 2001 г. М.: "Ноосфера". 2001 г.
3. Терехова В.А., Горленко А.С., Долбнёва Е.А., Семенова Т.А., Яцуненко Т.Ю. Динамика некоторых биотических показателей в почвах, формирующихся на отвалах фосфогипса // Роль почвы в биосфере. Биоразнообразие и почвы. Труды Института почвоведения МГУ-РАН. М.: МГУ, 2004. Вып. 4.
4. Yatsunenkov T., Dolbneyva E., Poputnikova T., Rakhleeva A., Semenova T., Terekhova V. Investigations of some soil agents for plant debris biodegradation in undisturbed and phosphogypsum polluted environments // 13th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium (IBBS-13) 4-9 September, Abstracts Book, 2005. Madrid (SPAIN) P.
5. Terekhova V., Yatsynenko T., Dolbneyva E. Ecotoxicological and mycobiotic investigations on the phosphogypsum forming soils Int. Congress // Eurosoil-2004, Germany, Munchen, September 4-9, 2004. ■

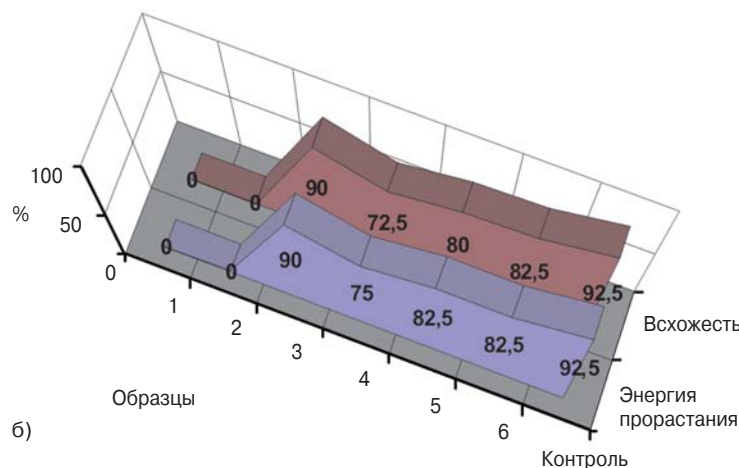
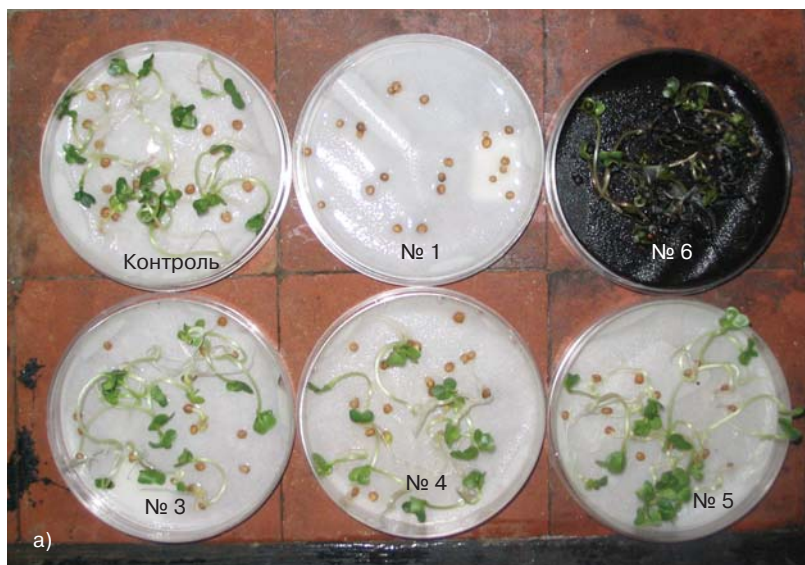


Рис. 3. Оценка влияния гумино-минерального препарата на токсичность образцов экстрактов фосфогипса (а) по энергии прорастания и всхожести семян *Raphanus sativa* (б) (образцы № 1 и № 2 идентичны)

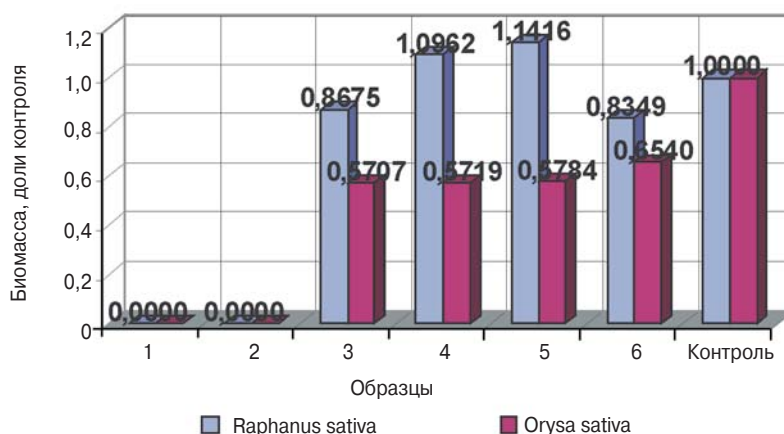


Рис. 4. Изменение биомассы ростков *Oryza sativa* и *Raphanus sativa* под влиянием водных экстрактов смеси фосфогипса и ГМП