

3. Ягодин Б. А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В. И. Агрохимия/ Под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Колос, 2002. – С.287-322.
4. Пейве Я. В. Биохимия почв. – М.: Госиздатсельхозлитературы, журналов и плакатов, 1961. – 422 с.
5. Анспок П. И. Микроудобрения: Справочник. – 2-е изд., перераб. и допол. – Л.: Агропромиздат, 1990. – С. 33-226.

6. Федеральный закон Российской Федерации «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» № 52-ФЗ от 30 марта 1999 г. Предельно допустимые концентрации ПДК химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.7.2041-06. Дата введения: 1 апреля 2006 г.

THE CONTENT OF COPPER AND MANGANESE IN SOD-PODZOLIC SOILS OF THE NORTH-WESTERN REGION OF THE NON-CHERNOZEM ZONE OF RUSSIA DURING THE LONG-TERM USE OF WASTE FROM PIG-BREEDING COMPLEXES

Popova N.P., Shevchenko V.A., Soloviev A.M.,
FSBSI «VNIIGiM im. A.N. Kostyakova», Moscow, Russian Federation

The research was carried out in LLC Ruchevskoe-1, Rzhevsky district, Tver region in 2012 ... 2018. on developed unproductive, sod-podzolic, light loamy soils. The influence of long-term use of organic fertilizers from pig-breeding complexes in the form of solid fraction of manure (60 ... 80 t / ha) and liquid waste (100 ... 120 m³ / ha) on the dynamics of the content of copper and manganese in the arable layer has been studied.

It was found that on soils with a leaching type of water regime over a six-year observation period, the weighted average copper content increased by 0.1 mg / kg of soil, which was within the experimental error and amounted to 1.7 mg / kg with an optimal value for the region of 2.45 mg / kg. At the same time, the long-term use of organic fertilizers significantly improved the provision of the studied lands with manganese, the content of which in the arable layer approached the optimal value and at the end of the observations amounted to 44.8 mg / kg with the optimal level of 50.5 mg / kg of soil. No excess of the MPC for these microelements was found in the soil.

Keywords: unproductive lands, organic fertilizers, trace elements, mobile copper, mobile manganese

DOI: 10.25680/S19948603.2021.123.21

РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ ОЦЕНКИ СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ МЫШЬЯКА

Г.А. Ступакова, к.б.н., Н.И. Аканова, д.б.н., Е.Э. Игнатьева,
Т.И. Щиплецова, Д.К. Митрофанов,
ФГНБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии
имени Д.Н. Прянишникова»
127434, Россия, Москва, ул. Прянишникова, 31а, e-mail: vniia@list.ru

Дан краткий обзор по содержанию мышьяка в почвах и минеральных удобрениях. При определении метрологических характеристик образцов минеральных удобрений разных производителей оценены характеристики неоднородности и стабильности образцов. Проведена аттестация четырех образцов состава минеральных удобрений на содержание мышьяка в 20 аккредитованных лабораториях. Установлены количественные величины содержания мышьяка в стандартных образцах (СО) комплексных минеральных удобрений в пределах от 1,36 до 30,3 мг/кг. На основе разработанных образцов проведены межлабораторные сравнительные испытания (МСИ) в 25 испытательных лабораториях (ИЛ) АПК на содержание мышьяка в СО состава минеральных удобрений. Представлены результаты МСИ, проведен анализ испытаний.

Ключевые слова: мышьяк, минеральные удобрения, межлабораторные сравнительные испытания.

Для цитирования: Ступакова Г.А., Аканова Н.И., Игнатьева Е.Э., Щиплецова Т.И., Митрофанов Д.К. Разработка методологии оценки состава комплексных минеральных удобрений на содержание мышьяка// Плодородие. – 2021. – №6. – С. 75-78. DOI: 10.25680/S19948603.2021.123.21.

Анализ литературных данных по содержанию мышьяка в разных типах почв достаточно противоречив [1], средняя концентрация этого элемента в почвах колеблется от 0,1 до 40 мг/кг [2]. Содержание мышьяка в почве зависит от её физико-химических свойств и поступления этого элемента с внешними источниками: отходами металлообрабатывающей промышленности, промышленными выбросами, минеральными удобрениями, пестицидами и др. [1]. Согласно СанПиН 1.2.3685-21 [3], мышьяк относится к 1-му классу опасности, величина ПДК/ОДК (валовое содержание) с учетом фона (кларка) от 2 до 10 мг/кг, в зависимости от pH почвы и её гранулометрического состава.

Тяжелые металлы в минеральных удобрениях [4] являются естественными примесями, содержащимися в

агрорудах. Поэтому количество их в минеральных удобрениях зависит от исходного сырья и технологии его переработки. Наиболее существенные как по набору, так и по концентрациям примесей тяжелых металлов фосфорные удобрения, а также удобрения, получаемые с использованием экстракционной ортофосфорной кислоты (аммофосы, аммофоски, нитрофосы, нитрофоски, двойные суперфосфаты) [5].

Отмечено [2], что в отечественном сырье мышьяка меньше, чем в зарубежном: в апатитах 0,6-2,4 мг/кг, в фосфоритах 15,4-43,2, в природных фосфатах из Бельгии и США 55 и 188 мг/кг соответственно. Содержание мышьяка в фосфорных удобрениях зависит не только от концентрации в исходном сырье, но и от особенности технологии производства и чистоты участвующих в

ней компонентов – серной и фосфорных кислот. Установлено [2], что удобрения из апатитового концентрата содержат мышьяк до 2 мг/кг, а из фосфоритов Каратау – до 30 мг/кг. Таким образом, при систематическом внесении минеральных удобрений, в частности фосфорных, в почву может накапливаться мышьяк.

При определении содержания примесных количеств мышьяка в минеральных удобрениях применяют методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [6] и фотометрии [7]. Системный подход к организации метрологического обеспечения аналитических работ с минеральными удобрениями предусматривает разработку стандартных образцов [8] и организацию на их основе межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ). Организация и проведение МСИ привлекает все больше внимания специалистов разных отраслей промышленности, сельского хозяйства, экологии. Главная задача МСИ – подтвердить на внешнем уровне результаты лабораторных измерений, информирующих о составе и свойствах продукции, объектов окружающей среды. Подтверждение такой информации повышает доверие со стороны потребителей и контролирующих органов.

Цель данной работы – установить количественное присутствие мышьяка в образцах минеральных удобрений разных производителей и на их основе провести межлабораторные сравнительные испытания в лабораториях АПК.

Методика. В качестве образцов для испытаний были выбраны минеральные удобрения разных производителей: аммофос NP 12:52 АО «МХК «ЕвроХим» (индекс образца МУ-01/2021); аммофос NP 12:52 ООО «ПГ «Фосфорит» (индекс образца МУ-02/2021); аммофос NP 10:46 ТОО «Казфосфат» (индекс образца МУ-03/2021); диаммофоска NPK 10:26:26 ПАО «Дорогобуж» (индекс образца МУ-02/2020).

Определение метрологических характеристик в образцах минеральных удобрений (однородность, стабильность, аттестованное значение, стандартную неопределенность аттестованного значения) проводили с учетом положений [9-11].

Исследование однородности материала образцов минеральных удобрений осуществляли до начала аттестационных анализов. Содержание мышьяка в контрольных образцах удобрений определяли способом межлабораторной аттестации в 20 аккредитованных испытательных лабораториях АПК на соответствие [12]. Исследования и обработку результатов для оценки неопределенности от нестабильности проводили в соответствии с [11]. Содержание мышьяка определяли фотометрическим методом [7]. Участниками МСИ были 25 испытательных лабораторий АПК, выполняющих анализ минеральных удобрений. При проведении МСИ каждая лаборатория-участник получала комплект стандартных шифрованных образцов в количестве 4 штук вместе с техническим заданием. Качество анализов минеральных удобрений на содержание мышьяка оценивали по Z-индексу в соответствии с РМГ 103-2010 [13].

Результаты и их обсуждение. Исследования однородности показали, что материал всех контрольных образцов удобрений однороден по содержанию мышьяка. Характеристику погрешности, обусловленной неоднородностью, учитывали при оценивании погрешности аттестованного значения.

Оценку стабильности СО давали по результатам периодического контроля аттестованных значений в течение 3 мес в образцах МУ-01/2021, МУ-01/2021, МУ-01/2021 и 12 мес в образце МУ-02/2020 (1/2 часть предполагаемого срока годности экземпляра). Для оценки неопределенности от нестабильности были проведены экспериментальные исследования и обработка результатов в соответствии с методикой оценивания характеристики стабильности [11]. Определен срок годности экземпляров контрольных образцов. Для МУ-01/2021, МУ-01/2021, МУ-01/2021 срок годности составляет 6 мес, для МУ-02/2020 – 2 года. В период исследований расфасованные в полиэтиленовые банки с закручивающимися крышками образцы хранились в специальном помещении при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$ и относительной влажности не более 70%.

Аттестованные значения образцов состава минеральных удобрений и неопределенность аттестованных значений приведены в таблице 1.

1. Результаты аттестации массовой доли мышьяка в контрольных образцах состава минеральных удобрений

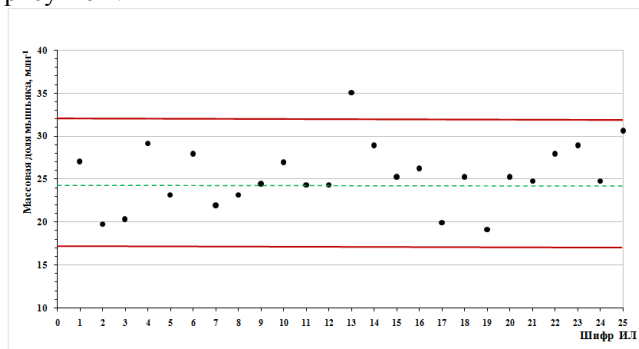
№	МУ-01/2021	МУ-02/2021	МУ-03/2021	МУ-02/2020
1	19,2	7,5	22,7	1,17
2	19,8	8,3	24,4	1,20
3	20,4	8,6	25,4	1,24
4	20,7	8,7	25,5	1,24
5	22,1	9,0	25,6	1,26
6	22,5	9,2	28,6	1,28
7	23,2	9,6	28,7	1,30
8	23,5	10,1	29,0	1,30
9	23,8	10,1	29,8	1,33
10	24,4	10,1	30,0	1,36
11	24,4	10,1	30,2	1,36
12	24,5	10,3	30,3	1,36
13	25,3	10,4	30,3	1,37
14	26,3	10,5	31,1	1,37
15	27,0	10,9	32,7	1,40
16	27,1	10,9	33,2	1,40
17	28,0	11,5	34,0	1,41
18	28,0	11,5	37,4	1,51
19	29,0	11,6	38,3	1,54
20	29,0	12,2	38,6	1,80
Медиана	24,4	10,1	30,1	1,36
\bar{A}	24,4	10,1	30,3	1,36
$S_{\bar{A}}$	2,70	1,01	4,32	0,26
$\Delta_{\bar{A}}$	1,28	0,50	2,08	0,13
$\Delta_{\text{ат}}$	1,30	0,54	2,10	0,13

Примечание. \bar{A} – аттестованное значение СО; $S_{\bar{A}}$ – среднеквадратическое отклонение межлабораторной аттестации; $\Delta_{\bar{A}}$ – погрешность межлабораторной аттестации; $\Delta_{\text{ат}}$ – погрешность аттестованного значения с учетом погрешности от неоднородности.

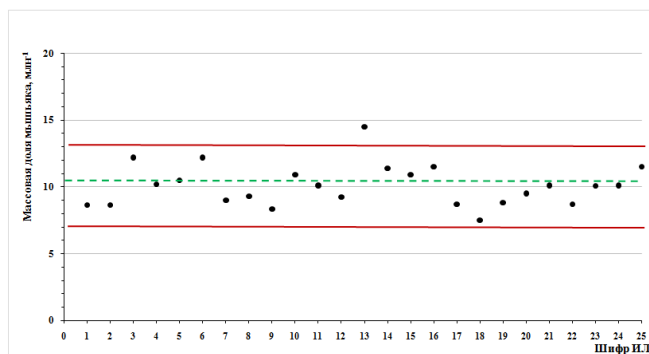
В результате аттестации состава образцов минеральных удобрений от разных производителей установлено количественное содержание мышьяка. В отечественных минеральных удобрениях (диаммофоска NPK 10:26:26 ПАО «Дорогобуж», аммофос NP 12:52 ООО «ПГ «Фосфорит», аммофос NP 12:52 АО «МХК «ЕвроХим») содержание мышьяка колеблется от 1,36 до 24,4 мг/кг, в зарубежном (аммофос NP 10:46 ТОО «Казфосфат») – до 30,3 мг/кг.

Полученные данные подтверждают, что концентрация мышьяка в минеральных удобрениях зависит от сырья и особенностей технологии. Уровень содержания мышьяка в образцах исследуемых удобрений не представляет серьезной экологической опасности с точки зрения загрязнения почв при их применении.

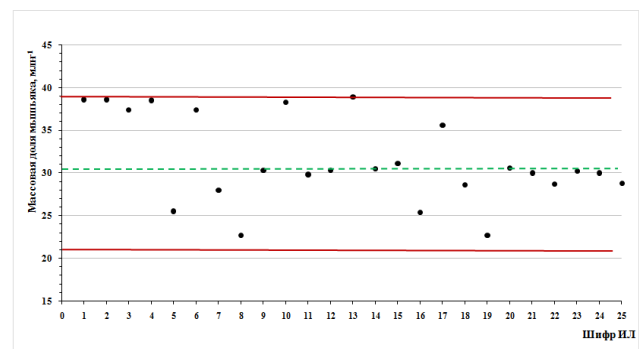
Распределение результатов испытаний показано на рисунке 1.



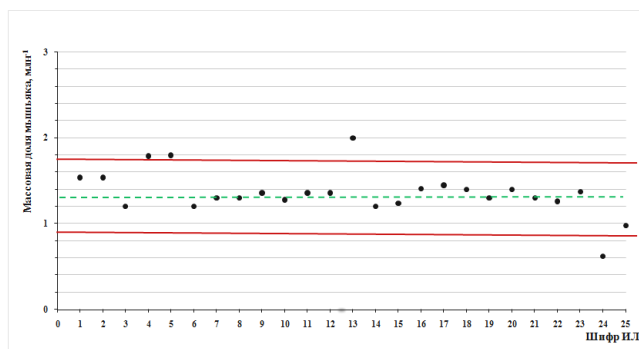
а



б



в



г

Рис. 1. График распределения результатов испытания массовой доли мышьяка:

а – СО МУ-01/2021 (аммофос NP 12:52 АО «МХК «ЕвроХим»);
б – СО МУ-02/2021 (аммофос NP 12:52 ООО «ПГ «Фосфорит»);
в – СО МУ-03/2021 (аммофос NP 10:46 ТОО «Казфосфат»);
г – СО МУ-02/2020 (диамофоска NPK 10:26:26 ПАО «Дорогобуж»).

Сплошной линией ограничен интервал $(\bar{A} \pm \Delta_d)$, в котором результаты анализов признаны удовлетворительными, пунктирной линией отмечено аттестованное значение СО.

Обработка экспериментальных данных проведена в соответствии с требованиями [13] по алгоритму оценки качества результатов испытаний с использованием Z – индекса по формуле

$$Z = (X - C) / \sigma (\Delta_d),$$

где X – результат испытаний; C – аттестованное значение СО для определяемого показателя (массовой доли мышьяка); $\sigma (\Delta_d)$ – среднее квадратическое отклонение погрешности, установленной для методики испытаний, равное $\Delta_d / 2$; Δ_d – допустимая погрешность (значение установленной для применяемой методики погрешности результатов испытаний, соответствующее аттестованному значению показателя в ОК).

Заключение о качестве результатов испытаний контролируемого объекта по каждому определяемому показателю делают на основе сравнения значения $|Z|$ с установленными нормативами контроля [13]:

- при $|Z| \leq 2$ – качество единичного результата анализа признают *удовлетворительным*;
- при $2 < |Z| \leq 3$ – качество единичного результата анализа признают *сомнительным* и подлежащим дополнительной проверке;
- при $|Z| > 3$ – качество единичного результата анализа признают *неудовлетворительным*.

Поскольку каждая ИЛ выполнила испытания четырех контрольных образцов состава минеральных удобрений на основе Z -индексов, рассчитанных для каждого результата испытаний, вычисляют значение Z_k по формуле

$$Z_k = \sum_{i=1}^n Z_i^2.$$

Заключение о качестве работы ИЛ при определении мышьяка в комплекте образцов состава минеральных удобрений делают на основе сравнения значения Z_k с нормативами контроля h_1 и h_2 , зависящими от числа n рассчитанных Z -индексов [13]:

- при $Z_k \leq h_1$ (9,5) качество работы ИЛ признают *удовлетворительным*;
- при h_1 (9,5) $< Z_k \leq h_2$ (18,5) качество работы ИЛ признают *сомнительным* и подлежащим дополнительной проверке;
- при $Z_k > h_2$ (18,5) качество работы ИЛ признают *неудовлетворительным*.

Значения h_1 и h_2 приведены в таблице 2.

2. Значения h_1 и h_2 в зависимости от числа Z -индексов (n)

n	h_1	h_2
3	7,8	16,3
4	9,5	18,5
5	11,1	20,5

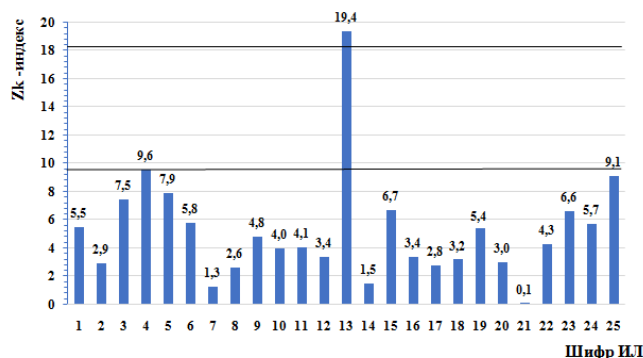


Рис. 2. График Z_k – критерия для массовой доли мышьяка в комплекте образцов состава минеральных удобрений

Результаты МСИ, полученные участниками по индексу Z_k приведены на рисунке 2. Большинство резуль-

татов оценено как удовлетворительное, один результат – как сомнительный (участник под №4) и один как неудовлетворительный (участник под №13). Получение неудовлетворительного результата потребует от участника МСИ анализа процедуры испытаний и проведения корректирующих мероприятий.

Выводы. 1. Содержание массовой доли мышьяка в образцах состава минеральных удобрений (диаммофоска NPK 10:26:26, аммофос NP 12:52 ООО, аммофос NP 12:52, аммофос NP 10:46) колеблется от 1,36 до 30,3 мг/кг, в зависимости от состава сырья и технологии производства.

2. Проведение МСИ показало, что большинство лабораторий-участников получили удовлетворительные сопоставимые результаты при анализе образцов состава минеральных удобрений на содержание мышьяка, что свидетельствует о высоком уровне технической компетентности ИЛ АПК.

3. Представленные виды минеральных удобрений могут применяться на территории Российской Федерации для оптимизации сельскохозяйственного природопользования, экологического и экономического благополучия без ограничений.

Литература

1. Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) // Почвоведение. – 2013. – №7. – С. 872-881.
2. Потатуева Ю.А., Игнатов В.Г., Карпова Е.А. Влияние фосфорных удобрений на содержание подвижных форм мышьяка в почвах // Агрохимия. – 2007. – №1. – С. 31-40.
3. Санитарные правила и нормы СанПин 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или)

безвредности для человека факторов среды обитания / Электронный ресурс <https://docs.cntd.ru/document/573500115>.

4. Горбунова Н.С., Стулин А.Ф. Содержание тяжелых металлов при длительном применении удобрений в агроценозах кукурузы на черноземах выщелоченных // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. – 2018. – №4. – С. 49-54.
5. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. – 142 с.
6. ГОСТ Р 58663-2019 Удобрения минеральные. Методы определения свинца, кадмия, мышьяка, никеля, ртути, хрома (VI), меди, цинка и биурета. – М.: – Стандартинформ, 2020. – 27 с.
7. МУ по определению мышьяка фотометрическим методом. – М., 1993. – 13 с.
8. Ступакова Г.А., Игнатъева Е.Э., Шиплецова Т.И., Митрофанов Д.К. Минеральные удобрения. Методы и способы контроля качества при их испытаниях // Земледелие. – № 5. – 2020. – С.23-27.
9. ГОСТ 8.531-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. Издание официальное. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2008. – 11 с.
10. ГОСТ 8.532-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ. Издание официальное. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 12 с.
11. Р 50.2.031-2003 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. Издание официальное. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 10 с.
12. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. – М.: ИПК Стандартинформ, 2020. – 25 с.
13. РМГ 103-2010 ГСИ. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам) посредством межлабораторных сравнительных испытаний. Издание официальное. – М.: ИПК Стандартинформ, 2011. – 22 с.

DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR ASSESSING THE COMPOSITION OF COMPLEX MINERAL FERTILIZERS FOR ARSENIC CONTENT

Stupakova G.A., Akanova N.I., Ignatyeva E.E., Shiplestova T.I., Mitrofanov D.K.

A brief overview of the arsenic content in soils and mineral fertilizers is given. When determining the metrological characteristics of samples of mineral fertilizers from different manufacturers, the characteristics of heterogeneity and stability of samples were evaluated. Certification of 4 samples of mineral fertilizers for arsenic content was carried out in 20 accredited laboratories. The quantitative values of the arsenic content in the reference samples of complex mineral fertilizers are set in the range from 1.36 to 30.3 mg/kg. On the basis of the developed samples, interlaboratory comparisons were carried out in 25 testing laboratories of the agro-industrial complex for the arsenic content in reference samples of the composition of mineral fertilizers. The results of interlaboratory comparisons are presented, tests are analyzed.

Keywords: arsenic, mineral fertilizers, interlaboratory comparisons

УДК: 632.954:632.95.024.4: 631.811.98

DOI: 10.25680/S19948603.2021.123.22

ФИТОТОКСИЧЕСКОЕ ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ ИМИДАЗОЛИНОВ НА СИДЕРАЛЬНУЮ КУЛЬТУРУ И СПОСОБЫ ЕГО УМЕНЬШЕНИЯ

С.С. Ладан, к.б.н.,

ФГНБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии
имени Д.Н. Прянишникова»

127434, Россия, Москва, ул. Прянишникова, 31а, e-mail: lab.ecotox@vniia-pr.ru

В целях снижения токсической нагрузки и ускорения деградации гербицидов рассмотрен прием сидерации озимой тритикале, как культуры, устойчивой к последствию. Проведен сравнительный анализ применения регуляторов (агрохимикатов и пестицидов) в посеве сидерата в целях снятия фитотоксического стресса, вызванного применением имидазолинов в технологии выращивания предшественника. Установлено, что урожай зеленой массы на фоне примененных гербицидов достоверно снижался от 5 до 32% в зависимости от почвенно-климатических условий и дозы гербицида. Применение регуляторов роста повышало урожайность в среднем от 7 до 11% в зависимости от почвенно-климатических условий. Наиболее эффективно токсический стресс подавлял-