

4. **Аскельрод Л.М., Гришенков Е.Е., Кащеев И.Д.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топков. Справочник в 2-х книгах. Книга 2 Служба огнеупоров. — М.: Интермет Инжиниринг, 2002. — Т. 2. — 656 с.

5. **Парфенюк А.С., Третьяков П.В., Костина Е.Д.** О разрушении кладки коксовых батарей из крупных огнеупорных бетонных блоков и традиционных динасовых огнеупоров // Кокс и химия, 2004. — № 8. — С. 14–19.

6. **Третьяков П.В., Парфенюк А.С.** Обеспечение экологической безопасности и надежности термолизных печей для переработки углеродсодержащих спекающихся масс / Машиностроение и техносфера XXI века // Сборник научных трудов XIII международной научно-технической конференции в г. Севастополе 11–16 сентября 2006 г. В 5-ти томах. — Донецк: ДонНТУ, 2006. — Т. 5. — С. 298–302.

7. **Богданов Дж., Козин Ф.** Вероятностные модели накопления повреждений. — М.: Мир, 1989. — 344 с.

8. **Третьяков П.В.** Моделирование процесса разрушения кладки простенков коксовых батарей. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2005. — Випуск 95. — С. 130–136.

9. **Третьяков П.В., Парфенюк А.С., Костина Е.Д., Алексеева О.Е.** Предотвращение и компенсация образования трещин в огнеупорной кладке – главный фактор продления ресурса тепловых агрегатов // Машиностроение и техносфера XXI века. Сборник научных трудов XIV международной научно-технической конференции в г. Севастополе 17–22 сентября 2007 г. В 5-ти томах. — Донецк, 2007. — Т. 4. — С. 64–68.

© Третьяков П.В., Парфенюк А.С., Алексеева О.Е., Власов Г.А., Кауфман С.И., 2009

Рецензент д.х.н., профессор ДонНТУ Бутузова Л.Ф.

УДК 661.632:546.79

**Хоботова Е.Б., Уханьова М.І., Гречишкіна О.В.** (Харківський національний автомобільно-дорожній університет)

### РАДІАЦІЙНО-ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ КАЛІЙНИХ ДОБРІВ

*Зроблено розрахунки питомих радіоактивностей ґрунту при поверхневому та глибинному внесенні калійних добрив. Показано, що рівні забруднення вище ніж залишкові допустимі концентрації радіонуклідів. Рекомендовано корекція норм внесення добрив згідно їх радіоактивним властивостям.*

Основний внесок (60–90%) в колективну дозу опромінювання Землі вносять природні джерела іонізуючого випромінювання, які формують природний радіаційний фон. Окрім природного радіаційного фону виділяють також техногенно — змінений фон. Він є іонізуючим випромінюванням від природних джерел, що зазнали певні зміни в результаті діяльності людини. Причинами такого зміненого фону можуть бути, наприклад, викиди теплових електростанцій, що працюють на викопному паливі; використання природного газу і вугілля для приготування їжі і обігріву приміщень; герметизація приміщень в цілях економії тепла; використання в будівництві матеріалів з підвищеним вмістом природних радіонуклідів; використання фосфорних та калійних добрив, що містять природні радіонукліди, такі як  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  і  $^{40}\text{K}$ .

Робота виконана у рамках державної програми охорони навколишнього середовища — 4-ий напрямок науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України. Метою роботи було вивчення радіоактивних властивостей

калійних добрив, яке дозволить визначити рівень забруднення ґрунтів радіонуклідами і розрахувати їх залишкову допустиму концентрацію в ґрунті.

У літературі практично відсутні дані про рівні радіоактивності калійних добрив. Відомо [1], що в калійних добривах на 1 г калію приходить 29,6 Бк <sup>40</sup>К, так як у природному калії 0,0118% <sup>40</sup>К з питомою активністю 250 кБк/кг.

Експериментальне визначення питомих активностей радіонуклідів в зразках калійних добрив проводилося за допомогою гама-спектрометричного методу з напівпровідниковим детектором. У зразках калійних добрив була виявлена наявність природних радіонуклідів (ПРН) (таблиця 1). Аналіз даних показав, що сумарна питома радіоактивність проб добрив коливається в межах від 2470 до 6190 Бк/кг. Для досліджених калійних добрив характерна присутність двох ПРН: <sup>226</sup>Ra і <sup>40</sup>K. Основним радіонуклідом є <sup>40</sup>K. Найбільша активність 6190 Бк/кг у пробі Hortipray МКР05234. Присутність в добриві Гідрокомплекс (виробництво Польщі) радіонукліду <sup>226</sup>Ra (внесок 0,4%) суттєво не збільшує суму питомих активностей.

Згідно нормам радіаційної безпеки [2], питома активність природних радіонуклідів в азотно-фосфорних добривах і меліорантах не повинна перевищувати:

$$A_U + 1,2A_{Th} \leq 2,8 \text{ кБк/кг}, \quad (1)$$

де  $A_U$  і  $A_{Th}$  – питомі активності <sup>238</sup>U (або <sup>226</sup>Ra) і <sup>232</sup>Th (або <sup>228</sup>Th), які знаходяться в рівновазі з іншими членами уранового і торієвого сімейств.

Для всіх досліджуваних зразків азотно-фосфорних добрив виконується умова (1). Однак присутність у зразках добрив ізотопу <sup>40</sup>K, який не враховується формулою (1), не дозволяє зробити висновок о відсутності небезпеки при використанні даних добрив.

**Таблиця 1.** Результати γ-спектрометричного аналізу калійних добрив

№ п/п	Добрива (% K; % N; % P)	Питома радіоактивність, Бк/кг (вклад, %)		Сума питомих активностей, Бк/кг
		<sup>226</sup> Ra	<sup>40</sup> K	
1	Мастер (18.18.18)	-	2470,0 (100 %)	2470,0
2	Мастер (38.3.11)	-	4890,0 (100 %)	4890,0
3	Гідрокомплекс (Польща) (18.12.11)	10,1 (0,4 %)	2760,0 (99,6 %)	2770,1
4	Hortipray МКР05234 (34.0.52)	-	6190,0 (100 %)	6190,0

Розрахунок рівнів забруднення ґрунтів радіонуклідами було здійснено з урахуванням норми внесення калійних добрив у ґрунт [3] 90 кг/га. При внесенні добрива на поверхню ґрунту радіонукліди добрива також концентруються у його поверхневому шарі. Поверхневу активність ґрунту можна розрахувати за наступною формулою

$$C_{\text{поверхн.}} = \sum C_{\text{ПРН}} \cdot N, \text{ Бк/га}, \quad (2)$$

де  $\sum C_{\text{ПРН}}$  — сума питомих активностей радіонуклідів у калійних добривах, Бк/кг (табл. 1);  $N$ - норма внесення добрива, кг/га.

При оранні землі добрива та радіонукліди рухаються по профілю ґрунту. Іншими словами надана активність ПРН  $C_{\text{поверхн.}}$  розподіляється у певному

об'ємі. Таким чином питому активність ґрунту можна розрахувати за відношенням

$$C_{\text{ґрунт}} = \frac{C_{\text{поверх.}}}{V \cdot \rho}, \quad (3)$$

де  $C_{\text{ґрунт}}$  — питома активність ґрунту, Бк/кг ґрунту;  $V$  — об'єм ґрунту, що розраховується за формулою

$$V = S \cdot h, \quad (4)$$

де  $S$  — площа 1 га ( $10^4 \text{ м}^2$ );  $h$  — глибина ґрунту при оранні, рівна 0,3 м;  $\rho_{\text{ґрунт}} = 1 - 1,6 \text{ г/см}^3$  ( $\bar{\rho} = 1,3 \text{ г/см}^3 = 1300 \text{ кг/м}^3$ ).

Результати розрахунків зведені у таблицю 2.

**Таблиця 2.** Результати розрахунків поверхневої та питомої активностей при забрудненні ґрунтів радіонуклідами калійних добрив

№ п/п	Добрива	Поверхнева активність ґрунту, Бк/га	Питома активність ґрунту, Бк/кг
1	Мастер 18.18.18	$2,22 \cdot 10^5$	$5,69 \cdot 10^{-2}$
2	Мастер 3.11.38	$4,4 \cdot 10^5$	$1,128 \cdot 10^{-1}$
3	Гідрокомплекс (Польща)	$2,49 \cdot 10^5$	$6,38 \cdot 10^{-2}$
4	Hortipray МКР05234	$5,57 \cdot 10^5$	$1,428 \cdot 10^{-1}$

Активність, яка вноситься у ґрунт з калійними добривами, у середньому по Харківській області дорівнює  $0,798 \text{ Бк/м}^2$  [4]. Порівняння з отриманими експериментальними даними показує, що при внесенні досліджених калійних добрив активність буде перевищувати середнє значення від 28 до 70 разів.

Навіть для Золочівського району (середнє значення поверхневої активності найвище по області  $2,28 \text{ Бк/м}^2$ ) кратність перевищення максимально складе 24. За 50 років внесення добрива Hortipray МКР05234 (максимальне значення) питома активність ґрунту буде дорівнювати  $7,14 \text{ Бк/кг}$ . Дане значення нижче, чим природний вміст  $^{40}\text{K}$   $34-620 \text{ Бк/кг}$  [4].

Справжня небезпека, пов'язана із забрудненням ґрунту ПРН може бути з'ясована порівнянням питомої активності ґрунту із залишкової допустимої концентрацією ПРН у ґрунті, яка розраховується на основі допустимих рівнів забруднення продуктів харчування.

Значна частина калійних добрив засвоюється рослинами. При дотриманні норм внесення добрив в ґрунт звичайно не виникає проблем з їх залишковими кількостями. Але можлива і інша ситуація. Якщо в ґрунті накопичується надмірна кількість калійних добрив, то виникає антропогенне навантаження на ґрунт. Розрахунковий метод залишкової допустимої концентрації (ЗДК) забруднюючих речовин в ґрунті заснований на використанні нормативів з допустимих залишкових кількостей ксенобіотиків в продуктах харчування рослинного походження. Розрахунок ЗДК<sub>добр.</sub> може проводитися за формулою

$$\text{ЗДК}_{\text{добр.}} = 1,23 + 0,48 \cdot \lg \text{ДЗК}, \quad (5)$$

де ЗДК — залишкова допустима концентрація забруднюючих речовин у ґрунті, мг/кг; ДЗК — допустима залишкова кількість забруднюючих речовин (для продуктів харчування), мг/кг.

Оскільки дані по ДЗК для калійних добрив відсутні, то можна скористатися розрахунковим методом, згідно якому ДЗК визначають по величині максимально недіючої дози (МНД) за формулою:

$$\text{ДЗК} = \frac{0,8 \cdot \text{МНД}_{\text{люд.}}}{0,9}, \quad (6)$$

яка припускає, що 80% забруднюючих речовин, в нашому випадку — калійних добрив, поступає за добу з їжею, а 0,9 кг — це їжа рослинного походження;  $\text{МНД}_{\text{люд.}}$  — максимальна недіюча доза для людини, яка розраховується за наступною формулою

$$\text{МНД}_{\text{люд.}} = \frac{\text{МНД}_{\text{тв.}}}{K_6}, \text{ мг/кг}, \quad (7)$$

де  $K_6$  — коефіцієнт небезпеки. Оскільки калійні добрива є сполуками, що володіють помірною стійкістю і слабкою кумуляцією, то для них значення  $K_6$  мінімально і рівне 50;  $\text{МНД}_{\text{тв.}}$  — максимальна недіюча доза для тварин, мг/кг.  $\text{МНД}_{\text{тв.}}$  визначається в дослідях на тваринах або розрахунковим шляхом з урахуванням кумулятивних властивостей сполук за шкалою Красовського з використанням  $\text{ЛД}_{50}$  за формулою

$$\text{МНД}_{\text{тв.}} = \frac{\text{ЛД}_{50}}{100}, \quad (8)$$

де  $\text{ЛД}_{50}$  — середньолітальна доза, визначена в дослідях на тваринах. Для калійних добрив  $\text{ЛД}_{50 \text{ тв.}}$  складає 0,77 г/кг [5]; 100 — емпіричний коефіцієнт для малокумулятивних речовин.

Таким чином, значення максимально недіючих доз рівні

$$\text{МНД}_{\text{тв.}} = \frac{0,77}{100} = 7,7 \text{ мг/кг},$$

$$\text{МНД}_{\text{люд.}} = \frac{7,7}{50} = 1,54 \cdot 10^{-1} \text{ мг/кг}.$$

Значення ДЗК складає

$$\text{ДЗК} = \frac{0,8 \cdot 0,154}{0,9} = 0,137 \text{ мг/кг}.$$

Звідси, значення  $\text{ЗДК}_{\text{добрив.}}$  дорівнює

$$\text{ЗДК}_{\text{добр.}} = 1,23 + 0,48 \cdot \lg 0,137 = 0,816 \text{ мг/кг ґрунту}.$$

Знаючи питому активність ПРН в калійних добривах (таблиця 1), можна розрахувати ЗДК кожного радіонукліда в ґрунті. Залишкова активність ПРН в ґрунті визначається по формулі

$$C_{\text{ПРН ґрунт}} = \text{ЗДК}_{\text{добр.}} \cdot C_{\text{ПРН}}, \quad (9)$$

де  $C_{\text{ПРН ґрунт}}$  — залишкова активність радіонуклідів, Бк/кг ґрунту;  $C_{\text{ПРН}}$  — питома активність ПРН у калійних добривах, Бк/кг.

ЗДК кожного радіонукліда у ґрунті визначаємо через періоди напіврозпаду ПРН. Оскільки радіоактивна постійна визначається як відношення активності до загального числа атомів нукліда

$$\lambda = \frac{c}{a}, \quad (10)$$

то

$$a = \frac{c}{\lambda} = \frac{c \cdot T}{0,693}, \quad (11)$$

де  $T$  — період напіврозпаду ПРН: радій-226 —  $T_{1/2}=1622$  роки; калій-40 —  $T_{1/2}=1,31 \cdot 10^9$  років;  $c$  — залишкова активність ПРН, Бк/кг;  $a$  — загальна кількість атомів нукліда.

Для переведення залишкової активності ПРН ( $C_{\text{ПРН}} \text{ ґрунт}$ ) у ЗДК<sub>ПРН</sub> слід застосувати відношення

$$\text{ЗДК}_{\text{ПРН}} = \frac{M \cdot C_{\text{ПРН}} \cdot T}{0,693 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}, \quad (12)$$

де  $M$  — молярна маса радіонуклідів, г/моль;  $6,02 \cdot 10^{23}$  — число Авогадро.

Результати розрахунків  $C_{\text{ПРН}}$  і ЗДК<sub>ПРН</sub> у ґрунтах зведені у таблицю 3.

**Таблиця 3.** Результати розрахунків залишкової  $C_{\text{ПРН}}$  і ЗДК<sub>ПРН</sub> у ґрунтах для зразків калійних добрив

№ п/п	Добрива	Залишкова $C_{\text{ПРН}}$ у ґрунті, Бк/кг		ЗДК <sub>ПРН</sub> у ґрунті, мг/кг	
		<sup>226</sup> Ra	<sup>40</sup> K	<sup>226</sup> Ra	<sup>40</sup> K
1	Мастер (18.18.18)	-	$2,016 \cdot 10^{-3}$	-	$7,98 \cdot 10^{-6}$
2	Мастер (38.3.11)	-	$3,99 \cdot 10^{-3}$	-	$1,58 \cdot 10^{-5}$
3	Гідрокомплекс (Польща)	$8,24 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-13}$	$8,91 \cdot 10^{-6}$
4	Hortipray МКР05234	-	$5,05 \cdot 10^{-3}$	-	$1,99 \cdot 10^{-5}$

Виходячи з результатів розрахунків видно, що залишкова активність радіонуклідів в ґрунті повинна бути менше ніж їхня питома активність при внесенні у 28 разів. Таким чином досліджені калійні добрива дають достатньо високий рівень забруднення ґрунту радіонуклідами у порівнянні з можливим залишковим рівнем. Для зниження питомої активності необхідно зниження норм внесення у порівнянні з літературними даними.

### Література

1. Коваленко Г.Д., Рудя К.Г. Радиоэкология Украины. — К.: ИПЦ «Київський університет», 2001. — 167 с.
2. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97). — К, 1998. — 159 с.
3. Копитко П.Г. Удобрения плодовых и ягодных культур. — К.: Вища школа, 2001. — 206 с.
4. Гриценко А.В., Коваленко Г.Д. Радиоэкология регионов Украины: Харьковская область. — Х.: ИД «ИНЖЭК», 2003. — 126 с.
5. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: Справ. изд./ В.А. Баженов, Л.А. Булдаков, И.Я. Василенко и др.; под ред. В.А. Филова и др. — Л.: Химия, 1990. — 464 с.

© Хоботова Е.Б., Уханьова М.І., Гречишкіна О.В., 2009

Рецензент д.х.н., професор ДонНТУ Шаповалов В.В.