

ОЦІНЮВАННЯ ЗАБРУДНЕНOSTІ ҐРУНТІВ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ВІДХОДІВ НА НЕСАНКЦІОНОВАНОМУ ЗВАЛИЩІ У М.СТРИЙ

Представлено результати обстеження земельної ділянки на території колишніх складів Міністерства оборони України, де у 2014 році було виявлено несанкціоноване звалище промислових відходів, невідомого складу. Було встановлено склад виявлених відходів. В результаті дослідження проб ґрунту відібраних в межах досліджуваної території, виявлено значне перевищення вмісту важких металів. Шляхом визначення сумарного показника забруднення ґрунтів встановлено, що вони відносяться до надзвичайно небезпечних та становлять екологічну небезпеку.

Ключові слова: промислові відходи, сумарний показник забруднення, утилізація, гальванічні відходи.

I.S. Fediv, K.V. Stepova

ASSESSMENT OF SOIL POLLUTION AND DETERMINATION OF WASTE CHEMICAL COMPOSITION AT UNAUTHORIZED STORAGE IN STRYI

The results of investigation of former military depot plot are presented. There was unauthorized chemical wastes storage found in 2014. The composition of chemical wastes is determined. The analysis of soil samples taken from investigated plot of land shows a significant overdraw of heavy metals content. Cumulative pollution index is calculated and it indicates that the soils are extremely polluted and are environmentally hazardous.

Key words: industrial wastes, cumulative pollution index, utilization, galvanic waste.

Проблема відходів в Україні. Проблеми з накопиченням та утилізацією твердих промислових відходів виникають і потребують свого вирішення в кожній цивілізованій країні. Не є винятком і Україна. Інвентаризація та статистична звітність за останні 10 років свідчать, що на підприємствах України щороку утворюється 1 млрд. твердих промислових відходів. Із них 100 млн. тонн – токсичні, а 2,5-3,5 млн. тонн – високотоксичні, які за європейськими стандартами відносяться до першого класу небезпеки. Поточні витрати на утримання токсичних відходів становлять щорічно понад 25% від вартості виробленої продукції.

В наш час існує практика вивозу промислових відходів, у тому числі токсичних, у місця неорганізованого складування, що становить особливу небезпеку для навколишнього середовища. Кількість відходів на несанкціонованих смітниках постійно росте. Головні причини цього — переповненість наявних полігонів, необхідність поховання токсичних відходів і відсутність фінансування для нового будівництва.

Проблема несанкціонованого захоронення токсичних відходів віднедавна стала актуальною і для м. Стрий. Так 21 липня 2014 року на земельній ділянці, що знаходиться у м. Стрий (вул. Сколівська, 14) виявлено відходи невідомого походження. Небезпечні відходи, за рішенням Стрийської міської ради, вилучили з ґрунту і перенесли в складське приміщення до завершення слідчих дій, які тривають з 2014 року до сьогодні.

Тому метою нашої роботи є визначення фізико-хімічного складу відходів та встановлення сумарного показника забруднення для подальшого розроблення плану їх утилізації.

Огляд літератури. Серед твердих промислових відходів за обсягами утворення домінують токсичні відходи, які містять важкі метали (хром, свинець, нікель, кадмій, ртуть). Переважно це відходи підприємств чорної і кольорової металургії, хімічної промисловості, машинобудування (гальванічні виробництва), гірничо-хімічні комбінати та інші.

В нашій державі нараховується близько 300 накопичувачів твердих токсичних відходів, які побудовані без належного технічного захисту і стали джерелом екологічної небезпеки регіонального масштабу [1]. В Україні на сьогодні існує значний розрив між прогресуючим накопиченням твердих токсичних відходів і заходами з їх утилізації та знешкодження, що загрожує поглибленням екологічної кризи (рис. 1).

Гальванічні шлами утворюються при переробці стічних і промивних вод, відпрацьованих технологічних розчинів і електролітів та концентратів, одержаних після очищення стоків. Нерозчинні гідроксиди металів під впливом кислого вологого середовища здатні переходити у розчин і спричинити забруднення навколишнього середовища. Тому шлами гальванічних виробництв зберігають лише на спеціальних полігонах промислових відходів [2].

Технології вилучення важких металів зі шламів ґрунтуються на кислотному або аміачному розкладі шламу з наступним концентруванням і виділенням металів. Запропоновано кілька схем вилучення металів:

1) розкладення шламу сульфатною кислотою, видалення нерозчинного осаду фільтруванням, рідинна екстракція з отриманого розчину заліза з наступною його реекстракцією і осадженням солі або гідроксиду заліза, електроліз розчину, що залишився, з нерозчинними анодами і з виділенням на катоді металів;

2) розклад шламу 25% розчином аміаку, фільтрування суспензій і видалення нерозчинного осаду (Fe, Al, Ca, Mg, Si), електроліз з виділенням металеві міді, рідинна екстракція нікелю і цинку, окрема реекстракція нікелю і цинку з електролітичним виділенням їх у вигляді металів;

3) обробка шламу хлоридною кислотою, фільтрування суспензій, рідинна екстракція заліза за допомогою метилізобутилкетону, фільтрування залишкового розчину через аніонообмінну смолу, з якої сорбовані комплекси важких металів вимиваються шляхом ступінчастого зниження концентрації хлоридної кислоти [2,3].

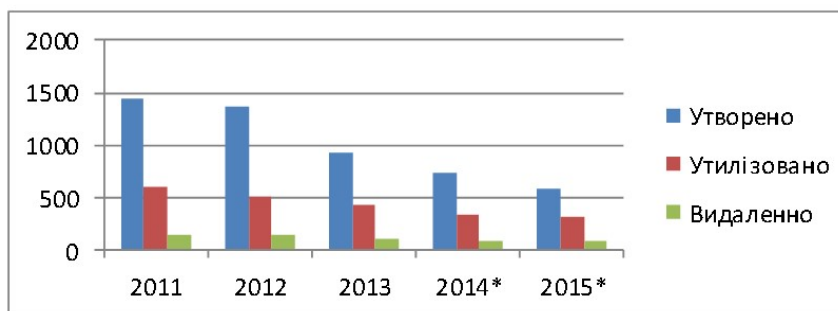


Рисунок 1 — Кількість відходів I-III класів небезпеки на території України [4]

*Без урахування тимчасово окупованої території Автономної Республіки Крим, м. Севастополя та зони проведення антитерористичної операції

Недоліками методів вилучення металів зі шламів є: високі капітальні та енергетичні витрати, технічна складність процесів, значна витрата реагентів.

Склад шламу гальванокоагуляційного очищення: залізо 30–60%; мідь 0,25–2,2%; цинк – до 0,11%, нікель 0,009–0,3%; хром 0,43–1,75%; вологість 2,5–6,5% (розмір частинок 0,01–0,05 мкм), кремнезем, продукти руйнування коксу [2].

Зважаючи на великі об'єми гальванічних осадів, їх можна утилізувати лише в промисловості будівельних матеріалів. В багатьох шламах основним компонентом є оксиди кальцію та силіцію, а вміст кольорових та чорних металів є незначним. Тому гальваношлами можуть бути використані для виробництва в'язучих речовин у таких напрямках утилізації: цементи і безвипальні будівельні матеріали: клінкерна цегла, газобетон; асфальтобетонні дорожні суміші; обпалювані будівельні матеріали: цегла, кераміка, черепиця, керамзит, пігменти; сплавлені та згрудковані продукти; металургійна переробка і ін. Значною перевагою є висока дисперсність осадів і тому відпадає необхідність їх подрібнення [2,3].

Дослідження зразків промислових відходів невідомого складу. В рамках цього дослідження обстежено земельну ділянку по вул. Сколівська, 14 (м. Стрий, Стрийський р-н, Львівська обл.), що колись належала військовій частині, де і було виявлено котлован розміром 11×6,6 м, у якому наявні відходи невідомого походження (сірий скам'янілий порошок із домішками синього кольору з запахом аміаку).

На досліджуваній території було проведено відбір проб ґрунтів:

- об'єднана проба ґрунту з території складів Міністерства оборони України за 50 м на північ від приміщення складу біля екскаватора, площа 72,6 м² (точка відбору №1);
- об'єднана проба ґрунту за 30 м на північний схід від приміщення складу біля залізничного полотна, площа 180 м² (точка відбору №2);
- фонові об'єднані проби ґрунту за 200 м на північний захід від проби №1, площа 25 м².

Відбір проб ґрунтів, зразків промислових відходів проводили відповідно до вимог ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

Вміст металів визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP/M8) на ICP/M5-спектрометрі VAKIAM ICPM8 M5820 (МУК 4.1.1483-03 «Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологических активностях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой»).

Для дослідження зразків промислових відходів, відібраних проб ґрунтів та повітря використовували колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2, спектрофотометр атомно-абсорбційний С-115-М1, іономір ЕЦ-01.

Результати та їх обговорення. За результатами аналізів відібраних проб ґрунтів виявлено перевищення забруднюючих речовин, які відображені у табл. 1.

Водневий показник рН (водна витяжка) перевищив фон у 8 разів.

Згідно з результатами лабораторних досліджень в об'єднаних пробах ґрунту №1 (50 м від приміщення складу) та № 2 (30 м від приміщення складу) виявлено значне перевищення відносно норм ГДК в ґрунті рухомих форм металів (кадмію, міді, свинцю, хрому, цинку), фонових концентрацій за хлоридами, фосфором).

За результатами фізико-хімічних і одорометричних досліджень зразків відходів встановлено, що це є дрібний порошок з грудочками діаметром 3-7 мм темно-сірого кольору. Окремі грудочки світло-сірого кольору. Запах має аміачний характер оцінений у 2,0 бали (запах, що відчувають пересічні особи), згідно з ДСанПіН №6027-А-91, рН водного розчину 1:1 становить 8,70-9,45.

Таблиця 1

Результати аналізів відібраних проб ґрунту

Речовина № проби	Pb	Cd	Zn	Cu	Cr	Хлориди	Фосфор
1	381 ГДК	53 Фон	4 ГДК	169 ГДК	8,7 ГДК	120 Фон	5 Фон
2	70 ГДК	40 Фон	4 ГДК	153 ГДК	22 ГДК	185 Фон	1,6 Фон

Експериментально встановлено, що при відстоюванні водної суміші (1:1) порошок реагує з водою з виділенням бульбашок газу та зміною концентрації водневих іонів із рН = 8,70 до рН = 9,45 протягом 48 годин. Це може свідчити про утворення та виділення в атмосферу аміаку або гідрозину, або аміну.

Для ідентифікації газу, який виділявся, були проведені дослідження, що свідчать про наявність в бульбашках газу аміаку.

В газі, що виділяється при контакті досліджуваного порошку з водою, можлива присутність високотоксичного фосфористого водню (PH₃) Для виявлення фосфористого водню використовували спеціальну індикаторну трубку Дрегера, в якій колір індикатора не змінився. Зроблено висновок, що в газі, який виділявся, фосфористий водень відсутній.

Проведення експертизи для визначення ступеня небезпеки відходів. Значна частина досліджуваних відходів має безпосередній контакт із об'єктами довкілля. Тому для визначення класу небезпеки таких відходів слід застосовувати ГДК їхніх хімічних складників у ґрунті (табл. 2).

Таблиця 2

Вміст хімічних елементів в досліджуваних зразках відходів

Елементи	мг/кг	ГДК у ґрунті, мг/кг*	Елементи	мг/кг	ГДК у ґрунті, мг/кг*
Na	1044,1		Mn	41,8	1500,0
Mg	477,0		Fe	474,3	
Al	7732,7		Zn	90,8	23,0
P	39,5		Ni	8,9	4,0
K	2519,1		Cu	141,0	3,0
Cr	13,7	6,0	Pb	15,0	6,0

*Гигиенические нормативы 2.1.7.12-1 – 2004.

Одержані результати свідчать про наявність значної кількості металів у складі досліджуваного зразка відходів та перевищення рівня чинних гігієнічних нормативів (ГДК у ґрунті) для хрому, нікелю, міді, цинку та свинцю, тому можна припустити, що маємо справу з відходами гальванічного виробництва, тому обчислюємо сумарний показник забруднення для оцінки забруднення ґрунтів.

Рівень небезпеки ґрунту для здоров'я людини оцінювався за показником сумарного забруднення (Z_з), який визначався за методикою Є.Г. Гончарука та відображає комплексний ефект впливу всієї групи хімічних елементів:

$$Z_z = \left(\sum_{i=1}^n K_{ci} \right) - (n - 1)$$

де Z_з – сумарний показник забрудненості ґрунту; K_{ci} – коефіцієнт концентрації i-го хімічного елементу в пробі ґрунту; n – кількість врахованих хімічних елементів.

В табл. 3 представлені результати розрахунків для визначення сумарного показника забруднення Z_з.

Таблиця 3

Розрахунки для визначення сумарного показника забруднення Z_з ґрунту

Компонент	Вміст, мг/кг		ГДК/за фон-ном, мг/кг	Кратність перевищення ГДК	
	Проба №1	Проба №2		Проба №1	Проба №2
1	2	3	4	5	6
Свинець (рухомі форми)	2289,04	421,72	5,08	450,60	83,02
Кадмій (рухомі форми)	5,30	4,07	0,10	53,00	40,70
Цинк (рухомі форми)	106,44	100,53	3,39	31,40	29,65
Мідь (рухомі форми)	507,77	458,84	1,90	267,25	241,49
Хром (рухомі форми)	52,73	132,36	0,13	405,62	1018,15

1	2	3	4	5	6
Амоній, в перерахунку на (NH ₄ ⁺)	55,95	7,13	8,44	6,63	0,84
Кальцій (водна витяжка)	2200,00	2150,00	2250,00	0,98	0,96
Магній (водна витяжка)	730,00	710,00	750,00	0,97	0,95
Сульфати (водна витяжка)	41,00	82,00	62,00	0,66	1,32
Хлориди (водна витяжка)	42600,00	65675,00	355,00	120,00	185,00
Фосфор (рухомі форми), у перерахунку на P ₂ O ₅	166,00	53,00	32,00	5,19	1,66
Сума				1342,29	1603,75

Звідси $Z_3 = 1342,29$ і $1603,75$ для першої та другої проб відповідно. У всіх випадках виявлено, що сумарний показник забруднення Z_3 є значно більшим за 128, а отже ґрунти відносяться до надзвичайно небезпечних. Існує небезпека збільшення рівня загальної захворюваності дитячого населення, жінок – у плані порушення репродуктивної функції (збільшення числа передчасних пологів та ін.).

Також існує проблема з землею, де перебували відходи до того, які були виявлені. Є дві альтернативи поводження з землями, забрудненими важкими металами: консервація або очищення. Поховання, викопування та вилучення, а також відомі фізичні й хімічні технології потребують значних фінансових затрат, знищують структуру або змінюють властивості ґрунту, зменшують його родючість. Мікробіологічні методи відновлення забруднених територій, як правило, передбачають попереднє вилучення значних об'ємів ґрунту.

Забруднені території потребують життєздатного рослинного покриву з метою обмеження міграції, запобігання забрудненню прилеглих сільськогосподарських угідь і прямого впливу на довколишні поселення. У наш час дикорослі та культурні види рослин здатні не лише протистояти патогенним організмам і паразитам, але й пристосовуватися до присутності цілого ряду ксенобіотиків у постійно зростаючих концентраціях.

Фітотехнології пропонують ефективні інструменти й екологічно привабливі рішення щодо відновлення ґрунтів та вод, забруднених металами, радіонуклідами, пестицидами та іншими органічними сполуками, отримання екологічно безпечної продукції і розвитку відновлюваних джерел енергії [5]. Одним із дієвих засобів реабілітації забруднених територій є фітомеліорація [6].

Висновки. За допомогою проведених досліджень вдалося встановити склад та можливе походження відходів з несанкціонованого звалища у м. Стрий. Було виявлено, що вміст важких металів в них суттєво перевищує чинні нормативи. В результаті визначення сумарного показника забруднення було встановлено, що ґрунти на досліджуваній ділянці належать до надзвичайно небезпечних, а отже потребують термінових заходів (утилізація відходів та фітомеліорація).

Список літератури:

1. Закон України "Про загальнодержавну програму поводження з токсичними відходами" від 14 вересня 2000 р. №1947-III – [Електронний ресурс]. Режим доступу: – <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/1947-14>
2. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. / Под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. – Изд. 2-е, перераб. и доп.; – М.: Глобус. 2002. – 352 с.
3. Петрова М. А. Адсорбційно-бар'єрні властивості бентоніту Язівського родовища як матеріалу протифільтраційних екранів / М. А. Петрова, М. О. Постнікова, К. В. Степова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 5(10). – С. 36-41.

4. Офіційний сайт Державної служби статистики України [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.ukrstat.org.ua>. – 2015.
5. Бузіна І. М. Дослідження стану ґрунтів в умовах установки техногенезу / Вісник Житомирського національного агроекологічного університету. – 2012. – № 2(1). – С. 232-240. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vzhnau_2012_2%281%29__34
6. Попович В. В. Фітомеліорація, як засіб виведення сміттєзвалищ із експлуатації. / Вісник ЛДУ БЖД. – 2015. – №11. – С. 126-130.

References:

1. Law of Ukraine "About State program of treatment of toxic waste" dated September 14, 2000 № 1947-SP, available at: – <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/1947-14> (accessed May 10, 2017)
2. Vinogradov, S.S. (2000), *Ekologicheskii bezopasnoe galvanicheskoe proizvodstvo* [Ecologically safe galvanic production] Globus, Moscow, Russia.
3. Petrova M.A., Postnikova M.O., Stepova K.V. (2014) Adsorption and barrier properties of bentonite from deposit Yazivske as material for geomembrane. East European journal of advanced technology, №5(10), pp 36-41.
4. Official website of State Statistics Service of Ukraine (2015), available at: <http://www.ukrstat.gov.ua/> (accessed April, 2017)
5. Buzina, I.M. (2012), "Soil studies in terms of technogenesis", *Transactions of Zhytomyr National Agroecological University*, vol. 2, no. 1, pp. 232-240.
6. Popovych V.V. (2015), "Phytomelioration as a factor decommissioning landfills", *Transactions of Lviv State University of Life Safety*, no. 11, pp. 126-130.

