

УДК 543.2:658.567

Н.В. Журавлева, Т.Н. Воропаева, О.В. Иваныкина

## КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Современный этап развития промышленного производства характеризуется большими объемами промышленных отходов, которые попадают в окружающую среду, способствуя ее загрязнению. Контроль промышленных отходов как наиболее токсичных, часто устойчивых к разложению и опасных для человека и среды его обитания является особенно актуальным. Исследования токсичности промышленных отходов связаны с осуществлением нормирования и лицензирования, а также совершенствования системы обращения с отходами, разработкой схем управления качеством окружающей среды на территориях складирования, формированием рынка вторичных ресурсов и вовлечением их в оборот в качестве сырья.

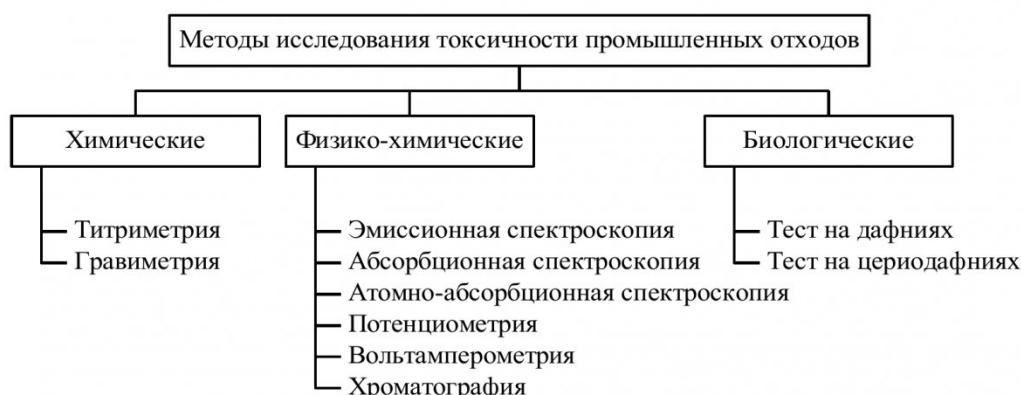
Основными задачами исследования отходов являются:

- максимальная идентификация качественного и количественного состава отходов;
- выделение приоритетных компонентов отходов, определяющих его токсичность;

личных загрязнителей. Одним из достоинств методов биотестирования является определение общей токсичности, обусловленной присутствием экотоксикантов, которые не нормируются существующими стандартами, однако обладают способностью вызывать разнообразные токсические, цитотоксические, генотоксические или мутагенные эффекты.

Химические и физико-химические исследования промышленных отходов включают определения широкого перечня приоритетных органических загрязнителей и токсичных неорганических соединений. Достоинством этой группы методов является большая информативность, что позволяет идентифицировать токсичные соединения в отходах.

Каждая группа методов имеет свои достоинства и недостатки. Применимость какого-либо одного или группы методов для исследований конкретного вида отходов определяется составом пробы и задачами исследования. Большинство



*Рис. 1. Методы исследования токсичности промышленных отходов*

- ориентировочное прогнозирование возможности и наиболее вероятных путей негативного воздействия отходов на окружающую среду и человека;
- расчет (определение) ориентировочного класса опасности отходов.

В исследованиях промышленных отходов предпочтение отдается современным аналитическим методам, которые обеспечивают определение токсичных веществ с наибольшей чувствительностью и селективностью. Для оценки токсичности отходов используются различные химические, физико-химические и биологические методы исследования (рис. 1).

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям биологического действия раз-

промышленных отходов являются сложными объектами для химического анализа, поэтому часто возникает необходимость в дополнительном проведении работ с целью оптимизации существующих аналитических методик.

На сегодняшний день в Кемеровской области принята следующая схема анализа отходов: определяется только основной компонентный состав (сумма результатов анализа должна быть близка к 100 %), который представлен в основном породообразующими элементами – Si, Fe, Al, Ca, Mg, S, O и т.д. (табл. 1).

Такой подход к исследованию отходов приводит к необъективным данным о токсичности, так как микроколичества токсичных элементов и органических веществ не определяются вовсе или

Таблица 1. Программа исследования токсичности отходов, действующая в Кемеровской области

Показатели	Диапазоны содержания в отходах, %	Включено/не включено в программу
Определение валового содержания компонентов: 1. Породообразующие соединения: SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , CaO, MgO, MnO, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, SO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , C, H 2. Влага общая 3. Тяжелые металлы 4. Органические токсиканты	97-99 1-3 0,001-0,03 0,00001 и менее	Включено Включено Ограничено включено Ограничено включено
Определение подвижных форм элементов	0,0001-0,001	Не включено
Определение водорастворимых форм элементов	0,00001 и менее	Не включено

Таблица 2. Комплексная программа исследования токсичности промышленных отходов

Этапы исследования	Определяемые показатели	Метод исследования
1. Предварительное исследование по определению валового содержания элементов спектральным полу-количественным методом в сложных пробах неизвестного состава	Cu, Pb, Zn, Co, Bi, Ni, Cr, Mn, Ti, As, Mo, Ag, Ba, Li, Sb, Sn, Ge, W, Yb, Ga, Be, Nb, Sc, Sr, Cd, Fe, Al, Si, Mg, Ca, K, Na, Hg, Zr, P, V, Y	Эмиссионная спектроскопия
2. Количественное определение содержания соединений в валовой, подвижной форме и водной вытяжке	Формальдегид, ацетон, метанол, CN <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> V <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mo <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , W <sup>6+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , pH SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> Бенз(а)пирен и другие 16 ПАУ, симм-триазиновые пестициды Хлорорганические пестициды Фенолы, летучие ароматические углеводороды, фосфороганические пестициды	Абсорбционная спектроскопия Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия Потенциометрия Гравиметрия Вольтамперометрия Титриметрия Жидкостная хроматография Газовая хроматография Хромато-масс-спектрометрия
3. Дополнительное исследование по идентификации органических загрязнителей в сложных пробах неизвестного состава	Органические экотоксиканты	Хромато-масс-спектрометрия
4. Биотестирование отходов V класса опасности	Общая токсичность	Биотестирование с использованием дафний в качестве тест-объектов

определяются в недостаточном объеме.

Программа изучения отходов, разработанная в ОАО «ЗСИЦентр» (табл.2) включает исследования по следующим направлениям: определение токсичных органических веществ (полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), фенолов, хлорорганических, фосфороганических и симм-триазиновых пестицидов, летучих ароматических углеводородов, нефтепродуктов, СПАВ, формальдегида); определение валовых, подвижных и водорастворимых форм токсичных неорганических веществ (V, Cd, Co, Mn, Cu, Mo, As, Ni,

Hg, Pb, Cr, Zn, Sb, W, фторид-, цианид-ионы). В результате такого комплексного исследования оценивается влияние отхода на окружающую среду (потенциальный запас токсичных элементов и веществ, поглощение их растениями и поступление в поверхностные и подземные воды).

При разработке программы комплексной оценки токсичности промышленных отходов выбор перечня токсичных элементов для исследования основывался на положениях нормативного документа [1], в котором приведены сведения о классе опасности химических веществ (табл. 3).

Этот список веществ может быть дополнен веществами, включенными в официальные перечни предельно-допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов и в почвах.

Оценка возможного неблагоприятного влияния промышленного отхода на окружающую среду проводится путем сопоставления уровня фактического содержания компонентов отхода в водном и буферном экстрактах с их ПДК для воды рыбохозяйственных водоемов (ПДКв) и содержания в мг/кг отхода с их ПДК в почве (ПДКп). Критерием загрязнения отхода является кратность превышения нормативов ПДКв и ПДКп. Показателем биологической активности отхода является соотношение подвижных и валовых форм агентов. На основании данных санитарно-химического анализа отхода рассчитывается ориентировочный класс опасности отхода.

Список определяемых химических веществ, предполагаемых компонентов отхода, составляется на основании данных о технологическом процессе производства – источника промышленного отхода. При отсутствии данных о составе отходов или их недостаточности на первом этапе исследований проводится предварительная оценка потенциальной опасности отходов методами эмиссионной спектроскопии и хромато-массспектрометрии.

Для изучения промышленных отходов используются следующие методы – хромато-массспектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, капиллярная газовая хроматография, атомной спектроскопия с применением оборудования фирмы «Varian» (США): хромато-массспектрометра Saturn 2000, жидкостного хроматографа серии 9012, газового хроматографа Star 3400, ICP Liberty Series II атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанный плазмой, SpectrAA 640Z GTA атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией, SpectrAA 640 атомно-эмиссионного спектрометра.

Таблица 3. Отнесение химических веществ, попадающих в почву из выбросов, сбросов, отходов к классам опасности

Класс	Химическое вещество
1	As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn, F, бенз(а)пирен
2	B, Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr
3	Ba, V, W, Mn, Sr, ацетофенон

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанный плазмой Optima 2000 (“PerkinElmer”, США) позволяет существенно снизить пределы определения элементов. Из группы современных инструментальных методов анализа хромато-массспектрометрия является одним из основных методов идентификации органических загрязнителей при изучении проб неизвестного состава.

По предложенной схеме исследован широкий перечень промышленных отходов предприятий черной [2, 3] и цветной металлургии [4], горной промышленности [5], теплоэнергетики [6], химико-фармацевтического производства [7], жилищно-коммунального хозяйства [8] и др. юга Кузбасса. Распределение приоритетных органических экотоксикантов, в частности ПАУ, для многих объектов изучено впервые [9, 10]. Систематизация проведена по 200 пробам отходов черной и цветной металлургии, 112 пробам вскрышных и вмещающих пород, 120 пробам золошлаковых отходов, 19 пробам осадков сточных вод.

Комплексный подход к исследованию промышленных отходов может быть использован для разработки методических рекомендаций, содержащих информацию по разным направлениям: по номенклатуре обязательных к изучению показателей для конкретных видов отходов, по определению какого либо одного загрязнителя в разных видах отходов, по возможностям аналитических методов в исследованиях групп отходов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ-17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
- Журавлева Н.В. Органические загрязнители в отходах промышленных предприятий Кемеровской области // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: Сб. докладов Первой Международной научно-практической конференции. / Под ред. Е.В. Протопопова: СибГИУ. - г. Новокузнецк, 2005. С.91-96.
- Журавлева Н.В. Приоритетные органические экотоксиканты коксохимического производства. // Металлургия России на рубеже XXI века: Сб. научн. тр. Международной научно-практической конференции./ Под общ. ред. Е.В. Протопопова: СибГИУ. - Новокузнецк, 2005. Том II. С.312-317.
- Журавлева Н.В., Бобкова Т.А. Определение полициклических ароматических углеводородов в отходах производства алюминия методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты: Труды региональной конференции, г. Новокузнецк, 9-11 октября 2003 г. / Под общ. ред. Ф.И. Иванова и В.К. Буторина: НФИ КемГУ. Новокузнецк, 2003. С.87-88.
- Иваныкина О.В., Журавлева Н.В., Старыгина А.Ю. Содержание тяжелых металлов в отходах горно-добывающей промышленности Кемеровской области. // Вестник горно-металлургической секции

РАЕН. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. Вып. 17: СибГИУ. Новокузнецк, 2006. С.174-179.

6. Журавлева Н.В., Бобкова Т.А. Определение полициклических ароматических углеводородов в золошлаковых отходах. // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. Вып. 14: СибГИУ. Новокузнецк, 2005. С.284-289.

7. Журавлева Н.В. Идентификация летучих органических соединений в отходах ОАО «Органика» методом статистического парофазного анализа в сочетании с капиллярной хроматографией и масс-спектрометрией // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты: Труды региональной конференции, г. Новокузнецк, 9-11 октября 2003 г. / Под общ. ред. Ф.И. Иванова и В.К. Буторина: НФИ КемГУ. Новокузнецк, 2003. С.84-85.

8. Иваныкина О.В., Журавлева Н.В., Старыгина А.Ю. Содержание токсичных элементов в осадках сточных вод очистных сооружений предприятий Кемеровской области. // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты: Труды II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, г. Новокузнецк, 4-6 октября 2006 г. / Под общ. ред. Ф.И. Иванова, С.А. Шипилова; НФИ КемГУ. – Новокузнецк, 2006. С.70-71.

9. Журавлева Н.В., Сенкус В.В. Приоритетные органические экотоксиканты в объектах окружающей среды Юга Кузбасса. // Вестник КемГУ, 2005. №3. С.29-36.

10. Журавлева Н.В., Бобкова Т.А. Изучение распределения полициклических ароматических углеводородов в почвах и оценка степени их техногенного влияния на окружающую среду. // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты: Труды II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, г. Новокузнецк, 4-6 октября 2006 г. / Под общ. ред. Ф.И. Иванова, С.А. Шипилова; НФИ КемГУ. – Новокузнецк, 2006. С.72-73.

□ Авторы статьи:

Журавлева Наталья Викторовна - канд. хим. наук, ведущий специалист по хроматографии ОАО «ЗСИ-Центр»	Воропаева Татьяна Николаевна - зам. генерального директора ОАО «ЗСИЦентр»	Иваныкина Оксана Владимировна - инженер-химик ОАО «ЗСИЦентр»
---	---	--