

Новый подход в разработке плана ремедиации почвы, загрязнённой промышленными отходами

© 2020. М. А. Шумилова, к. х. н., с. н. с., В. Г. Петров, д. х. н., в. н. с.,
Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения РАН,
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,
e-mail: mashumilova@mail.ru

В августе 2018 г. на территории сельскохозяйственных земель Алнашского района Удмуртской Республики произведён слив едких промышленных отходов. На основе химического анализа почвенных проб обнаружено, что промышленные отходы состояли из концентрированной соляной кислоты. Установлено, что стандартные методики определения хлоридов и нитратов в почвах невозможно использовать из-за перехода ионов железа (II) в железо (III) без проведения дополнительных операций по осаждению этих ионов. Определение нитратов по стандартному ионометрическому способу также невозможно в присутствии превосходящего количества хлоридов. Применение устройства для исследования особенностей поведения загрязняющих веществ в почвах позволило разработать и реализовать на практике план мероприятий по ремедиации сельскохозяйственных земель. Проведённый в течение года экологический мониторинг содержания поллютантов в загрязнённой почве зафиксировал положительный эффект проведённых операций.

Ключевые слова: загрязнённая почва, промышленные отходы, хлориды, нитраты, кислотность, ремедиация.

A new approach to developing a remediation plan for soil contaminated with industrial waste

© 2020. M. A. Shumilova ORCID: 0000-0001-5582-0258
V. G. Petrov ORCID: 0000-0002-8847-1899
Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
34, T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: mashumilova@mail.ru

After the spill of caustic industrial waste on the agricultural lands of the Alnash district of Udmurtia happened in August 2018, we were tasked with the prompt remediation of the affected farmland. A group of environmental and resource-saving technologists carried out regular sampling of four soil samples, including the control one from a conditionally clean soil, before the start of work and after taking technological measures for a long period.

Analysis of the water extract of contaminated soil samples a month after the spill showed a high acidity of the waste: pH = 1.5–2.2. The content of nitrates in the soil was determined by a photometric method; however, the acid trapped in the soil oxidized the iron (II) ions to iron (III); therefore, the formation of its complex of bright purple color makes further determination of nitrates problematic. The addition of a 5% sodium carbonate solution to the original soil filtrate at a ratio of 2:1 caused the formation of a precipitate of iron (III) hydroxide, which was filtered off and then the analysis was performed according to the procedure. According to the experimental data, nitrates in the contaminated soil did not exceed the values of the background sample.

The quantitative determination of chloride ions in the soil was carried out by argentometric method after preliminarily precipitating iron (III) with a sodium carbonate solution. The excess of the chloride content in the contaminated soil compared to the background was 113 to 213 times. A method for remediation of contaminated soil was developed at the experimental stand. The proposed measures made it possible to reduce the amount of pollutants in the affected soil to background values.

To exclude the ingress of hazardous industrial waste into the environment it is required to create specialized enterprises for their neutralization and disposal.

Keywords: polluted soil, industrial waste, chlorides, nitrates, acidity, remediation.

Современные темпы и масштабы антропогенных изменений в природе в результате производственной и сельскохозяйственной деятельности человека могут привести к необратимым негативным последствиям. В данных условиях актуальной задачей становится минимизация антропогенных воздействий за счёт разработки новых или модификации существующих технологических процессов [1], разработки способов эффективной очистки отходов производств [2, 3], разработки способов прогнозирования и регуляции уровня химического загрязнения в объектах окружающей среды (ОС) [4–7], разработки санации загрязнённой территории [8–13], совершенствования экологического мониторинга [14, 15]. Отсутствие специализированных предприятий по обезвреживанию опасных промышленных отходов приводит к тому, что в нарушение природоохранного законодательства происходит загрязнение такими отходами объектов ОС, при этом подвергаются риску здоровье населения, сельскохозяйственных и диких животных. После произошедшего в августе 2018 г. разлива едких промышленных отходов на сельскохозяйственных землях Алнашского района Удмуртии стала необходимой ремедиация загрязнённой почвы. Цель представленной работы заключалась в разработке плана санации повреждённой почвы с применением специального стенда и проведении практиче-

ских мероприятий по ликвидации последствий разлива промышленных отходов.

Материалы и методика исследования

В августе 2018 г. на земли сельскохозяйственного назначения Алнашского района Удмуртии были вылиты концентрированные едкие промышленные отходы, ориентировочное количество которых составляло порядка 20 т. Общая площадь загрязнения оценивалась в 250 м². В месте слива трава выжжена (рис.), в низменной части зафиксирован едкий запах.

Согласно результатам анализа почвенных проб, проведённым ФГБУ «Татарская межрегиональная ветеринарная лаборатория» по запросу «ЦУКС ГУ МЧС России по Удмуртской Республике», загрязнение было осуществлено кислотой.

Почвенные образцы с различных участков загрязнённой территории, а также контрольный образец с условно чистой неповреждённой почвы отбирали в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 28168-89 на площади 250 м² до начала работ и после проведения технологических мероприятий в течение года. Значение рН почвенных фильтратов устанавливали потенциометрическим методом на иономере И-160 МИ. Содержание поллютантов в почвенных образцах определяли в двух биологических и трёх аналитических повторно-

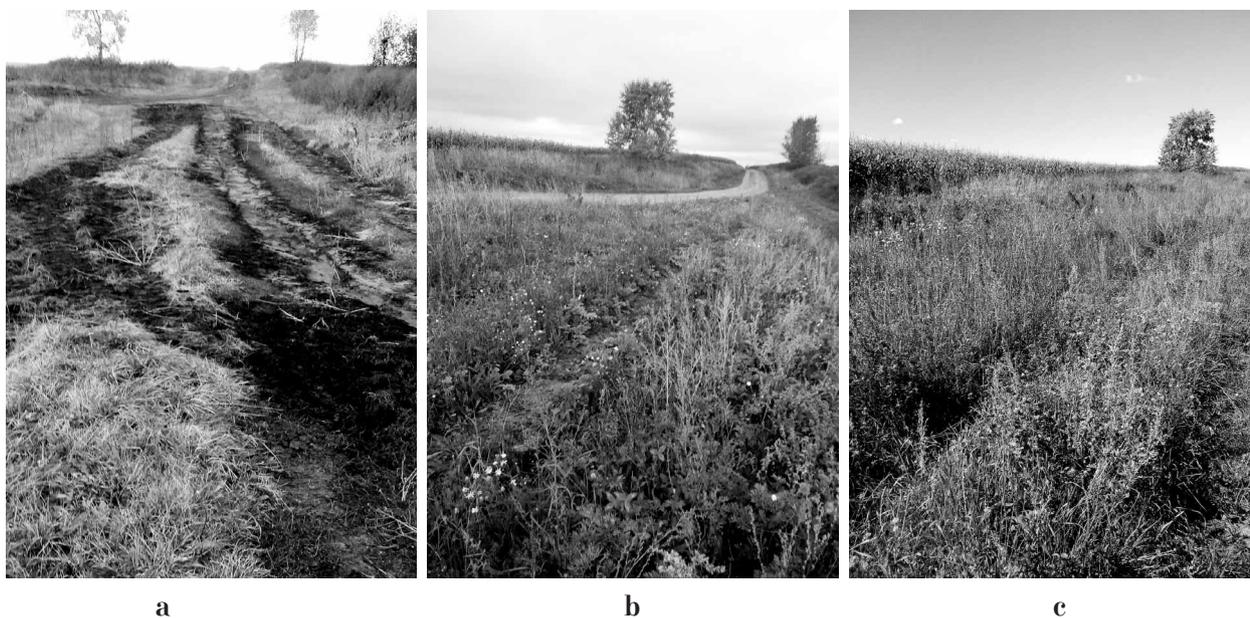


Рис. Повреждённый участок сельскохозяйственных земель: а – сентябрь 2018 г., б – сентябрь 2019 г., с – сентябрь 2020 г.

Fig. Damaged plot of agricultural land: а – 2018 September, б – 2019 September, с – 2020 September

Динамика pH фильтрата загрязнённой почвы
Dynamics of pH of contaminated soil filtrate

Образец Sample	Дата анализа образца / Sample analysis date				
	18.09.18	08.11.18	13.05.19	12.09.19	08.11.19
1	1,5±0,1	5,4±0,1	6,9±0,1	6,3±0,1	6,9±0,1
2	2,2±0,1	5,2±0,1	7,7±0,1	7,3±0,1	7,6±0,1
3	1,9±0,1	4,4±0,1	6,1±0,1	5,3±0,1	6,9±0,1
Контрольный Control	7,0±0,1	7,0±0,1	7,1±0,1	7,0±0,1	6,8±0,1

стях; все результаты представлены в виде средних величин с погрешностью определения.

При разработке этапов санации повреждённой почвы был использован специальный лабораторный стенд [16], в колонки которого помещались загрязнённые почвенные образцы и вводился нейтрализующий реагент (20% суспензия гидроксида кальция) в разном количестве. Далее в верхнюю часть колонок подавалась дистиллированная вода, моделируя воздействие атмосферных осадков в виде дождя. В нижних частях колонок через фильтрующее устройство отбирали почвенный раствор, в котором производили химический анализ загрязняющих веществ, сравнивая их содержание с нормативными показателями.

Результаты и обсуждение

Анализ водной вытяжки образцов загрязнённой почвы, равномерно расположенных вдоль линии разлива промышленных отходов, через месяц после события (18.09.18) показал высокую кислотность отходов (табл. 1).

Для идентификации вылитой кислоты содержание нитратов в почве определяли в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.2.2:3.67-10 фотометрическим методом (табл. 2); однако сразу же в ходе выполнения анализа стало понятно, что стандартная процедура не работает в условиях чрезвычайной ситуации (ЧС). Попавшая в почву кислота внесла изменения в почвенный поглощающий комплекс (ППК): присутствовавшие в его составе ионы железа(II) окислились до железа(III), поэтому введение салициловой кислоты сразу же приводит к образованию комплекса ярко-фиолетового цвета и делает проблематичным дальнейшее определение нитратов. Выходом из сложившейся ситуации стало добавление в исходный почвенный фильтрат 5%-ного раствора карбоната натрия с соотношением 2:1 (по объёму) соответственно; данное раз-

бавление учитывалось при обработке результатов анализа. Выпавший аморфный осадок гидроксида железа(III) отфильтровывали и далее работали согласно методике. Результаты содержания нитратов в исходной загрязнённой почве по стандартной методике и с предварительным фильтрованием вытяжки представлены в таблице 2.

Устранение мешающего влияния ионов железа(III) из почвенного фильтрата повышает чувствительность и воспроизводимость аналитической реакции (табл. 2). Согласно экспериментальным данным, содержание нитратов в загрязнённой почве не превышает нормативного показателя и значений фонового образца. Качественная реакция почвенного фильтрата на наличие хлорид-ионов зафиксировала их наличие в значительном количестве, поэтому следующим этапом стал количественный анализ хлоридов в почвенных образцах.

Количественное определение хлорид-ионов в почве проводили в соответствии с ГОСТ 26425-85 аргентометрическим методом Мора. Наличие в составе почвы нехарактерных для неё ионов железа(III) при добавлении индикатора хромата калия к аликвоте почвенной вытяжки вызывает окрашивание раствора в насыщенный кирпично-бурый цвет, что делает невозможным фиксирование конечной точки титрования, согласно стандартной методике. По аналогии с нитратами к водной почвенной вытяжке добавляли раствор соды в соотношении 2:1, отфильтровывали осадок и далее работали в соответствии с методикой. Результаты определения хлоридов представлены в таблице 3.

Согласно ПНД Ф 16.1:2.2.2:3.67-10, наличие в почвенной вытяжке хлорид-ионов мешает определению нитратов. В случае чрезвычайной ситуации, произошедшей в Алнашском районе, фильтрат практически являлся почвенным рассолом, который в ходе выполнения анализа приходилось

Таблица 2 / Table 2

Содержание нитратов в загрязнённой почве
The nitrate content in the contaminated soil

Время и особенность отбора образца Sampling time and feature	Нитраты, мг/кг / Nitrates, mg/kg			
	образец / sample			контрольный образец control sample
	1	2	3	
После чрезвычайной ситуации по ПНД Ф After an emergency according to the standard method of analysis	64,1±2,8	21,7±1,4	68,0±3,1	71,3±2,8
После чрезвычайной ситуации с фильтрованием After an emergency with filtering	25,1±1,1	13,5±0,9	25,7±1,2	94,6±2,8
После санации After rehabilitation	5,80±0,32	27,1±1,1	23,7±0,8	52,8±2,8

Таблица 3 / Table 3

Динамика содержания хлоридов в загрязнённой почве
Dynamics of chloride content in the contaminated soil

Время отбора образца Sampling time	Хлориды, мг/кг / Chlorides, mg/kg			
	образец / sample			контрольный образец control sample
	1	2	3	
Начальное / Initial	52030±280	27620±130	38160±130	244±38
После санации / After rehabilitation				
1 месяц / 1 month	6380±40	7750±130	2569±70	206±36
7 месяцев / 7 monthes	56,5±2,3	249,2±0,4	176±6	67,45±0,01
10 месяцев / 10 monthes	91,4±3,5	166,9±1,8	292±5	72,1±1,8
12 месяцев / 12 monthes	68,0±1,7	59,70±0,01	58,1±1,7	63,80±0,01

многократно разбавлять. При этом высокая чувствительность фотометрического метода допускает устранение мешающего влияния хлорид-ионов простым разбавлением пробы.

Исходя из полученных экспериментальных данных по качественному и количественному составу вылитых промышленных отходов, на экспериментальном стенде была отработана методика санации загрязнённой территории. План ликвидации последствий разлива едких промышленных отходов включал следующие этапы [17]:

1. Прокладка дренажных канав глубиной 0,5 м в нижней части участка для сбора поверхностного стока с загрязнённой территории и защиты прилегающих земель.

2. Нейтрализация повышенной кислотности почвы с использованием 20% суспензии гидроксида кальция в количестве 4 кг/м² водяным насосом трактора.

3. Рыхление загрязнённого участка плугом на глубину 0,45 м.

4. Оценка содержания хлоридов и кислотности на загрязнённом участке трижды в течение полевого сезона.

В процессе мониторинга повреждённых земель после санации территории, при проведении анализа почвенных образцов на содержание хлоридов уже не требовалось предварительного осаждения ионов железа (III). При мелиорировании почвы её кислотность уменьшилась (табл. 1), что привело к возвращению ионов железа ППК в стандартное состояние и позволило определять количество хлорид-ионов в соответствии с ГОСТ 26425-85. Результаты мониторинга повреждённого участка почвы на содержание в нём загрязняющих веществ представлены в таблицах 1 и 3, которые доказывают высокую эффективность проведённых мероприятий по ликвидации последствий разлива химических отходов. Уже через месяц после санации количество нейтрализованной кислоты составило 95,91–99,99% для различных участков почвы, а в мае 2019 г. – 99,67–100,00%. Содержание хлоридов через месяц после проведения работ колебалось от 16,5 до 83 ПДК, в мае их содержание снизилось до 0,5–8,3 ПДК в различных точках пробоотбора. К осени количество загрязняющих веществ приблизилось к фоновым значениям.

Во избежание попадания опасных промышленных отходов в ОС и ввиду необходимости ликвидации подобных ЧС требуется создание специализированных предприятий по обезвреживанию и утилизации таких отходов [18].

Следует отметить, что воздействие концентрированной соляной кислоты разрушило органическую часть почвы, которая восстанавливается очень медленно. На повреждённых участках через год уже появилась растительность, характерная для кислых почв (рис.).

Выводы

При разработке плана мероприятий по ремедиации почвы, загрязнённой концентрированной соляной кислотой, впервые был использован стенд для исследования особенностей поведения загрязняющих веществ в почвах, что оптимизировало поиск условий санации. Установлено, что в условиях ЧС нельзя осуществлять экологический мониторинг содержания поллютантов в природных объектах по стандартным методикам. Проведение последовательно всех этапов санации загрязнённой территории в соответствии с разработанным планом позволило в короткие сроки ликвидировать последствия разлива промышленных отходов.

References

1. Bunge R., Bachman A., Ngo C.D. Soil washing: mineral processing technology in environmental engineering // 19th Int. Miner. Process. Congr., San Francisco, Calif. 1995. V. 4. Littleton (Colo). P. 125–129.
2. Kauffman S.J., Royer D.L., Chang S., Berner R.A. Export of chloride after clear-cutting in the Hubbard Brook sandbox experiment // Biogeochemistry. 2003. No. 1. P. 23–33. doi: 10.1023/A:1023335002926
3. Saxena S.C., Jotshi C.K. Management and combustion of hazardous wastes // Progress in Energy and Combustion Science. 1996. V. 22. No. 5. P. 401–425. doi: 10.1016/S0360-1285(96)00007-X
4. Klimkina I., Kharytonov M., Zhukov O. Trend analysis of water-soluble salts vertical migration in technogenic edaphotops of reclaimed mine dumps in western Donbass (Ukraine) // Environmental Research, Engineering and Management. 2018. V. 74. No. 2. P. 82–93. doi: 10.5755/j01.ere.m.74.2.19940
5. Zhou B.B., Li Y., Wang Q.L., Li S., Jiang Y.L. Simulation of chloride transport in an aggregated soil using three conceptual models // Arabian Journal of Geosciences. 2014. No. 7. P. 2539–2546. doi: 10.1007/s12517-013-0970-x
6. Barsova N., Yakimenko O., Tolpeshta I., Motuzova G. Current state and dynamics of heavy metal soil pollution in Russian Federation – A review // Environmental Pollution. 2019. V. 249. P. 200–207. doi: 10.1016/j.ecolind.2016.06.012
7. Burger J., Gochfeld M. Initiating events, functional remediation, and assessment of risk to ecological resources // Ecological Indicators. 2016. V. 71. P. 32–40. doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.020
8. Sorokin N.D., Koroleva E.B., Loseva E.V., Osintseva N.V. Manual on the study of contaminated lands and their remediation. Sankt-Peterburg: Ay-Pi, 2012. 119 p. (in Russian).
9. Koptsik G.N. Modern approaches to the remediation of soils contaminated with heavy metals (literature review) // Pochvovedenie. 2014. No. 7. P. 851–868 (in Russian). doi: 10.7868/50032180X14070077
10. Yanin E.P. Remediation of territories contaminated with chemical elements: general approaches, legal aspects, main methods (foreign experience) // Problemy okruzhayushchey sredy i prirodnykh resursov. 2014. No. 3. P. 3–105 (in Russian).
11. Tam E.K.L., Byer Ph.H. Remediation of contaminated lands: a decision methodology for site owners // Journal of Environmental Management. 2002. V. 64. No. 4. P. 387–400. doi: 10.1006/jema.2001.0506
12. Murtaza G., Murtaza B., Khan Niazi N., Sabir M. Soil contaminants: sources, effects, and approaches for remediation // Improvement of Crops in the Era of Climatic Changes. New York: Springer Science, 2014. V. 2. P. 171–196. doi: 10.1007/978-1-4614-8824-8_7
13. Seredina V.P., Protopopov N.F. Influence of the sulfuric acid spill on the ecological functions of soils // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. 2004. V. 307. No. 5. P. 58–62 (in Russian).
14. Motuzova G.V., Bezuglova O.S. Environmental monitoring of soils: textbook. Moskva: Akademicheskii proyekt; Gaudeamus, 2007. 237 p. (in Russian).
15. Petrov V.G., Shumilova M.A., Nabokova O.S., Lebedeva M.G. Improvement of methods for control of products of technogenesis during monitoring of chemical weapons destruction facilities // Theoretical and Applied Ecology. 2012. No. 4. P. 63–66 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2012-4-071-074
16. Petrov V.G., Shumilova M.A. A method for studying the characteristics of the behavior of pollutants in soils // Patent No. 2590554 RU, 15.06.2016 (in Russian).
17. Neutralization of an industrial waste spill near the village of Kuzili, Alnash district of the UR. The order of work. Izhevsk: UdmFITS UBRAS, 2018. 25 p. (in Russian).
18. Petrov V.G., Alies M.Yu., Shumilova M.A. Industrial and technological complex “Kambarka” for the processing of industrial waste, as an important element of sustainable development of the interregional industrial complex // Utilization of production and consumption waste: innovative approaches and technologies: Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem. Kirov: VyatGU, 2019. P. 53–56 (in Russian).