

Таблица 3. Интервал pH, соответствующий минимальной растворимости, pH_{опт.} и минимальная растворимость гидроксидов металлов в воде

| Me ⁿ⁺ | Упрощенный метод расчета | | | Полный метод расчета | | |
|------------------|--------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------|
| | Интервал pH | pH _{опт.} | S _{min} , моль/л | Интервал pH | pH _{опт.} | S _{min} , моль/л |
| Zn ²⁺ | 7,9 – 11,5 | 9,7 | 1,8·10 ⁻⁶ | 9,5-10,5 | 10 | 1,8·10 ⁻⁶ |
| Cu ²⁺ | 9,3 – 10,5 | 9,9 | 3,1·10 ⁻¹⁰ | ~10 | 10 | 3,2·10 ⁻¹⁰ |
| Fe ²⁺ | 10,4 - 11,1 | 10,8 | 1,0·10 ⁻⁷ | 10,5-11 | 11 | 1,1·10 ⁻⁷ |
| Ni ²⁺ | 9,1 – 11,0 | 10,1 | 8,2·10 ⁻⁹ | 10-10,5 | 10 | 8,4·10 ⁻⁹ |
| Mn ²⁺ | 11,6 – 12,6 | 12,1 | 1,6·10 ⁻⁷ | ~13 | 13 | 1,1·10 ⁻⁶ |
| Pb ²⁺ | 9,4 – 10,9 | 10,2 | 5,3·10 ⁻⁵ | 10-10,5 | 10 | 6,0·10 ⁻⁵ |
| Co ²⁺ | 9,2 – 12,7 | 10,9 | 3,3·10 ⁻⁷ | 10-11,5 | 11 | 3,3·10 ⁻⁷ |
| Cd ²⁺ | 10,3 – 12,9 | 11,6 | 2,2·10 ⁻⁷ | 11-12 | 11,5 | 2,2·10 ⁻⁷ |
| Fe ³⁺ | 6,3 – 9,6 | 8,0 | 3,3·10 ⁻¹⁰ | 7-9 | 8 | 3,3·10 ⁻¹⁰ |
| Cr ³⁺ | 8,3 – 9,4 | 8,9 | 1,6·10 ⁻⁶ | 8,5-9 | 9 | 1,6·10 ⁻⁶ |

Из табл. 3 видно, что растворимость гидроксидов изменяется в широких пределах от 5,34·10⁻⁵ моль/л для Pb(OH)₂ до 3,31·10⁻¹⁰ моль/л для Fe(OH)₃.

Проанализировав полученные цифры, гидроксиды металлов по растворимости можно расположить в следующий ряд: Pb²⁺ > Zn²⁺ > Cr³⁺ > Co²⁺ > Cd²⁺ > Mn²⁺ > Fe²⁺ > Ni²⁺ > Cu²⁺ > Fe³⁺.

Проанализировав табл. 3, можно сделать вывод, что интервал pH, при котором растворимость минимальна, рассчитанный по упрощенному методу более широкий, чем интервал, рассчитанный по полному методу. Однако по упрощенному методу можно более точно определить pH_{опт.}. Отметим также, что значения минимальной растворимости практически совпадают для всех металлов, кроме марганца. Причиной расхождений является то, что в области минимальной растворимости вклад в растворимость вносят не только комплексы Mn(OH)₂⁰, Mn(OH)₃⁻, Mn(OH)₄²⁻ но и полиядерный комплекс Mn₂(OH)₃⁺ (доля которого составляет 30 %). Итак, для цинка, никеля, свинца, кобальта, кадмия, меди, железа (II) и (III), хрома (III) растворимость гидроксидов в воде можно рассчитывать по упрощенному методу с учетом образования нейтрального гидроксокомплекса и двух соседних. Для марганца же пренебрежение той или иной константой гидроксообразования может привести к значительной ошибке.

Таким образом, предложенный в данной работе метод расчета минимальной растворимости гидроксидов металлов позволяет установить связь между константами образования гидроксокомплексов металлов и значениями pH осаждения гидроксидов, оценить эффективность гидроксидного метода очистки сточных вод от ионов металлов, определить точное значение pH, соответствующее минимальной растворимости гидроксидов в водных растворах, а также оценить приблизительный интервал оптимальных значений pH. Полученные данные позволяют усовершенствовать процессы очистки природных и промышленных вод от ионов тяжелых металлов.

ВЛИЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРОДА САЛАВАТА НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ СНЕГА, ПОЧВЫ И ПРОДУКТОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА

Степанов Е.Г., Салимова Ф.А., Фасиков Р.М., Шафиков М.А., Парахин А.А., Мулдашева Н.А. *
 Центр Госсанэпиднадзора в г. Салавате, *Центр Госсанэпиднадзора № 20 Федерального управления медико-биологических и экстремальных проблем при Минздраве России,
 Салават, Республика Башкортостан

Известно, что в последние годы санэпидобстановка в России ухудшается по ряду показателей. Усиление техногенного давления на биосферу ведёт к активному загрязнению почвы, наземных и подземных водоисточников, снегового покрова и атмосферы различными химическими соединениями, в т.ч. тяжёлыми металлами. Попадая в организм человека, они не подвергаются существенным изменениям и очень медленно выводятся [1].

В 36 субъектах России (республики Башкортостан, Северная Осетия-Алания, Татарстан, Чувашская и др.) источником наибольшего количества загрязнителей атмосферного воздуха является химическая и нефтехимическая промышленность [3].

Оценка загрязнения атмосферного воздуха и риска неблагоприятных последствий для здоровья населения при воздействии токсикантов, поступающих в организм человека аэрогенным и алиментарным путями, являются одной из актуальных задач гигиенической науки с целью обоснования и принятия необходимых профилактических мер [2].

Исследования подтверждают, что загрязнители атмосферного воздуха осаждаются и аккумулируются в снеговом покрове. Этот вид осадений составляет 80-90 % всей массы загрязняющих веществ. Скорость осадения загрязняющих веществ колеблется в больших пределах, однако, по мнению Т. McKone и J. Daniels, средняя скорость осадения для газообразных веществ составляет 600 м/сут., для твёрдых частиц - 500 м/сут. [2].

В районах, подверженных интенсивному антропогенному воздействию, при образовании снега про-

исходит вымывание загрязняющих веществ из воздуха, в результате концентрации химических веществ в снеге на 2-3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе.

Поэтому проведены исследования снежного покрова на территории города Салавата, где развита промышленность и прежде всего нефтехимическая. На сегодняшний день ведущие отрасли экономики: нефтепереработка и нефтехимия, энергетика, машиностроение, стройиндустрия, пищевая промышленность (всего около 120 крупных и средних промышленных предприятий).

Городу 55 лет, занимает третье место в Башкортостане по численности населения (158,0 тыс. чел.), по уровню развития промышленности и выпускаемой продукции в 2003 году вышел на второе место. Одно из наиболее крупных предприятий г.Салавата - ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» (СНОС), которое является градообразующим. СНОС выпускает около 150 наименований продукции, в том числе, нескольких видов топлив, этилен и пропилен, этаноамины, полиизобутилен, синтетические жирные спирты, этиленбензол, стирол и другие соединения.

Город Салават расположен в долине реки Белой с преимущественным распространением с севера на юг. Планировочные решения города в отношении организации территории, в первую очередь, размещения промплощадок, характеризуются как экологически неблагоприятные. Северная и южная промплощадки находятся на 20 – 80 метров выше по рельефу жилой зоны, что способствует накоплению загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы селитебной зоны, особенно, при неблагоприятных метеоусловиях. Состояние загрязнённости атмосферного воздуха города, в первую очередь, связано с деятельностью промышленного и транспортного комплекса. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу в 2003 г. составили 73,8 тыс. т., в том числе на одного жителя – 470,0 кг. По учтенным данным в атмосферу города поступает 150 загрязняющих веществ I-IV классов опасности.

В результате исследований обнаружено значительное загрязнение снежного покрова тяжёлой фракцией нефтепродуктов как промышленной зоны (5,09-3,99 мг/л), так и городской территории (3,43-3,15 мг/л). Значительное снижение нефтепродуктов до 1,25 мг/л и по распределению фракции неполярных тяжёлых нефтепродуктов в снежном покрове наблюдается в окрестностях г. Салавата.

Загрязнение снежного покрова сульфатами также происходит неравномерно. Максимальные концентрации регистрируются в промышленной зоне-40,6 мг/л, т. е. там, где идёт процесс переработки сернистой нефти или испарения с поверхности отстойников очистных сооружений. Минимальные концентрации

сульфатов (19,37-19,3 мг/л) обнаружены в пробах снега на окраинах города, с противоположной стороны от промышленной площадки.

Содержание соединений азота аммонийного и нитратов указывает на равномерное их распределение в снеговых пробах всех изучаемых зон на уровне 3,8-5,9 мг/л солей аммония, 11,4-15,5 мг/л нитратов, за исключением северной части города, где нитратов меньше - 5,0 мг/л.

Обнаружено повсеместное загрязнение снега территории бензином, в том числе, и в зоне перспективной застройки г. Салавата (южная часть города, самая удалённая от промпредприятий). Заметное снижение концентраций по мере удаления от промзоны в изучаемом районе можно констатировать лишь по тяжёлой фракции нефтепродуктов. Но в то же время и по этому показателю отмечается превышение ПДК воды для открытых водоемов в снеговых пробах во всех зонах и только в д. Михайловка (правый берег р. Белая, противоположный по отношению к г. Салават) содержание нефтепродуктов приближается к уровню ПДК. В распределении ароматических углеводородов в снеговых пробах изучаемой местности закономерности не наблюдается, содержание их колеблется от «0» до сотых долей, а фенола на порядок меньше.

По сульфатам и нитратам превышения ПДК нет.

Содержание аммиачного азота по всем зонам распределено равномерно и везде наблюдается превышение ПДК для воды, особенно значительно в зоне очистных сооружений ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

Концентрации бензина также превышают соответствующую ПДК для воды за исключением северной и южной окраины города.

Таким образом, проведённые исследования показали снижение загрязнения снежного покрова тяжёлыми нефтепродуктами и сульфатами с удалением от промышленной зоны к зоне перспективной застройки г. Салавата, но уровень ПДК как по тяжёлым нефтепродуктам, так и по бензину превышен.

Содержание лёгких и ароматических углеводородов в снеговых пробах окрестностей г. Салавата свидетельствует о недостаточности расстояния от ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» для завершения процесса самоочищения атмосферного воздуха по результатам анализа снеговых проб.

Как показали исследования, в течение зимы происходит накопление токсических соединений в снежном покрове. Был произведён расчёт выпадения химических соединений на единицу площади по результатам анализа снеговых проб (данные по санитарно-защитной зоне ОАО «СНОС» приведены в таблице № 1).

Таблица 1. Показатели загрязнения снегового покрова санитарно-защитной зоны ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» (в мг на 1 кв.м)

| Наименование веществ | Количество |
|----------------------|------------|
| Нефтепродукты | 710 |
| Бензин | 75 |
| Фенол | 3 |
| Ксилол | 18 |
| Аммиак | 1800 |
| Сульфаты | 12000 |
| Нитраты | 16800 |

Отобраны пробы почвы в тех же местах, где отбирались и снеговые пробы, которые исследовались на нефтепродукты, фенол, бензол, толуол, стирол, ксилол, альфаметилстирол, изопропилбензол, бензин, этилбензин, рН, азот аммонийный, нитраты, сульфаты.

Селитебная зона включает в себя прилегающие к городу деревни: с южной стороны д. Малый Аллагуват и д. Мусино, а с южной - улицы Ленинградская и Губкина. В зоне перспективной застройки находятся посёлок-спутник Верхнее Юлдашево и д. Михайловка.

В наблюдаемый период времени превышение предельно допустимых концентраций зарегистрировано только по бензину в 1,4-1,5 раза. В то же время сравнение полученных концентраций с фоновым содержанием соответствующих веществ, отобранных в контрольном районе (санаторий Юматово) даёт превышение. Так, например, повышено содержание азота аммонийного в 25,2 раза, нитратного – в 2,6 раза, сульфатов в 1,8 раза, фенола - в 5 раз. Отмечается большое загрязнение городской зоны. Здесь наблюдаются превышения не только разовых проб по стиролу, ксилолу, бензину (1,8;2,6;2,2 раз), но также и средних концентраций этих же веществ, а средняя концентрация альфаметилстирола составляет 0,2 ПДК. Содержание нефтепродуктов в почве достигает 445 мг/кг, что в 1,5 раза больше фоновой концентрации. Также повышено содержание фенола в 4,7 раз, азота аммонийного в 21 раз.

Анализ почвы показал, что на удалении 10 км от источника выброса происходит загрязнение почвы основными компонентами выбросов ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Средние концентрации бензина превышают в 1,2-1,5 раза ПДК его в почве. Сравнение с фоновыми концентрациями контрольного района показывает повышенное содержание азота аммонийного до 27 раз, нитратного до 12 раз, фенола до 5 раз, а в районе ОАО «Салаватстекло» также и нефтепродуктов до 4 раз.

Проведённые исследования свидетельствуют, что почва изучаемой территории загрязняется выбросами нефтехимических производств. В городской зоне зарегистрировано превышение ПДК по стиролу, ксилолу. В остальных районах нормативы предельного содержания лёгких и ароматических углеводородов не нарушены. Однако совместное присутствие в почве заставляет учитывать эффект их комбинации, поскольку они обладают однотипным характером токсического действия.

Эти факты свидетельствуют о том, что весь изучаемый район загрязнён лёгкими и ароматическими углеводородами примерно в два раза сверх установленных нормативов. Кроме того, возрастание показателя комбинированного действия в южной части городской зоны более чем в два раза свидетельствуют о распространении лёгких углеводородов от источника выбросов сначала вверх, а потом идёт оседание, т.е. происходит переброс лёгких углеводородов на жилую зону, превышая их диффузное распространение.

Для изучения влияния атмосферных осадков на динамику содержания химических веществ в почве г. Салавата пробоотбор производился до и после дождя в одних и тех же точках. Результаты анализа показали изменение концентраций изучаемых загрязнителей почвы после выпадения дождя.

Увеличивается содержание азота, как аммонийного, так и нитратного (в промзоне, например, до 440% и 661% соответственно от начального содержания). Содержание сульфатов увеличивается в промзоне до 194%. То же самое происходит и с большим числом показателей содержания органических веществ. В промзоне увеличиваются концентрации нефтепродуктов на 244%, ксилола на 247%, стирола на 175%, альфаметилстирола на 140% и т.п. Следовательно, в загрязнённой атмосфере промышленной зоны дожди вымывают из воздуха ароматические углеводороды и другие компоненты выбросов. На северной окраине города в районе расположения деревень Мусино и М. Аллагуват, удалённых на 3-4 км от промзоны, сохраняется эта же тенденция, а именно: выпадение осадков сопровождается сильным загрязнением почвы органическими веществами.

Надо отметить, что здесь появляется и другая тенденция, выражающаяся в снижении концентрации некоторых показателей после выпадения дождя.

Попадая в почву, химические вещества претерпевают изменения: поглощаются радикалами почвенно-поглощающего комплекса, адсорбируются частицами почвы, всасываются растениями, метаболизируются растениями, мигрируют вместе с гравитационной водой в низлежащие слои почвы. Сравнительный анализ свидетельствует, что, наблюдается снижение концентраций большинства изучаемых веществ с мая по август. Например, концентрации фенола в августе снизились с 0,114 - 0,121 мг/кг, в мае до 0,048-0,112 мг/кг. Однако содержание сульфатов по всем трём зонам от весны к осени возрастает от 82 - 110 мг/кг до 328 - 485 мг/кг, что говорит об истощении буферной

ёмкости почвы в отношении оксидов серы и сульфатов.

Тяжёлые нефтепродукты характеризуются содержанием тяжелых углеводов в почве не только антропогенного, но и природного происхождения, поэтому для сравнительного анализа использовали фоновое значение данного показателя в районе санатория «Юматово». В мае повышенное по сравнению с фоном (289 мг/кг) содержание тяжёлых нефтепродуктов наблюдалось в южной части г. Салавата и 1385 мг/кг - в районе ОАО «Салаватстекло». Следует отметить, что повышенное содержание сохранилось до конца лета в районе ОАО «Салаватстекло» - до 330 мг/кг, что свидетельствует об ограниченности возможности почвы к самоочищению.

В промышленной и санитарно-защитной зонах самоочищение от нефтепродуктов заканчивается быстрее благодаря адаптированной нефтеокисляющей микрофлоре. В тех местах, где постоянно происходит загрязнение почвы углеводородами, углеводородокисляющих микроорганизмов больше, и самоочищение происходит быстрее. В снеге этот процесс не идёт, поэтому в снеговых пробах нефтепродукты накапливаются преимущественно в районе нефтехимического производства.

Предуральеобласть повышенного содержания меди (до 40 мг/кг). В пределах биогеохимической зоны колебания в содержании меди достигают десятки раз (1-100 мг/кг), что объясняется химическим составом почвообразующей породы, механическим составом почвы, типом растительности, рельефом местности. Медико-биологические исследования в различных биогеохимических зонах России позволили выделить верхнюю пороговую границу для валового содержания меди - 60 мг/кг.

По данным В.В.Добровольского, распространение тяжёлых металлов в объектах окружающей среды от локальных источников загрязнений прослеживается на десятки километров. Содержание тяжёлых металлов снижается до фонового уровня при расстоянии от локальных источников 25-30 км. [2]. В проведённых исследованиях превышение верхней пороговой границы зарегистрировано у д. Михайловка. В остальных точках наблюдается повышенное содержание меди, в целом в изучаемом районе содержание подвижных форм меди не выше ПДК - 3,0 мг/кг.

Чернозёмные почвы в среднем содержат самое высокое количество общего цинка. Граница повреждения растений цинком в пределах от 200 до 900 мг/кг почвы. ПДК цинка 23,0 мг/кг, в изучаемом районе норматив не нарушен.

По свинцу отмечается повышенное его содержание, средние концентрации на 20% превышают ПДК, а отдельные пробы содержат свинец в 1,9 раз больше его ПДК (32,0 мг/кг почвы с учётом фона).

Хром не превышает нормативы, но низкое содержание подвижных форм хрома объясняется богатством чернозёмных почв органическим веществом, гуминовыми кислотами и илистой фракцией, благодаря чему удерживаются большие количества хрома в связанном состоянии. Однако, локальное повышение кислотности почвы на каком-либо участке может привести к переходу хрома в легкодоступные расте-

ниям растворимые формы.

Гигиеническое значение имеет никель, содержащийся в форме легко гидролизуемых соединений. ПДК по подвижным формам - 4,0 мг/кг. Превышение наблюдается в посёлке-спутнике Верхнее Юлдашево на 25%. Содержание марганца, кобальта, ртути не превышает гигиенические нормативы.

Известно, что растительная пища занимает значительное место в рационе человека, поэтому сведения о их загрязнении химическими веществами, содержащиеся в выбросах промышленных предприятий, представляют большой интерес.

Выполнено исследование сельскохозяйственной продукции, выращенной в исследуемом районе. При выборе сельскохозяйственных культур учитывали: преобладание в рационе человека, способность к кумуляции вредных веществ, традиционность подбора культур на приусадебном участке.

Исходя из вышеизложенного, исследовали картофель, свеклу, морковь, яблоки. За период июль-сентябрь сделано 1704 исследования из трёх зон: санитарно-защитная, селитебная, рекреационная. В качестве допустимого уровня использовалось ПДК для питьевой воды, т.к. соответствующие ПДК для продуктов питания не разработаны.

Выявлено значительное загрязнение картофеля бензиновыми углеводородами, ксилолом практически на всей изучаемой территории. Свекла оказалась более «благополучной» культурой, обнаруженный в ней бензин и ксилол не вызывает опасения. Загрязнение моркови бензином достигает величин, близких к предельному уровню, неутешительной является концентрация толуола, обнаруженной в моркови всех трёх зон. Довольно высокие показатели загрязнения химическими веществами обнаружены в яблоках (по ксилолу превышение - в 60 раз, альфаметилстиролу - в 7 раз).

Таким образом, подтверждается взаимосвязь загрязнения атмосферного воздуха-снегового покрова-почвы-сельскохозяйственной продукции, что вполне является обоснованием для дальнейшего мониторинга вышеуказанной взаимосвязи и состояния здоровья населения. Сельскохозяйственная продукция по содержанию экотоксикантов является показателем экологической обстановки в зоне влияния промышленных предприятий.

Список литературы

1. Боев В.М., Красиков С.И., Перепелкин С.В., Чеснокова Л.А., Воронкова И.П. Содержание микроэлементов в донных отложениях открытых водоёмов западной части Оренбургской области // Гигиена и санитария.-2003.-№ 5.-С.19-22.
2. Боев В.М., Верещагин Н.Н., Дунаев В.Н. Определение атмосферных загрязнений по результатам исследований снегового покрова // Гигиена и санитария.-2003.-№ 5.-С.69-71.
3. Онищенко Г.Г. О ходе работы по ведению социально-гигиенического мониторинга в 2000-2002 гг. и задачах госсанэпидслужбы Российской Федерации по его совершенствованию // Гигиена и санитария.-2004.-№ 3.-С.3-5.