

Янин Е.П. Эколого-геохимические аспекты воздействия аккумуляторной промышленности на окружающую среду // Ресурсосберегающие технологии, 2002, № 18, с. 3-33.

Введение

Аккумуляторная промышленность является источником загрязнения окружающей среды Pb, Ni, Cd, Sb, другими химическими элементами и их соединениями. Аккумуляторное производство - один из основных потребителей свинца. По оценкам экспертов ВОЗ, аккумуляторные заводы по интенсивности загрязнения производственных помещений этим токсичным металлом и риску возникновения профессионального отравления находятся на одном из первых мест, уступая лишь выплавке первичного и вторичного свинца, сварке и резке свинецсодержащих металлоконструкций, разборке судов на металлолом. Мировое производство только свинцовых стартерных батарей превышает 100 млн. шт. в год. В каждой батарее содержится до 11 кг свинца.

В 1993 г. в промышленно развитых странах на производство кислотных аккумуляторных батарей было использовано 65% общего потребления свинца в мире, в том числе в США - 81%, в Японии - 69, во Франции - 64, в ФРГ - 53, в Италии - 44, в Великобритании - 34% [24]. В Японии ежегодно потребляется 300 тыс. т свинца, из которых не менее 65% используется для изготовления аккумуляторов и 2% для производства гальванических элементов [49]. Во Франции в середине 1980-х гг. функционировало 35 заводов по выпуску аккумуляторов [47]. В 1996 г. на изготовление промышленных и непромышленных аккумуляторных батарей в США было использовано примерно 87% свинца, потребляемого в стране, в Японии - 69,4%, в Австралии - 65,2%, во Франции - 65%, в Германии - 52,5%, в Великобритании - 36,4% [25]. В этом же году потребление свинца для производства всех видов аккумуляторов во Франции увеличилось по сравнению с 1995 г. на 13%, в Италии - на 8,7%, в США - на 4%.

В России общее потребление свинца в 1991 г. составляло 158,1 тыс. т, в 1992 г. - 132,6 тыс. т, в 1993 г. - 102 тыс. т, значительная часть которого применялась в производстве аккумуляторов. В стране функционирует более 30 предприятий, производящих аккумуляторы и аккумуляторные батареи [2]. Имеется также значительное количество организаций, осуществляющих продажу (внутренний рынок, импорт, экспорт) аккумуляторов. Крупные заводы расположены в Курске, Подольске, Пскове, С.-Петербурге, Саратове, Свирске, Тюмени, Хабаровске. Необходимо отметить, что кроме аккумуляторов и аккумуляторных батарей, такие предприятия часто выпускают достаточно широкий ассортимент продукции (аккумуляторные поддоны, конденсаторы, вентиляторы, фонари, технологическое оборудование, оксид железа, углекислый кадмий, металло- и электротехнические изделия, бытовые приборы, запчасти к оборудованию, электровакуумные приборы, пластмассовые изделия и др.). В технологических процессах используются свинец и другие цветные металлы, их соединения, сурьма, сталь, стальная лента, кремний, цемент, алюминий, различные металлоизделия, соединения натрия, калия, карбид кальция, железный купорос, графит, прокат черных и цветных металлов, пластмассы, полипропилен, полистирол, полиэтилен, капрон, органические и неорганические кислоты и многое другое), что в существенной мере определяет значимость аккумуляторных заводов как источников загрязнения среды обитания.

Характеристика изделий

Электрический аккумулятор представляет собой гальванический элемент многократного пользования и относится к вторичным химическим источникам тока. Он состоит из двух

электродов, погруженных в раствор электролита, и характеризуется: а) сроком службы либо числом возможных циклов заряд-разряд, б) емкостью - количеством электричества, которое он может отдать при разряде, в) средним напряжением во время заряда и разряда, г) энергией [1]. В зависимости от электролита различают кислотные (кислотно-свинцовые) и щелочные (никель-железные, никель-кадмиевые, серебряно-цинковые, серебряно-кадмиевые и др.) аккумуляторы.

Наиболее распространены свинцовые аккумуляторы, в которых положительный электрод выполнен из диоксида свинца, отрицательный - из губчатого свинца, а электролитом служит водный раствор (32-40%) серной кислоты. Известны также панцирные электроды, в которых активная масса заключена в перфорированную пластмассовую или тканевую трубку. Свинцовые аккумуляторы используются в стартерах автомобилей, на самолетах, в системах связи, лабораторных установках и т.п. Достоинством их является относительная дешевизна и возможность работать в различных режимах разряда; главный недостаток - невысокий ресурс работы (число допустимых циклов заряд-разряд для стартерных аккумуляторов 100-300, для тяговых с панцирными электродами 800-1500; этому типу аккумуляторов свойственно постоянное накопление свинца на электроде за счет протекания побочных реакций, в результате чего они теряют способность перезаряжаться), низкая плотность энергии и присутствие токсичных свинца и сурьмы. Кроме того, в конце заряда на электродах свинцового аккумулятора наблюдается выделение газов, которые увлекают за собой туман из капель серной кислоты, что создает проблемы при их эксплуатации.

В никель-железных аккумуляторах активной массой положительного электрода служит гидроксид никеля, активной массой отрицательного электрода - чаще всего железо. Срок их службы (число циклов) до 3000. Они применяются для изготовления тяговых аккумуляторных батарей и используются на самолетах, электротранспортных машинах, в системах связи и т.д. Активной массой положительного электрода никель-кадмиевых аккумуляторов служит также гидроксид никеля, а активной массой отрицательного электрода - главным образом кадмий. Срок службы и области применения такие же, как и у предыдущего типа аккумуляторов; применяются они также в приборах бытовой техники. В серебряно-цинковых аккумуляторах используются оксиды серебра (положительный электрод) и цинка (отрицательный электрод); срок службы у них (число циклов) - не более 100. В серебряно-кадмиевых аккумуляторах активной массой отрицательного электрода является кадмий (число циклов 50-500). Из-за высокой стоимости серебра эти аккумуляторы используются преимущественно в космической технике, средствах связи, в киноаппаратуре. Никель-цинковые аккумуляторы предназначены в основном для электромобилей, но их широкому использованию мешает недостаточный ресурс работы. Никель-водородные аккумуляторы применяют в космической технике. В последние годы разработано и испытано в лабораторных условиях много новых типов аккумуляторов и аккумуляторных батарей (воздушно-цинковые, воздушно-алюминиевые, воздушно-водородные и др.). Среди перспективных конструкций аккумуляторов с неводными электролитами наибольший интерес представляют серно-натриевые с твердым керамическим электролитом из алюминатов натрия; разрабатываются высокотемпературные сульфид-железо-литиевые аккумуляторы и др. Внедрение литиевых аккумуляторов в автомобильную промышленность сдерживается в связи с некоторым снижением интереса к электромобилям. Тем не менее работы по организации промышленного выпуска таких батарей ведутся в Канаде, США, Японии и других странах.

Аккумуляторы применяются для производства различных аккумуляторных батарей, состоящих из последовательно включенных аккумуляторов, имеющих общий корпус, выводы и маркировку; они используются в различных транспортных средствах для запуска двигателей, освещения и др. В частности, тяговые батареи применяются в электрокарах, на железнодорожном транспорте; стационарные большой емкости - для электропитания телефонных се-

тей, в качестве аварийных источников электроэнергии; малогабаритные батареи - в бытовой аппаратуре [1].

С утилитарных позиций автомобильные (стартерные) аккумуляторы можно разделить на четыре группы: обслуживаемые, малообслуживаемые, необслуживаемые и гелевые аккумуляторы. Обслуживаемые аккумуляторы, спрос на которые сохраняется из-за низкой цены, представляют собой кислотно-свинцовые аккумуляторы с присутствием сурьмы в пластинах. В силу конструктивных особенностей они подвержены риску короткого замыкания. В малообслуживаемые аккумуляторы для уменьшения испарения электролита в состав материала пластин сурьмы вводят очень мало. Известны отечественные аккумуляторы такого типа, но наиболее распространены в России импортные аккумуляторы фирм VARTA, BOSGH, EXID, FIAM, CENTRSA, SUPERPOWER и др. В пластинах необслуживаемых аккумуляторов чаще всего вместо сурьмы используется кальций, присутствие которого снижает склонность электролита к выпариванию и увеличивает срок службы (до 6-7 лет, по утверждению производителей). Стоимость их в несколько раз выше обыкновенных свинцовых батарей. В гелевых аккумуляторных батареях применяется специальный каталитический комплекс, в результате взаимодействия с которым пары воды возвращаются в электролит (эти аккумуляторы достаточно дорогие).

Общая характеристика аккумуляторного производства как источника загрязнения среды обитания

Аккумуляторные заводы в производственных процессах используют прокат черных металлов, сталь, цветные металлы, пластики, кислоты, щелочи, растворители, электроды и др. Аккумуляторы и аккумуляторные батареи, помимо «основных» химических элементов, постоянно содержат примеси сурьмы, мышьяка, висмута, теллура [44].

Процесс изготовления аккумуляторов состоит из ряда специфических операций, обуславливающих значительную эмиссию токсикантов в воздух рабочих помещений, где особенно высоки содержания свинца. Например, его концентрации в воздухе рабочих помещений трех небольших предприятий (численность рабочих 30, 12 и 5 человек) по производству и ремонту свинцово-кислотных аккумуляторов (Ямайка) превышали 50 мкг/м^3 (в 38 образцах из 42), причем в 9 пробах они были выше 500 мкг/м^3 [48]. В экстремальных ситуациях содержания этого металла в воздухе рабочих помещений могут быть чрезвычайно высокими (табл. 1) и значительно превышать гигиенические нормативы по содержанию этого металла в воздухе и по выбросам (табл. 2). В России именно для аккумуляторных заводов характерны самые высокие уровни свинца в воздухе рабочих помещений, очень часто превышающие ПДК (табл. 3).

В аккумуляторном производстве металлический свинец используется для приготовления пластин, а оксид свинца, свинцовый глет, свинцовый сурик и диоксид свинца применяются в виде пасты, которая вмазывается в тонкую решетку, отлитую из свинцово-сурьмяного сплава (пастеризованные пластины) [7]. Отливка пластин - это операция с расплавленным металлом, опасность которой связана с рассыпанием окалина, образующей налет на полу. Смешивание пасты из оксидов свинца происходит параллельно с литьем решеток. Здесь, как и в последующих операциях, главная вредность вызывается пылью оксидов свинца, особенно во время загрузки миксера порошкообразными соединениями. Затем следует вмазывание пасты в пластины либо вручную, либо с помощью машин. В обоих случаях образуется токсичная пыль, которая накапливается по мере высыхания пасты. Далее пластины подвергают термообработке и сушке в печах и переносят для формования. Здесь вновь главной проблемой является пыль, содержащая оксид свинца и другие поллютанты.

Таблица 1. Свинец в воздухе рабочих помещений аккумуляторных заводов [7]

| Операции | мкг/м ³ |
|--|--------------------|
| Смешивание окислов | 250-21600 |
| Отливка пластин | 50-620 |
| Вмазывание пасты вручную | 150-2700 |
| Вмазывание пасты машинное | 80-13500 |
| Формование | 30-2200 |
| Пакетирование и извлечение из формы | 110-4500 |
| Пластмассовые цеха | 9-12 |
| ПДК в воздухе рабочей зоны (Россия) | 10 |
| Типичный природный фон [168] | 0,006-0,012 |
| В выбросах аккумуляторных заводов Франции [47] | 5 (при норме 2) |

Таблица 2. Стандарты на выбросы свинца заводами по производству свинцовых аккумуляторов, США [14]

| Тип источника выбросов | Допустимый выброс |
|--|------------------------|
| Отливка аккумуляторных пластин | 6,3 мг/м ³ |
| Смешивание пасты | 1,65 мг/м ³ |
| Трехпроцессная операция | 1,65 мг/м ³ |
| Производство сурика | 4,5 мг/м ³ |
| Регенерация свинца | 74 мг/м ³ |
| Другие операции, связанные с выбросом свинца в атмосферу | 16,5 мг/м ³ |

Таблица 3. Свинец в воздухе рабочей зоны на предприятиях различных отраслей промышленности России [13]

| Превышение ПДК | Электротехническая | Цветная металлургия | Приборостроение, машиностроение | Полиграфическая |
|----------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|-----------------|
| в 6-10 раз | - | - | 2 | 4 |
| в 20-50 раз | 8 | 6 | - | - |
| свыше 50 раз | 14 | 2 | - | - |
| в 100 раз | 10 | - | - | - |

Примечание: ПДК (Россия) свинца в воздухе рабочей зоны - 10 мкг/м³; в атмосферном воздухе (среднесуточная) - 3 мкг/м³ [6]; фон для России (нг/м³): центральная часть ЕТР - 2,5-16, южные районы ЕТР - 0,8-13,2, Сибирь - 1,5-4,4, Д. Восток - 5-19, Арктика - 0,23-3,8 (среднемесячные значения). Прочерк здесь и далее означает, что данные отсутствуют (не изучалось, не определялось и т. п.).

После вторичной сушки пластины собирают в пакеты для комплектования элементов, что также сопровождается образованием значительных количеств пыли, содержащей многие поллютанты. Например, по данным [31], в технологической пыли одного из аккумуляторных заводов фиксировалась следующая ассоциация элементов (в скобках указаны средние значения коэффициента концентрации - K_C - относительно фоновых содержаний в почвах): Sb (5000), Ag (1000), Bi (670), Pb (380), Cd (330), Sn (190), Ni (75), As (46), Co (42), Cu (26), Zn (20), W (20), In (20), Tl (20).

Следующей технологической операцией является обжиг пакетов для того, чтобы спаять вместе положительные и отрицательные электроды. Он осуществляется в обжиговой камере с принудительной вентиляцией. Обычно заключительная сборка и окончательные операции не создают особой опасности; их выполнение не требует вентиляции, если соблюдаются меры предосторожности [7]. В пластмассовых цехах заводов, по-видимому, фиксируются наиболее низкие концентрации свинца в воздухе, которые тем не менее могут превышать нормы. Используемая в производстве аккумуляторов серная кислота является чрезвычайно агрессивным веществом, поражающим дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки и вызы-

вающим затруднение дыхания, кашель, нередко ларингит, трахеит, бронхит и т. д. [6]. Производственные операции, связанные с экспозицией к аэрозолю серной кислоты, относят к процессам, представляющим опасность развития злокачественных новообразований у рабочих [28, 29].

На аккумуляторных заводах используется вода питьевого и технического качества. В производстве кислотных свинцовых аккумуляторов вода питьевого качества применяется для приготовления активной массы и электролитов при формировке пластин, для приготовления суспензий при покрытиях линейных форм, мытья полотен машин при прессовке пластин, для промывки отформированных намазанных пластин, мытья аккумуляторных сосудов и баков и для мытья пола [33]. Свежая техническая вода расходуется на очистку вытяжного воздуха и подпитку системы оборотного водоснабжения, из которой вода используется для охлаждения компрессоров и мельниц для получения свинцового порошка. В производстве щелочных никель-железных и никель-кадмиевых аккумуляторов вода питьевого качества используется для промывки гидрата закиси никеля при изготовлении активной массы положительного электрода, получения раствора железного купороса и отмывки оксида железа от сульфат-иона при приготовлении железного порошка из сульфата железа, для промывки лямельной ленты, сосудов и мелких деталей при никелировании на автоматах, для приготовления щелочных формируемых электролитов и промывки отформованных аккумуляторов. Свежая техническая вода применяется при флотации железной руды и идет на подпитку систем оборотного водоснабжения, вода из которой используется для охлаждения раствора сернокислого железа, компрессоров и сварочных автоматов.

В общем случае для отвода сточных вод аккумуляторного производства предусматривают две канализационные сети: производственных стоков и бытовых стоков. Химически загрязненные сточные воды проходят очистку на сооружениях реагентного типа, в состав которых входят усреднители, реакторы, отстойники или осветлители; осадок обрабатывается на фильтр-прессах или иловых площадках, затем они совместно с бытовыми стоками по городской канализации поступают на общегородские очистные сооружения (табл. 4). На практике могут наблюдаться отклонения от приводимой типичной схемы водоотведения. Например, на аккумуляторном заводе в г. Подольске производственные стоки (после очистки по свинцу и по нейтрализации кислотных стоков) и хозяйственно-фекальные стоки сбрасывались в городскую канализацию и затем поступали на общегородские очистные сооружения; ливневой сток подвергался очистке от нефтепродуктов и сбрасывался в ручей [35].

Таблица 4. Состав сточных вод аккумуляторного производства, мг/л [33]

| Показатели | Состав сточных вод | |
|--|---|-------------------|
| | до очистки | после очистки |
| Взвешенные вещества | до 8000 | до 50 |
| Эфирорастворимые | до 10 | 1-1,5 |
| рН | 1-2 (кислотные) 9-14 (щелочные) | 7 7 |
| Кислоты | 500 | Отсутствуют |
| Щелочи | 100 | Отсутствуют |
| Сухой остаток | 1000 (кислотные) 1000-15000 (щелочные) | 1000-2500 2500 |
| Сульфаты | 50-100 | 500 |
| Железо (общее) | до 100 | 3 |
| Никель | 100 | 0,2 |
| Свинец и кадмий | 100-300 | 0,1-0,3 |
| ПАВ | 4 | 0,05 |
| БПК ₅ (мгО ₂ /л) | 20 | 15 |

Следует заметить, что на практике состав сточных вод может отличаться от приводимого в табл. 4, особенно содержаниями тяжелых металлов, что во многом обусловлено спецификой производства и очистки стоков. Например, в сточных водах и осадках сточных вод одного из аккумуляторных заводов в Мексике уровни свинца составляли 0,14-10,6 мг/л и 7891-99279 мг/кг соответственно [52]. Авторы подчеркивают, что масштабы загрязнения среды свинцом в окрестностях завода соответствует таковому в районах с интенсивным автомобильным движением (~ 50 тыс. автомобилей в сутки). Уровни содержания свинца и хрома в сточных водах Подольского аккумуляторного завода перед входом в городской коллектор достигали 1600 мкг/л и 10 мкг/л соответственно [35]. Концентрации свинца в ливневом стоке с территории завода иногда достигали значений в 400-1200 мкг/л. Для сравнения, среднее содержание свинца в водах рек мира составляет 1 мкг/л (растворенные формы) и 75 мкг/л (взвешенные формы) [8]. Фоновый уровень растворенного свинца в водах р. Пахры, принимающей сток г. Подольска, составлял 2,2 мкг/л [35].

Эмиссия поллютантов аккумуляторными заводами в окружающую среду чрезвычайно велика. Например, на заводе по производству никель-кадмиевых аккумуляторов и по переплавке свинцовых аккумуляторов, расположенного в г. Флисерюде (Швеция) и функционирующего с 1910 г., ежегодный выброс кадмия в воздух составлял 3,6 т, еще 32 т поступало со сточными водами в р. Эмон, а общие выбросы свинца в воздух достигали 240 т [39]. Удельные выбросы свинца из печи по переплавке аккумуляторов варьировались от 0,7 до 10 кг/т расплавленного металла.

В окрестностях аккумуляторных заводов в различных компонентах окружающей среды всегда наблюдаются повышенные содержания тяжелых металлов. Зона влияния четко прослеживается до 2-4 км, захватывая жилые кварталы. Наиболее интенсивно среда обитания загрязняется Pb, Cd, Zn, Sb, Bi, As, Cu. По данным Ю.Е. Саета [30], среднесуточные уровни свинца в воздухе около завода по производству аккумуляторов составляли 0,020-1,60 мкг/м³ (в 3-266 раз выше фона). Средняя концентрация этого металла в воздухе в 50 и 100 м от завода по регенерации аккумуляторов была на уровне 12,9 и 12,8 мкг/м³ в ясный и солнечный день и 2,4 и 1,3 мкг/м³ в дождливый день [54]. Это свидетельствует об интенсивном вымывании металла атмосферными осадками и о возможности формирования в почвах непосредственно вблизи заводов интенсивных его аномалий. На расстоянии в 950 и 1070 м от завода концентрации свинца составляли 1,2-1,9 мкг/м³ и не зависели от погоды, что может быть связано с различными формами нахождения металла в воздухе. Не исключено, что вблизи завода большая часть свинца фиксируется крупными частицами, которые активнее осаждаются на подстилающую поверхность.

Высокие концентрации свинца обнаруживаются в пылевых выпадениях из атмосферы (пыль, уловленная снегом) и в почвах (табл. 5, 6). Интенсивность его концентрирования в пылевых выпадениях вблизи аккумуляторного завода уступает таковой в районе завода по вторичной переработке свинцового лома, но соотносится с содержаниями в пылях близ автодорог. По интенсивности загрязнения почв свинцом аккумуляторное производство уступает переработке лома цветных металлов, но превосходит машиностроение, цементное производство и производство пластмасс. В некоторых случаях степень накопления свинца в почвах около аккумуляторных заводов не уступает таковой даже вблизи заводов по выплавке свинца и цинка. Так, по данным Д. Братановой [38], концентрации свинца в районе аккумуляторного завода достигали 140-510 мг/кг, около свинцово-цинкового завода - 29-400 мг/кг, фоновое содержание в незагрязненных почвах варьировалось в пределах 12-25 мг/кг. Свинец активно накапливался в сельскохозяйственной растительности, выращиваемой вблизи заводов. В частности, его концентрации в образцах люцерны составляли 96, кукурузы - 43, в листьях капусты 10 мг/кг. Характерно, что в зерне кукурузы свинец не был обнаружен; картофель и лук концентрировали металл в малых количествах.

Таблица 5. Свинец в пылевых выпадениях из атмосферы [30]

| Объект | мг/кг | г/км ² /сут |
|--|----------|------------------------|
| Заповедные зоны (в 50-100 км от городов) | 55-90 | 0,72-0,97 |
| Непромышленные города; удаленные от промышленных зон жилые микрорайоны крупных городов | 100-160 | 3,5-12,0 |
| Зоны воздействия предприятий (до 1 км): | | |
| машиностроения | 200-250 | 42-60 |
| по производству минеральных удобрений | 250 | 20 |
| по производству цемента | 350 | 610 |
| по вторичной переработки свинцового лома | 2400 | 380 |
| автодороги с разной интенсивностью движения | 300-4000 | - |
| по производству аккумуляторов | 1020 | 245 |

Таблица 6. Свинец в почвах вблизи промышленных предприятий [30]

| Тип предприятия | Среднее, мг/кг | K_C относительно фона в почвах |
|---|----------------|----------------------------------|
| Вторичная переработка лома цветных металлов | 2470 | 95 |
| Переработка сплавов цветных металлов | 1612 | 62 |
| Тяжелое машиностроение | 260 | 10 |
| Производство пластмасс | 52 | 2 |
| Цементное производство | 36 | 1,5 |
| Производство электрических ламп [37] | 213 | 9 |
| Производство аккумуляторов | 564 | 22 |

Румынскими исследователями в окрестностях завода по производству аккумуляторов установлено загрязнение окружающей среды Pb, Zn и Cu [50]. Они отметили интенсивное накопление в почвах и растениях указанных металлов, концентрации которых закономерно убывали по мере удаления от предприятия. Определены три зоны техногенного влияния: 1) максимального накопления металлов (200-300 м от завода); 2) среднего накопления (от 200-300 до 500-600 м); 3) слабого накопления (более 500-600 м). Наиболее угнетающее действие промышленные выбросы оказывали на плодовые деревья, расположенные в зоне максимального загрязнения. По данным [46], содержание кадмия (аэрозольная форма) в воздухе в районе аккумуляторного завода составляло 350 нг/м³ (фон 0,1-1 нг/м³), что превышало концентрации его около медеплавильного завода, но было заметно ниже содержания в районе завода по производству кадмиевой массы (табл. 7).

Таблица 7. Кадмий в различных объектах среды в районе заводов [46]

| Завод | Воздух, мкг/м ³ | Выпадения на почву, мг/м ² | Почва, мг/кг |
|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--------------|
| Аккумуляторный | 0,35 | 3,0 | 24,7 |
| Медеплавильный | 0,3 | 3,0 | 2,47 |
| По производству кадмиевой массы | 16,2 | 59,5 | 287 |

В другом случае воздействие аккумуляторных заводов фиксировалось накоплением в почвах Cu, Zn, K, Na [54]. В г. Тюмени в районе аккумуляторного завода в снеговом покрове были установлены очень высокие концентрации фосфора [23]. Исследования, выполненные в окрестностях завода по переработке аккумуляторных батарей, показали, что максимальные концентрации свинца в почвах (более 200 мг/кг) фиксировались на расстоянии примерно до 250 м от предприятия. В этой же зоне были отмечены достаточно высокие содержания сурьмы, мышьяка, висмута [44]. Анализ линейной регрессии показал строгую положительную связь между концентрациями свинца, сурьмы и мышьяка. При этом средние величины соот-

ношений между содержаниями элементов составили для Sb/Pb – 0,011, As/Pb – 0,0047 и Bi/Pb – 0,00011. При содержаниях свинца в почвах менее 200 мг/кг (на удалении около 1 км) корреляция между распределением элементов не отмечалась.

В районе упомянутого ранее завода по производству никель-кадмиевых аккумуляторов и по переплавке свинцовых аккумуляторов (г. Флисерюд, Швеция) содержание кадмия в почве изменялось от 0,29 до 39,6 мг/кг, свинца – от 47,6 до 1060 мг/кг [39]. Согласно проведенным в 1990 г. расчетам, в верхнем слое почв в радиусе 2 км от завода накоплено 180 т свинца. Установлено, что кадмий и свинец активно выщелачиваются из верхних горизонтов почв и мигрируют вниз по почвенному профилю. Скорость выщелачивания составляет для кадмия 0,41-2% в год (от общих запасов) и для свинца 0,25-0,79% (при постоянной скорости), а с учетом реальной ситуации 0,8% и 0,3% в год соответственно.

П. Бауэр и др. [40] обнаружили высокие концентрации кадмия (до 908 мг/кг) в поверхностных отложениях бухты Фаундри (штат Нью-Йорк), в которую поступают сточные воды завода по производству никель-кадмиевых аккумуляторов. При удалении от источника загрязнения в западную часть бухты (примерно на 1 км) содержания металла снижались в четыре раза. В более глубоких частях разреза осадков (примерно 20 см) концентрации падали до фоновых (2 мг/кг). Авторы пришли к выводу, что в пресноводную мелкую бухту кадмий поступал с взвешенным веществом (главным образом в результате приливных течений), при этом на участке сброса умеренно щелочных стоков он был менее подвижен, чем, например, никель, вероятно, в основном из-за образования труднорастворимого соединения $CdCO_3$. Расчеты показали, что в отложениях бухты накопилось от 20 т до 50 т кадмия.

По оценкам [13], суммарные выбросы свинца в атмосферу аккумуляторными заводами России, входящих в АО «Электрозаряд», в 1995 г. составили 28,2 т (в пересчете на металл); сбросы в водоемы (через канализацию) - 35,3 т. На свалках и площадках находится до 1 млн. т свинца в отработавших аккумуляторах; при существующем положении с их утилизацией эта величина должна возрастать на 50-60 тыс. т/год. С отработанными аккумуляторами (за вычетом собранных «Вторметом») в отходы поступило 67000 т свинца; на предприятиях образовалось 1,9 млн. т свинецсодержащих отходов. Материалы, представленные АО «Электрозаряд», свидетельствуют, что только в г. Москве дополнительная свинцовая нагрузка от неутилизированных автомобильных аккумуляторов может достигать 16 т на каждый квадратный километр городской территории [26].

Особенности воздействия аккумуляторных заводов на окружающую среду

Особенности геохимического преобразования окружающей среды в зонах влияния аккумуляторного производства рассмотрим на примере наиболее крупных российских заводов, расположенных в Курске, Подольске, Свирске, Саратове.

Курск (население ~ 430 тыс. чел.) - крупный промышленный центр России. Здесь расположены многие предприятия, в том числе завод «Аккумулятор» [10]. В пределах города выделяются четыре района: Центральный, Западный, Восточный и Южный, различающихся рельефом, условиями формирования поверхностного стока, особенностями застройки, источниками загрязнения окружающей среды. В среднегодовой многолетней розе ветров заметно преобладают западные и юго-западные ветры. Курский аккумуляторный завод (КАЗ) - один из основных источников загрязнения городской среды тяжелыми металлами - расположен в Южном промышленном районе (ЮПР) города, занимающего левобережье р. Сейм. КАЗ (более 4000 рабочих) является одним из крупнейших аккумуляторных заводов России. Он функционирует с начала 1950-х гг. и выпускает аккумуляторы и оборудование для электротехнических заводов. В середине 1980-х гг. на заводе имелось 69 локальных источников

выбросов свинца, 57 - никеля, 39 - кадмия. Ежегодная эмиссия в атмосферу свинца оценивалась примерно в 105 т, Ni - более 15 т, Cd - около 1 т. Без очистки выбрасывалось 25% свинца, 67% никеля, 78% кадмия; на очистных сооружениях обезвреживалось только 59,4% свинца, 21,8% никеля и 9,8% кадмия. В воздухе рабочих помещений завода наблюдались концентрации основных поллютантов, практически постоянно превышающие ПДК (табл. 8). Еще 20 лет назад было установлено, что наиболее загрязненным районом Курска является его южная и юго-западная часть [22]. Работами О.В. Кайдановой [19, 20] показано, что в почвах ЮПР города интенсивно концентрируются Ni, Pb, Zn, Cu, Cd, Be, Sb, тогда как в жилой части города отмечались лишь слабоконтрастные аномалии Zn, Cu и Pb. Основное загрязнение городской среды Cd, Pb и Sb справедливо связывалось с деятельностью аккумуляторного завода. Исследования распределения сульфатов, нитратов, хлоридов и ряда тяжелых металлов в снеговом покрове города показали, что зона загрязнения, обусловленная влиянием города на его окрестности, вытянута в южном направлении. Уровни содержания сульфатов здесь в среднем в 2 раза превышают их концентрации в снеге сельских районов Курской области.

Таблица 8. Металлы в воздухе рабочей зоны КАЗ, мг/м³ (Ревич и др., 1986, цит. по [36])

| Участок | Среднесменные значения | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|-----|-------|-----|------|-----|
| | Cd | | Ni | | Pb | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Прессования электродов из оксида Cd | 0,69 | 100 | 0,25 | 75 | 0,11 | 100 |
| Пропитки | 0,75 | 100 | 0,021 | нет | 0,07 | 100 |
| Переплавки Cd анодов | 2,85 | 100 | 0,009 | нет | 0,02 | 100 |
| Электродный | 2,05 | 100 | 1,38 | 80 | 0,02 | 100 |
| ПДК | 0,05 | | 0,05 | | 0,01 | |

Примечание: 1 - средняя концентрация; 2 - доля проб с превышением ПДК, %; среднегодовые концентрации - за 7 лет.

Детальные работы по оценке воздействия КАЗ на среду обитания были выполнены в середине 1980-х гг. сотрудниками ИМГРЭ (Ревич и др., 1986, цит. по [36]). Площадное опробование снегового покрова (исследовалась пыль, осаждаемая со снегом) в пределах ЮПР позволило выделить комплекс химических элементов (техногенную геохимическую ассоциацию), связанный с выбросами аккумуляторного завода, и провести зонирование территории по интенсивности проявления техногенных аномалий, т. е. по степени техногенного воздействия (табл. 9).

Таблица 9. Ассоциации химических элементов в снеговом покрове (пыль, осаждаемая со снегом) в окрестностях аккумуляторного завода

| Зона загрязнения (значения Z_C) | Химические элементы и порядок значений их K_C относительно кларка литосферы | | | | |
|------------------------------------|---|----------|---------|------------------------------|---------|
| | > 100 | 100-30 | 30-10 | 10-3 | < 3 |
| Очень сильного (256-512) | Pb-Ni | Cd | Sb-W-Mo | Cu-Ag-Zn-Be-Co-Sr-Sn-Ba | V-Li-Cr |
| Сильного (128-256) | | Pb-Cd-Ni | Sb-Ag-W | Zn-Mo-Be-Sr-Ba-Sn-Co-V-Li-Cr | |
| Среднего (64-128) | | Pb-Sb | Ni-W-Sn | Cu-Be-Ag-Mo-Sr-Cr-Ba-V | Co |

Примечание: Выделены элементы, встречающиеся менее чем в 50% проб; градации значений Z_C в снеговой пыли даются по [31].

Зона техногенных аномалий, отвечающих очень сильному уровню загрязнения (значения суммарного показателя загрязнения Z_C в снеговой пыли составляют 256-512), приурочена

на к промплощадке КАЗ и захватывает часть жилого района, примыкающего к заводу с северо-востока. Зона сильного загрязнения ($Z_C=128-256$) примыкает к выше названной зоне с севера, прослеживаясь до 1,5 км от КАЗ. В ее пределы попадают жилые районы с одно- и многоэтажной застройкой. Зона среднего загрязнения ($Z_C =64-128$) захватывает жилые массивы, расположенные к северо-западу от предыдущей зоны. В пространственном отношении она неоднородна и в ее пределах есть участок, отвечающий зоне сильного загрязнения, где в снеговой пыли наиболее интенсивно концентрируется сурьма. Зона слабого загрязнения ($Z_C =32-64$) представлена локальными пятнами на фоне аномалий, отвечающих зонам сильного и среднего загрязнения. Сплошное распространение она имеет за пределами территории опробования (т. е. на удалении более чем 1,5 км от завода). Если исходить из данных, приводимых авторами цитируемой работы, то заметную часть изученной территории занимают участки со значениями Z_C в снеговой пыли менее 32.

Ведущими элементами техногенных геохимических аномалий, фиксируемых снеговой пылью, являются Pb, Ni, Cd и Sb, т. е. элементы, широко используемые в технологических процессах аккумуляторного завода и присутствующие в его выбросах и отходах. Вторую группу (по интенсивности концентрирования и встречаемости) составляют W, Mo и Ag; третью - Cu, Be и Sn (типичные для электротехнической промышленности и производств, использующих прокат черных и цветных металлов). В площадном отношении геохимические аномалии ведущих элементов ассоциации снегового покрова обладают морфологическим сходством с зоной загрязнения, фиксируемой по значениям Z_C . Специфической особенностью техногенного загрязнения, фиксируемого снеговым покровом, являются: а) более значимая (по площади) интенсивность загрязнения снеговой пыли никеля (40% территории соответствует зоне максимального загрязнения, где коэффициенты концентрации никеля K_C больше 32); б) резко выраженная пространственная неоднородность (пестрота) техногенных геохимических аномалий свинца; в) высокая интенсивность аномалий сурьмы. Как правило, максимальные концентрации металлов в снеговой пыли приурочены непосредственно к промышленно площадке КАЗ, зона воздействия которого четко прослеживается до 2 км.

Анализ результатов почвенной, показал, что почвы ЮПР города интенсивно концентрируют Cd, Pb, Ni, Zn, Cu, Sn, V, B, Mo, т. е. элементы, типичные для «снеговых» аномалий и выбросов аккумуляторного завода. Вытянутость геохимических аномалий в северном направлении от завода авторы объясняют потерями сырья при его транспортировке; в западном - аккумуляцией поллютантов в почвах тылового шва речной поймы, где Z_C в отдельных точках достигал значений в 1000 и более (главным образом, за счет очень высоких концентраций свинца и кадмия). В почвах жилых районов (к северу от КАЗ) наблюдались концентрации свинца, превышающие значения в 250-500 мг/кг и достигающие в отдельных точках 4000-5000 мг/кг. Считается, что при содержании металла в почвах более 250 мг/кг возможно превышение уровня его ПДК в атмосферном воздухе; концентрации свинца в почвах более 500 мг/кг (например, в пределах детских игровых площадок) могут оказывать отрицательное воздействие на здоровье детей. Содержания в почвах никеля в отдельных точках близ КАЗ достигали 400 мг/кг, кадмия - 27 мг/кг и более. Тем не менее в целом масштабы и интенсивность проявления техногенных аномалий металлов в почвах ниже, чем в снеговом покрове. Это закономерно, поскольку снеговая пыль, с одной стороны, представлена тонкодисперсным материалом, обладающим повышенной способностью к аккумуляции металлов, с другой – в ее составе существенная доля приходится непосредственно на промышленную пыль, образующуюся в ходе технологических процессов и поступающую в среду обитания с организованным и неорганизованным выбросом завода. К тому же, рассматриваемый район г. Курска располагается на террасах и в пойме р. Сейм, т. е. в зоне активного вещественного обмена. Бурные весенние паводки, характерные для лесостепной зоны, способствуют выносу накопленных в снеге поллютантов за пределы района; в летнее время они могут мигрировать

в составе дождевого стока. Определенное значение, как отмечают авторы исследования, имеет и вывоз с территории завода и его окрестностей снега. В пойме Сейма, например, были отмечены повышенные содержания тяжелых металлов, особенно в пределах замкнутых (старичных) понижений. Это, в частности, указывает на вероятность высокого уровня загрязнения донных отложений р. Сейм, но фактические данные, подтверждающие это, отсутствуют.

По данным А.А. Волоха [4, 5], в зоне влияния КАЗ максимальные уровни Pb, Cd и Ni в приземном слое атмосферного воздуха превышали ПДК в 4-6 раз. Высокие концентрации отмечены также для V, Cr и ряда других металлов (табл. 10, 11). На удалении в 5 км от завода содержания практически всех поллютантов приближались к фоновым. Динамические наблюдения указывают на стабильно высокий уровень техногенного загрязнения атмосферного воздуха в зоне влияния КАЗ. Так, в ближней к заводу зоне в 60% среднесуточных проб содержания свинца превышали ПДК, в 10% проб превышение ПДК наблюдалось для никеля. Характерной особенностью распределения концентраций многих металлов в приземном слое воздуха является временная неоднородность (в интервалах опробования «сутки»), наиболее проявленная для ближней зоны воздействия завода и особенно для Pb, Cd, Ni. Это может быть связано с дискретностью поступления поллютантов в составе промышленных выбросов, влиянием вторичных источников (загрязненных почв и т. п.), неоднородностью ветрового поля в условиях городской застройки. Наиболее четко корреляционные связи (в динамическом ряду наблюдений) прослеживались для Pb, Ni и Cd, что позволяет утверждать об их типоморфности для аккумуляторного производства, тогда как воздействие электролампового завода (в приводимом примере) четко фиксировалось высокими концентрациями Mo, Pb, Zn и Sn. Концентрации практически всех изученных элементов многократно и постоянно превышали фоновый уровень, особенно в 500-2000 м от завода. На удалении в 20 км от завода они снижались до уровней городского фона.

Таблица 10. Ассоциации химических элементов в атмосферном воздухе

| Город (производство) | Химические элементы и порядок значений их K_C относительно фона | | | |
|-----------------------|---|----------|-------------|-------------|
| | > 100 | 100 - 50 | 50 - 10 | менее 10 |
| Курск (аккумуляторы) | Pb | Cd-Ni | V-Cr | Zn-Mn-Mo-Sn |
| Москва (электролампы) | - | - | Mo-Pb-Zn-Sn | Mn-V-Cr-Ni |

Формирующиеся в снеговом и почвенном покровах в зоне влияния КАЗ техногенные геохимические аномалии захватывают жилые районы с индивидуальной застройкой, в пределах которой распространены приусадебные участки. Исследование накопления здесь тяжелых металлов в почвах и в картофеле, выращиваемом на них, показало, что валовые содержания поллютантов в огородных почвах в среднем в несколько раз ниже, нежели их концентрации в городских почвах. Это обусловлено периодическим вспахиванием верхнего горизонта огородных почв и выносом элементов в более глубокие почвенные слои. Тем не менее для подвижных форм металлов наблюдалось превышение фона и ПДК (табл. 12). Превышение ПДК подвижных соединений Pb, Ni и Zn в зоне влияния завода до 1 км наблюдалось, как правило, уже при валовых концентрациях выше фона примерно в 2 раза. Обнаружена тенденция к накоплению Pb, Cd и Co в клубнях картофеля.

Крупный аккумуляторный завод расположен в г. Подольске (Московская область). Подольск (с населением более 207 тыс. чел.) - крупнейший промышленный центр Подмосковья. Ведущее место в промышленности принадлежит машиностроению, металлообработке и электротехнике (заводы аккумуляторный, кабельный и др.). В 1935 г. здесь вступил в строй первый в России аккумуляторный завод, выпускающий автомобильные и тракторные аккумуляторы и аккумуляторные батареи. В середине 1970-х гг. на заводе ежегодно производилось ~ 2 млн. автомобильных аккумуляторов [9]. В последние годы объем производства со-

ставляет около 880 тыс. аккумуляторов в год [2]. На заводе работает более 1700 чел. Подольский аккумуляторный завод (ПАЗ) выбрасывает в атмосферу аэрозоли серной кислоты, свинец, оксиды азота, сернистый газ и другие вредные вещества, общий объем которых в середине 1980-х гг. составлял 700 т/год [32].

Таблица 11. Металлы в атмосферном воздухе (аэрозольная форма) в зоне влияния КАЗ, мкг/м³ (Ревич и др., 1986, цит. по [36])

| Компонент, концентрация | К северо-востоку от КАЗ (число проб) | | | Фон [4] |
|-------------------------|--------------------------------------|-----------|-------------|--------------|
| | 500 м (15) | 2000 (17) | 20000 м (4) | |
| Свинец | | | | 0,006-0,012 |
| средняя | 3,10 | 1,66 | 0,11 | |
| максимальная | 16,8 | 8,55 | 0,18 | |
| Никель | | | | 0,003-0,006 |
| средняя | 0,57 | 0,27 | 0,07 | |
| максимальная | 5,32 | 0,97 | 0,10 | |
| Кадмий | | | | 0,0001-0,001 |
| средняя | 0,027 | 0,018 | 0,0055 | |
| максимальная | 0,098 | 0,076 | 0,010 | |
| Цинк | | | | 0,010-0,025 |
| Средняя | 0,28 | 0,40 | 0,18 | |
| Максимальная | 1,11 | 1,15 | 0,22 | |
| Хром | | | | 0,005-0,012 |
| средняя | 0,062 | 0,064 | 0,33 | |
| максимальная | 0,24 | 0,29 | 0,43 | |
| Медь | | | | 0,006-0,010 |
| средняя | 0,28 | 0,082 | 0,078 | |
| максимальная | 1,35 | 0,156 | 0,204 | |

Таблица 12. Подвижные формы (аммонийно-ацетатная вытяжка, рН=4,6) металлов в почвах огородов (Ревич и др., 1986, цит. по [36])

| Металл | Среднее, мг/кг | K_c относительно фона | ПДК подвижных форм |
|--------|----------------|-------------------------|--------------------|
| Свинец | 11,6 | 23,2 | 6 |
| Цинк | 14,7 | 8,3 | 23 |
| Никель | 11,4 | 56,8 | 4 |
| Кадмий | 0,58 | 8,2 | ? |

Примечание: Площадка опробования удалена от промзоны КАЗ на 300 м.

В ходе изготовления аккумуляторов основная пыль образуется при размоле чушек свинца, при изготовлении пасты и намазке пластин, при разрубке пластин на части, при непосредственной сборке аккумуляторов. В целом количество выбрасываемой в атмосферу пыли невелико, поскольку при измельчении она улавливается так называемым “абсолютным” фильтром, с которого стряхивается и вновь поступает в производство. При других процессах идет мокрое улавливание пыли (в чаны с водой) (Сает и др., 1980, цит. по [36]). Пыль аккумуляторного производства обогащена многими химическими элементами (табл. 13).

Сравнительная оценка химического состава пыли, выбрасываемой в атмосферу различными промышленными предприятиями, расположенных в Подольске, соседних городах и поселках, показывает, что по интенсивности концентрирования изученных элементов и комплексности состава геохимической ассоциации аккумуляторный завод уступает лишь заводу цветных металлов (табл. 14). Важнейшей спецификой аккумуляторного завода является контрастное концентрирование в пыли Sb, Ag, Bi, Pb, Cd, Ni и As, в меньшей степени Co. Харак-

терно также присутствие повышенных концентраций Be и Sc, не концентрирующихся в аномальных количествах в пыли других производств (Сагет и др., 1980, цит. по [36]).

Таблица 13. Химические элементы в пыли, образующейся в ходе производственных процессов на ПАЗ

| Элемент | Среднее, мг/кг | K_C относительно фона в почвах |
|----------|----------------|----------------------------------|
| Бериллий | 3 | 2 |
| Бор | 30 | 0,8 |
| Скандий | 11 | 4 |
| Титан | 1500 | 0,3 |
| Ванадий | 30 | 0,5 |
| Хром | 40 | 0,9 |
| Марганец | 600 | 1,1 |
| Кобальт | 300 | 42 |
| Никель | 1500 | 75 |
| Медь | 700 | 26 |
| Цинк | 1000 | 20 |
| Галлий | 7 | 0,6 |
| Мышьяк | 300 | 46 |
| Стронций | 100 | 3,6 |
| Цирконий | 30 | 0,1 |
| Молибден | 6 | 6 |
| Серебро | 100 | 1000 |
| Кадмий | 100 | 333 |
| Индий | 1 | 20 |
| Олово | 1000 | 192 |
| Сурьма | 10000 | 5000 |
| Барий | 1000 | 4 |
| Вольфрам | 20 | 20 |
| Таллий | 20 | 20 |
| Свинец | 10000 | 385 |
| Висмут | 200 | 666 |

Таблица 14. Геохимические ассоциации в пыли различных предприятий

| Завод | Химические элементы и порядок значений их K_C относительно фона | | | | | | |
|------------------|---|-------------------|----------|----------|---------------|-------------|------|
| | >1000 | 1000-300 | 300-100 | 100-30 | 30-10 | 10-3 | <3 |
| ПАЗ | Sb-Ag | Bi-Pb-Cd | Sn | Ni-As-Co | Cu-Zn-In-W-Tl | Mo-Ba-Sc-Sr | Be |
| Цветных металлов | Hg-Sb-Cd- | In-Bi-Pb-Sn-Ag | Zn-As | Cu | Cr-Tl | W-Ni-Mo | B-Sr |
| Выплавка олова | | Sb-Ag-Sn-Zn-Pb-Cd | W | Cr-Ga | Bi-Mo | Cu-Co-Ni-V- | Sc |
| Масляных красок | Hg-Cd | Ag-Zn-Sn | Cu-W-Bi | Sb | Mo | Co-Ni-Sr | |
| Коксохимический | Hg | | | Sb-W | Zn-Pb | Mo-Sr | Li |
| Кондици-онеров | | Ba | Pb-Sb-Mo | W-Co-Cr | Zn-Cu-Ni-V | | Bi |

В целом зона влияния (по интенсивности концентрирования свинца в почвах) прослеживается на расстоянии до 7 км от ПАЗ [31, 32]. Наиболее высокий уровень загрязнения фиксируется в радиусе 4-5 км от завода. Загрязнение характеризуется комплексным составом поллютантов (Pb, Zn, Cu, Hg, Sn и др.), но ведущую роль играет свинец. Определения металлов в воздухе жилых кварталов, прилегающих к заводу (в зоне до 3 км), зафиксировали вы-

сокий уровень его загрязнения Pb и другими поллютантами. Общая площадь техногенной аномалии достигает 8,5 км² с максимальными концентрациями свинца в пределах промзоны [26]. Расчеты авторов цитируемой работы показывают, что количество «техногенного» свинца, накопленного в почвах в районе ПАЗ, составляет примерно 2,4 тыс. т, причем около 1 тыс. т свинца сосредоточено на площади в 1 км², непосредственно в зоне завода (табл. 15).

Таблица 15. Свинец в почвах окрестностей аккумуляторного завода в г. Подольске [26]

| Участок | Площадь с концентрацией выше ОДК, км ² | Содержания свинца, мг/кг (в скобках K_C) | Масса свинца в слое 0-20 см, т |
|---------------------------------------|---|---|--------------------------------|
| Промзона и ближняя периферия завода | 1,15 | 1000 (40) | 970 |
| Прилегающая к заводу зона загрязнения | 7,5 | 400 (15) | 1362 |

На ПАЗ существуют локальные очистные сооружения, использующие химические методы очистки стоков (объем сточных вод завода ~ 2400 м³/сутки). Тем не менее содержания поллютантов в очищенных стоках многократно превышают фоновые уровни в природных водах. Например, по данным (начало 1980-х гг.) заводской аналитической лаборатории [35], систематические наблюдения (до 160 раз в год) за содержанием Pb в очищенных сточных водах завода показывали, что в 50% случаев его концентрации в 10 раз были выше ПДК для водоемов, достигая в отдельные дни 1200 мкг/л и даже более; концентрации хрома составляли 10 мкг/л. Как уже говорилось выше, сточные воды завода поступают в городскую канализация и после прохождения общегородских очистных сооружений по ручью Черному сбрасываются в р. Пахру (которая впадает в р. Москву).

В свое время в устье ручья Черного в течение 32 дней подряд велись наблюдения за распределением в его водах растворенных и взвешенных форм многих химических элементов, для которых были установлены очень высокие концентрации [35]. В донных отложениях ручья накапливались (в скобках K_C относительно фоновых уровней в русловых отложениях р. Пахры): Hg (317)-Ag (159)-Cd (60)-In (53)-Cu (26)-Ni (24)-Pb (21)-Sn (15)-Sb (14)-V (10)-Zn (7)-Cr (6)-Nb (5)-W (4)-Bi (3)-Sr (3)-Ba (3)-Ti (3)-Co-Be-Mo-Sc-Y (1,5-2). Конечно, в условиях воздействия множества техногенных источников установить вклад сточных вод и поверхностного стока ПАЗ в загрязнение водотоков (в данном случае, руч. Черного и р. Пахры) достаточно сложно. Тем не менее можно предположить, что Cd, Pb, Ni, Sb, присутствующие в водах и донных отложениях, в значительной степени связаны именно с аккумуляторным производством. Анализ данных показывает, что в условиях загрязнения поведение металлов в поверхностных водах определяется сложным взаимодействием техногенных и природных факторов. Так, аномалии в водах руч. Черного формируются в результате поступления двух основных потоков - взвешенных и растворенных форм (табл. 16). Для всех металлов велико значение взвешенных форм, причем для свинца они являются преобладающими. Фиксируется заметное различие в формах миграции в сравнение с фоновыми условиями. В частности, для свинца в зоне загрязнения наблюдается (при росте валовых концентраций) увеличение доли взвешенных форм. Для кадмия и никеля, наоборот, происходит снижение их доли, что, видимо, определяется спецификой технологических процессов и особенностями очистных сооружений.

Таблица 16. Тяжелые металлы в водах ручья Черный, мкг/л [35]

| Металл | Параметр (форма) | Среднее | Интервал | Фон в р. Пахре |
|--------|--------------------|---------|-----------|----------------|
| Свинец | Растворенная | 16 | 1-24 | 2,20 |
| | Взвешенная | 63,5 | 5,1-469,4 | 5,27 |
| | Вал | 79,5 | - | 7,47 |
| | Доля взвешенной, % | 80 | - | 71 |

| | | | | |
|--------|--------------------|------|------------|------|
| Кадмий | Растворенная | 6,14 | 0,22-18,08 | 0,24 |
| | Взвешенная | 3,22 | 0,26-9,04 | 0,40 |
| | Вал | 9,36 | - | 0,64 |
| | Доля взвешенной, % | 34 | - | 63 |
| Никель | Растворенная | 48 | 1-102 | 2,6 |
| | Взвешенная | 26,1 | 2,6-105,1 | 4,1 |
| | Вал | 74,1 | - | 6,7 |
| | Доля взвешенной, % | 35 | - | 61 |
| Сурьма | Растворенная | - | 2-27 | - |

В свою очередь, сумма растворенных форм складывается из неорганической и органической компонент (табл. 17), причем техногенные аномалии проявились, хотя и в разной степени, в обеих компонентах. Для никеля характерно (в отличие от фоновых условий) преимущественное поступление в неорганических формах, а для кадмия - в органических. Такое соотношение может быть связано с тем, что в загрязненных водах снижается относительная доля высокомолекулярных природных органических веществ типа «водный гумус» и начинает преобладать техногенная низкомолекулярная органика. Комплексообразующая способность последней в отношении никеля ниже, чем у гумусовых природных веществ [21]. Поэтому в техногенных условиях доминируют его комплексы с неорганическими лигандами и ионные формы. Кадмий отличается невысокой комплексообразующей способностью; малохарактерна для него и связь с природными органическими лигандами, поэтому в фоновых условиях его преобладающей формой является неорганическая ионная. В то же время для кадмия установлена способность активно формировать устойчивые хелатные соединения с синтетическими органическими веществами (например, с ПАВ) [27], что может определять высокую долю органически связанного кадмия в загрязненных водах, богатых техногенной органикой.

Таблица 17. Растворенные формы Ni и Cd в воде руч. Черный, мкг/л; в скобках – фоновые значения в р. Пахре [35]

| Металл | Общая растворенная | Неорганическая | Органическая | Доля органической от общей, % |
|--------|--------------------|----------------|--------------|-------------------------------|
| Никель | 56,09 (8) | 45,88 (4) | 10,21 (4) | 25 (50) |
| Кадмий | 9,25 (0,61) | 4,85 (0,58) | 4,4 (0,03) | 48 (5) |

Во взвешенном в воде материале для многих элементов характерно преимущественное закрепление в геохимически активных (сорбционных, органических, гидроксидных) формах (табл. 18). Это свидетельствует о высокой миграционной способности и экологической опасности металлов, связанных с взвесью. Формы металлов во взвеси достаточно идентичны таковым в донных отложениях. Различия закономерно проявляются в увеличении для последних доли сорбционно-карбонатных форм.

Особенностью поведения элементов в динамическом ряду наблюдения является резко выраженная неоднородность распределения их концентраций, особенно на коротких (часы-сутки) интервалах времени. Временная изменчивость фиксируется на общем высоком фоне содержания металлов, для большинства которых техногенные аномалии устойчивы во времени (табл. 19).

Таблица 18. Формы нахождения металлов в твердом взвешенном веществе (1) и донных отложениях (2) ручья Черного, принимающего канализационный сток г. Подольска [35]

| Металл | Вал, мг/кг | Сорбционно-карбонатные, | Органические, | Связанные со свежесоздаваемыми оксидами и | Связанные с кристаллическими |
|--------|------------|-------------------------|---------------|---|------------------------------|
|--------|------------|-------------------------|---------------|---|------------------------------|

| | | | % | | % | | гидроксидами, % | | оксидами, % | |
|----|------|-----|----|----|----|----|-----------------|----|-------------|----|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Ni | 425 | 106 | 42 | 49 | 18 | 13 | 19 | 22 | 21 | 16 |
| Cd | 71,4 | 8,7 | 71 | 89 | 1 | 3 | 17 | 2 | 11 | 6 |
| Pb | 953 | 192 | 12 | 41 | 8 | 2 | 31 | 39 | 49 | 18 |

Таблица 19. Встречаемость дней с высоким содержанием взвешенных (В) и растворенных (Р) форм металлов в руч. Черном (в % от всего периода наблюдения) [35]

| Металл | Форма миграции | Превышение фонового уровня | | | |
|--------|----------------|----------------------------|----------|---------|----------|
| | | любое | в 3 раза | в 5 раз | в 10 раз |
| Никель | В | 97 | 81 | 41 | 19 |
| | Р | 97 | 97 | 97 | 78 |
| Кадмий | В | 97 | 84 | 56 | 34 |
| | Р | 94 | 88 | 72 | 47 |
| Свинец | В | 97 | 88 | 63 | 19 |
| | Р | 47 | 22 | 13 | 3 |

Для свинца более контрастно аномалии проявляются во взвешенных, для никеля и кадмия - в растворенных формах. Для всех изученных металлов корреляционный анализ не показал временной связи их распределения во взвешенной и растворенной формах, т. е. техногенная поставка поллютантов осуществляется двумя независимыми способами - с взвесью и в растворе. Вместе с тем при анализе распределения во времени ассоциаций химических элементов устанавливается различие между растворенными и взвешенными формами миграции. Так, в растворе распределение большинства элементов независимое, т. е. поступление растворенных форм металлов от источника загрязнения отличается незакономерным и варьирующим во времени характером. Взвешенные формы элементов распределяются согласованно, т. е. поступают и мигрируют синхронно. Это указывает на общность их источника поступления и схожесть поведения. Расчеты показали, что с водами руч. Черный в р. Пахру ежегодно поступало до 4 т Pb.

Изучение распределения никеля, кадмия и свинца в водах р. Пахры ниже места впадения в нее руч. Черного показало, что протяженность техногенных гидрохимических аномалий достаточно велика и достигает 20-25 км. Еще более интенсивны и протяженны техногенные геохимические аномалии металлов в донных отложениях (техногенных илах) р. Пахры (табл. 20).

Таблица 20. Химические элементы в техногенных илах р. Пахры в зоне влияния Подольска (приведены средние значения K_C относительно фона) [35]

| Металл | Участок 1 | Участок 2 | Участок 3 | Участок 4 | Участок 5 |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Никель | 2 | 8 | 49 | 15 | 3 |
| Кадмий | 1 | 28 | 786 | 111 | 12 |
| Свинец | 3 | 12 | 22 | 6 | 2 |

В пределах участка 1 формирование загрязнения в донных отложениях связано с влиянием поверхностного стока и сточных вод заводов металлообработки и машиностроения, поступающих в Пахру по небольшому ручью. В пределах участка 2 по руч. Черному осуществляется сброс сточных вод города и многих промышленных предприятий (в том числе ПАЗ). Участок 3 представляет собой геохимический барьер, обусловленный геоморфологическим строением русла - резкое выполаживание продольного профиля, наличие островов и затонин, с интенсивным развитием в последних водной растительности, заметное сужение русла реки, что в конечном счете способствует аккумуляции переносимых рекой отложений. В пределах

участка 4 фиксируется влияние крупной свалки промышленных и бытовых отходов (Щербинская свалка). Распределение металлов в периферийной части прослеженной зоны загрязнения (участок 5) связано с разубоживанием техногенного материала и с естественным затуханием аномалий.

Важнейшей особенностью распределения металлов в донных отложениях является их высокая пространственная вариация, которая в ближней зоне воздействия осуществляется при общих высоких уровнях содержания. Для рассматриваемых металлов установлена высокая степень пространственной корреляции, особенно в пределах участка 2, что свидетельствует об общности источника их поступления в реку и схожести механизмов миграции и аккумуляции. Значительная часть металлов накапливается в донных отложениях в активных (подвижных) формах. Очень высокие концентрации металлов фиксируются в иловых водах, где содержания, например, кадмия и свинца достигают 4 и 400 мкг/л соответственно. Все это определяет повышенную эколого-токсикологическую опасность донных отложений и их значимость как источников вторичного загрязнения.

Город Свирск (Иркутская область, население ~ 20 тыс. чел.) расположен в 150 км к северо-западу от г. Иркутска. Здесь функционирует завод «Востсибэлемент» (> 3300 рабочих), производящий аккумуляторы и аккумуляторные элементы. Согласно данным [11], суммарный показатель загрязнения почв в городе составляет в среднем 48 (что соответствует высокому опасному уровню загрязнения), а концентрации Pb, Zn, V, Cu, Co, Ni значительно превышают фон и имеющиеся ПДК. По сведениям [16], в середине 1980-х гг. в окрестностях города в почвах отмечались концентрации ртути, превышающие гигиенический норматив; содержания свинца в зоне радиусом 1 км достигали 540 мг/кг (в 14 раз выше ПДК); фиксировалось также превышение уровней ПДК для V и Mn и фона (на 1-2 порядка) для Mo, Ni, Zn (табл. 21). Зона влияния завода прослеживается на несколько километров. Так, среднее содержание Pb в почвах в радиусе 15 км от завода «Востсибэлемент» достигает 8 ПДК, максимальное - 46 ПДК, но наиболее высокие значения фиксируются в ближней (0-1 км) от завода зоне [34]).

Таблица 21. Уровни содержания металлов в верхнем слое почв в окрестностях Свирска, мг/кг [15]

| Металл | Средний | Максимальный | Число случаев превышения ПДК, % |
|----------|---------|--------------|---------------------------------|
| Свинец | 55 | 320 | 45 |
| Марганец | 890 | 2800 | 6 |
| Ванадий | 92 | 760 | 15 |

Очень высокий уровень техногенного загрязнения, если судить по немногочисленным данным, отмечается в зоне влияния завода «Электроисточник» (г. Саратов). Здесь в пределах промзоны указанного завода концентрации свинца достигают 1% (табл. 22). Чрезвычайно велики уровни этого металла и в пределах территории, прилегающей к аккумуляторному заводу.

Таблица 22. Свинец в почвах территории завода «Электроисточник» и прилегающей санитарно-защитной зоны [26]

| Участок | Площадь с концентрациями свинца выше ОДК, км ² | Среднее содержание свинца, горизонт А ₁ , мг/кг | Масса свинца в слое почв 0-20 см, т |
|------------------------------|---|--|-------------------------------------|
| Промзона | 0,5 | 9480 | 2370 |
| Прилегающая территория и СЗЗ | 0,75 | 200 | 75 |

Гигиенические последствия воздействия аккумуляторного производства на среду обитания

Экстремальное воздействие неблагоприятных факторов на человека, связанных с аккумуляторным производством, закономерно проявляется для рабочих и служащих заводов, прежде всего, в повышенном накоплении поллютантов в организме, интоксикации и специфических отклонениях в состоянии здоровья.

Так, на Курском аккумуляторном заводе, в цехах которого фиксировались высокие концентрации тяжелых металлов, отмечалось интенсивное концентрирование их в организме рабочих (табл. 23). У многих рабочих содержания металлов превышали допустимый уровень в моче и физиологический уровень в волосах, достигая в отдельных случаях значений, при которых диагностируются различные интоксикации. В частности, при наблюдаемых у рабочих КАЗ содержаниях кадмия, могут нарушаться функциональное состояние почек, возникать анемия, значительно возрастать заболевания желудочно-кишечного тракта, а также проявляться другая патология [6].

Таблица 23. Металлы в биосубстратах работников КАЗ (Ревич и др., 1986, цит. по [35])

| Участок (число проб) | Кадмий | | Никель | Свинец |
|---|----------------|------------------|------------------|------------------|
| | Моча, мкг/л | Волосы, мкг/г | Волосы, мкг/г | Волосы, мкг/г |
| Прессования электродов из оксида Cd (8) | 59,9 | 152,9 | 29,5 | 34,9 |
| Сборочный (3) | 117,1 | 63,0 | 23,7 | 38,0 |
| Зачистки (2) | 27,5 | 81,0 | 57,5 | 56,5 |
| Пропитки (1) | 45,0 | 290,0 | 13,0 | 45,0 |
| Переплавки Cd-анодов (1) | 70,0 | 1250,0 | 60,0 | 190,0 |
| Электродный (6) | 35,7 | 30,6 | 184,3 | 40,6 |
| Приготовления основы электродов (1) | 65,0 | 125,0 | 75,0 | 48,0 |
| Заводская лаборатория (24) | - | 2,88 | 2,32 | 49,7 |
| Фон | 1,5 | 0,27 | 3,0 | 3,07 |
| Допустимый уровень | 10 | 25 | 70 | 70 |

Высокие уровни свинца и кадмия были установлены и в биосубстратах работников аккумуляторного завода в Подольске (табл. 24). Как отмечалось, наиболее высокие концентрации свинцового аэрозоля на аккумуляторных заводах встречаются на участках литья, смешивания оксидов, вмазывания пасты. Исследования показали, что самое большое содержание свинца в крови (таб. 25) и наибольшее угнетение активности АЛДГ характерно именно для рабочих этих цехов.

Специальные исследования, проведенные на Подольском аккумуляторном заводе, выявили явное неблагополучие состояния производственной среды и здоровья работающих [17]. Это обусловлено не только использованием морально устаревшего оборудования и несовершенством систем вентиляции и очистки воздуха, но и в существенной мере низкой культурой труда и недостаточным использованием средств индивидуальной защиты. Это подтверждается высоким содержанием свинца в так называемых нейтральных точках производственных помещений и наличием его в смывах из носа рабочих. Нарушение правил техники безопасности (курение, прием пищи на рабочих местах) способствует попаданию этого металла в организм не только ингаляционным, но и пероральным путем. У 92% осмотренных лиц фиксировался очень высокий уровень экскреции свинца с мочой (даже при отсутствии других клинико-лабораторных симптомов свинцовой интоксикации). Показательно, что среди рабочих ПАЗ смертность от сосудистых заболеваний в 3-4 раза выше, чем среди других жителей того же города (Известия, 25.05.1995). Необходимо отметить, что очень часто ис-

пользование средств индивидуальной защиты на таких производствах не всегда приводит к желаемым результатам [18].

Таблица 24. Металлы в биосубстратах рабочих ПАЗ, мкг/г [31]

| Показатель | Свинец, волосы, мкг/г | Кадмий | |
|--------------------|--------------------------|---------------|-------------|
| | | волосы, мкг/г | моча, мкг/л |
| Среднее | 45,1 | 133,2 | 54,4 |
| Ошибка среднего | 2,9 | 41,0 | 6,4 |
| Фон | 2,72 | 0,29 | 1,5 |
| Допустимый уровень | 70 | 25 | 10 |

Таблица 25. Свинец в воздухе аккумуляторного завода и в крови рабочих [7]

| Цех | Число обследуемых | В воздухе, мкг/м ³ | | В крови, мкг/100 мл | |
|------------------------------|-------------------|-------------------------------|------------|---------------------|------------|
| | | Среднее | Отклонение | Среднее | Отклонение |
| Машинное вмазывание пасты | 6 | 218 | 25 | 74,2 | 4,7 |
| Ручное вмазывание пасты | 8 | 150 | 29 | 63,2 | 9,2 |
| Формование | 9 | 134 | 13 | 63,0 | 2,7 |
| Пластмассовый цех | 5 | 12 | 0,8 | 27,2 | 1,4 |
| Пластмассовый цех | 5 | 9 | 0,8 | 29,1 | 1,6 |
| Допустимый уровень | - | - | - | 40 | - |
| Критический уровень | - | - | - | 60 | - |

На одном из заводов в Ямайке у 38% рабочих (производство аккумуляторов) и у 65% рабочих (ремонт аккумуляторов) концентрации свинца в крови превышали 60 мкг/100 мл (ПДК, принятая ВОЗ = 40 мкг/100 мл) [48]. У рабочих с повышенным содержанием этого металла в крови фиксировались признаки свинцовой интоксикации (мышечная слабость, рассеянное внимание, боли в желудочно-кишечном тракте). Полученные результаты сходны с результатами аналогичных исследований, проведенных в других развивающихся странах. В ЮАР на заводе по производству кислотных свинцовых аккумуляторов изучалось концентрирование свинца в крови и семени 97 рабочих и способность последних к воспроизведению потомства [51]. Степень свинцового воздействия определялась по анкетному опросу. Содержание свинца в сперме находилось в пределах 1-87, в крови – в пределах 28-93 мкг/дл. Значимая и устойчивая прямая корреляция была установлена между количеством спермы с аномальной морфологией и такими параметрами, как современное содержание свинца в крови, кумулятивное содержание свинца в крови и продолжительность воздействия свинца. Непостоянная ассоциация отмечена между репродуктивностью сперматозоидов и временем воздействия. Слабая прямая связь существует между содержанием спермы с антисперминовыми антителами и количеством свинца в сперме. Отсутствует связь между плотностью спермы (или количеством сперматозоидов) и временем воздействия. Хотя результаты данного исследования подтверждают связь между появлением семени аномальной морфологии и временем воздействия свинца, установленную в предыдущих работах, в данном случае не отмечается зависимость плотности семени или слабой воспроизводимости от времени воздействия свинца. Однако относительно широкий интервал содержания свинца в крови в период исследования, частые случаи появления аномальных характеристик качества семени и отсутствие контрольной группы не позволяют с полной уверенностью доказать, что эти негативные явления прямо связаны с воздействием свинца. Авторы считают, что полученные выводы надо считать предварительными и проверить их в более масштабном исследовании.

При очень высоких уровнях воздействия свинца в условиях производства могут наблюдаться еще более серьезные последствия. Так, при средней концентрации свинца в крови в 410-745 мкг/л у рабочих аккумуляторного производства было обнаружено прямое действие поллютанта на гонады: астеноспермия, олигоспермия, тератоспермия; снижение секреторной функции предстательной железы и семенных пузырьков. Поражение щитовидной железы проявлялось в нарушении накопления йода и снижении секреции тироксина. У работников со стажем наблюдалось снижение активности инсулярного аппарата поджелудочной железы и гипофиз-адреналовой системы, а также возрастание частоты случаев гипертонической болезни [6].

Результаты эпидемиологических исследований показывают, что в России среди профессиональных интоксикаций свинцовая занимает первое место. Так, в 1994 г. среди всех острых и хронических профессиональных отравлений удельный вес свинцовой интоксикации достигал 11,71%. Показатель общего количества пострадавших составил 7,5 на 10000 работающих, из них 3,54 с утратой трудоспособности. Удельный вес свинцовой интоксикации в структуре профессиональных отравлений, диагностированных в России, увеличился с 9,4% в 1991 до 11,6% в 1995 г. Среди пострадавших от воздействия свинца около 40% составляют женщины [13]. В целом по стране ведущими по числу случаев сатурнизма являются: аккумуляторная промышленность, приборостроение, полиграфия, цветная металлургия.

Известно, что хроническая интоксикация (у взрослого человека) может наблюдаться при поступлении в организм 1 мг свинца в сутки. В США предельно допустимое содержание свинца в крови детей США составляет 10 мкг/100 мл; при превышении этого уровня могут фиксироваться признаки свинцового отравления [12]. Малые дозы свинца вызывают изменение нормального функционирования кроветворной системы, сенсорной и психомоторной функций [7]. Есть подозрения, что широко распространенные легкие повреждения головного мозга у детей раннего возраста, наступающие без предшествующей энцефалопатии, связаны с относительно низким воздействием этого металла. В настоящее время основным показателем влияния свинца на состояние здоровья населения, в первую очередь детей, является уровень его содержания в крови. В частности, установлено, что при увеличении концентрации свинца в крови ребенка с 10 до 20 мкг/100 мл происходит снижение коэффициента интеллекта [13]. В зонах влияния аккумуляторных заводов его содержания в крови детей могут превышать указанный уровень. Например, в районе завода по регенерации аккумуляторов содержания свинца в крови 22 детей (из 36 обследованных) достигали 15 мкг/100 мл и выше; на удалении в 2 км от завода такая концентрация была отмечена только у одного ребенка (из 83 обследованных) [54]. Характерно, что значения других показателей (уровень Zn-протопорфирина, гемоглобина и сывороточного ферритина в крови) у всех детей были в пределах –нормальных колебаний. Давно известно, что дети, родители которых работают на аккумуляторных заводах, отличаются повышенными содержаниями свинца в организме [42], что связано с переносом металла рабочими на одежде, обуви, открытых частях тела в жилые помещения и представляет достаточно серьезную проблему.

В России исследования по определению свинца и других металлов в крови детей в связи с воздействием аккумуляторной промышленности крайне немногочисленны. Тем не менее, имеющиеся данные свидетельствуют о повышенных уровнях, например, свинца у детей, проживающих в окрестностях аккумуляторного завода в С.-Петербурге. Более многочисленны исследования содержания металлов в других биосубстратах населения (прежде всего в волосах и в моче). Так, высокие уровни металлов были обнаружены в биосубстратах детей, проживающих в зоне влияния КАЗ (табл. 26). У значительной части обследованных детей концентрации свинца в волосах превышали критический, а концентрации кадмия - физиологический уровень. Влияние выбросов КАЗ на концентрирование металлов в организме людей прослеживалось на расстояние до 2 км. Очень интенсивно свинец концентрировался в воло-

сах населения, проживающего вблизи Подольского аккумуляторного завода (табл. 27). Так, в зоне 0,5 км у 27% детей его содержания в волосах были выше допустимого уровня и еще у 65% выше критического уровня, т. е. только у 8% обследованных детей он находился в пределах физиологической нормы. Кадмий в организме людей накапливался в аномальных количествах лишь в непосредственной близости к заводу (табл. 28).

Таблица 26. Содержание тяжелых металлов в биосубстратах детей (5-7 лет) Южного промышленного района Курска (Ревич и др., 1986, цит. по [35])

| Расстояние от КАЗ, км | Число проб | | Свинец | | Кадмий | |
|-----------------------|------------|-------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| | мочи | волос | моча, мкг/л | волосы, мкг/г | моча, мкг/л | волосы, мкг/г |
| 0,5 | 9 | 20 | 23,3 | 44,5 | 5,9 | 1,62 |
| 2 | 20 | 30 | 14,0 | 24,3 | 1,94 | 0,48 |
| 14 | - | 7 | - | 8,6 | - | 0,66 |
| Контрольная группа | 5 | 20 | 11,8 | 5,1 | 1,0 | 0,26 |

Примечание: В последние годы высказывается мнение о том, что уровень «озабоченности» для свинца в волосах составляет 3 мкг/г [13].

Таблица 27. Свинец в волосах населения, мкг/г (Ревич и др., 1986, цит. по [35])

| Расстояние от аккумуляторного завода | Дети | Взрослые |
|--------------------------------------|------|----------|
| 0,5 км | 48,3 | 9,5 |
| 1,5 км | 11,1 | 7,4 |
| 2,0 км | 7,8 | 6,4 |
| 2,5-3,0 км | 10,0 | 7,5 |
| Фоновые территории | 4,42 | 2,72 |
| Допустимый уровень | 8 | - |
| Критический уровень | 24 | - |

Таблица 28. Кадмий в биосубстратах населения (Ревич и др., 1986, цит. по [35])

| Расстояние от аккумуляторного завода | Дети | | Взрослые | |
|--------------------------------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | Волосы, мкг/г | Моча, мкг/л | Волосы, мкг/г | Моча, мкг/л |
| 0,5 км | 1,56 | 5,9 | 0,44 | 6,2 |
| 1,5 км | 0,32 | - | 0,28 | - |
| 2,0 км | 0,32 | 1,94 | 0,30 | - |
| 2,5-3,0 км | 0,36 | - | 0,32 | - |
| Фоновые территории | 0,24 | 1,21 | 0,29 | 1,50 |
| Допустимый уровень | 1,0 | | | |

Согласно данным [13], в России отклонения психоневрологического статуса от возрастной нормы наиболее выражены у детей, проживающих вблизи аккумуляторных заводов в Санкт-Петербурге и Саратове. В Санкт-Петербурге у детей с повышенным содержанием свинца в крови (более 20 мкг/100 мл) выявлены некоторые функциональные изменения сердечно-сосудистой системы, в частности, - снижение сократительной функции сердца, увеличение доли быстро мигрирующих фракций.

Необходимо отметить, что в связи со строгими нормами по содержанию свинца за последние 10 лет в США закрылись почти все предприятия, перерабатывающие свинцовые батареи; в Великобритании осталось всего несколько заводов [55]. Как правило, отработанные свинцовые батареи отправляются на переработку из высокоразвитых стран в страны Азии и Латинской Америки. При этом при ввозе отслуживших свинцовых батарей нередко нарушаются нормативы соответствующих стран. По оценке Гринпис, только 5% отходов цветных

металлов, включая свинец, регистрируются при вывозе из Великобритании (согласно требованиям ЕС). Наибольшее беспокойство вызывает пагубное действие свинца на рабочих перерабатывающих заводов, не обеспеченных соответствующей защитой. Люди, живущие вблизи перерабатывающих заводов на Тайване, в Таиланде и Филиппинах, страдают рядом заболеваний, связанных с высоким содержанием свинца в воздухе и водоемах. В Мексике наблюдалась гибель домашних животных, пивших воду вблизи перерабатывающих заводов, а поблизости от таких заводов обнаружено повышенное содержание свинца в почве, растениях, воде, рыбе, организме людей.

Переработка свинцовых аккумуляторов

Аккумуляторная промышленность является одним из главных источников свинца для его вторичного производства. В ежегодно выходящих из эксплуатации аккумуляторах содержатся, по некоторым оценкам, около 200 тыс. свинца [45]. В 1996 г. выпуск вторичного свинца в мире составил 2,7 млн. т, т. е. примерно 46% мирового производства этого металла [25]. Существенная часть этого свинца была получена при вторичной переработке аккумуляторов. Особенно интенсивно производство вторичного свинца развито в Японии, Италии, Канаде, США, Великобритании, Испании, Германии, Франции, а также в Бразилии, Индии, Малайзии, Южной Корее, Мексике. В России в 1996 г. производство свинца из вторичного сырья составило примерно 37% всего производства рафинированного металла, в США – 77%, в Италии – 68,6%, в Германии – 63%, в Великобритании – 55,4%, в Японии – 51,2%, в Китае – 20,4%. Тем не менее, несмотря на то, что до 80% аккумуляторов и аккумуляторных батарей, например, в 1986 г. использовалось повторно, они продолжали занимать ведущее место в поставке свинца в твердые отходы. В 1986 г. в твердых отходах США содержалось 213652 т свинца. В 1970-1986 гг. в США от 50 до 85% свинца в твердые отходы попадало в составе свинцовых аккумуляторов [41]. Еще в середине 1960-х гг. средний срок службы аккумуляторов составлял около 29 месяцев [7]. В настоящее время он, судя по всему, приближается к 4-5 годам.

В процессе регенерации аккумуляторов выделяется значительное количество пыли, которая содержит также Sb, As, Cd и другие поллютанты, часть которых также может регенерироваться. Для уменьшения переработки свинца, идущего на производство аккумуляторов, следует применять емкостные накопители энергии (так называемый конденсаторный пуск двигателя) совместно с аккумулятором небольшой емкости. Необходимо также создание благоприятных условий стимулирования промышленности и торговли к вторичному использованию и разработке менее токсичных аккумуляторов и батарей. Тем не менее свинцовые аккумуляторы еще долго, по крайней мере в России, сохраняют свое значение как один из самых удобных и дешевых источников электроэнергии. Отсюда актуальным является их безопасная вторичная переработка.

В настоящее время известны эффективные технологии и многочисленные примеры успешной переработки свинцовых аккумуляторов. Активно разрабатываются соответствующие технологии [45]. В последние 30 лет в промышленно развитых странах почти 80% свинца аккумуляторных батарей восстанавливается на заводах вторичной переработки [7, 53]. Регенерация свинца из аккумуляторных батарей автомашин стало, например, для ФРГ отдельной отраслью промышленности. В швейцарском г. Эрликоне, например, действует установка для извлечения свинца из отработавших свой срок автомобильных аккумуляторов и стационарных батарей [43]. Предприятие преследует две цели: уменьшение вредного воздействия на окружающую среду и пополнение сырья. Поскольку свинец содержится в указанных изделиях частично в виде оксидов и других соединений, то главная технологическая задача состоит в преобразовании их в чистый металл. Для предотвращения выбросов в атмосферу поллю-

тантов отходящие газы плавильной печи фильтруются и дожигаются. В Эстонии фирма «Кесто» осуществляет организованный сбор Pb-кислотных аккумуляторов, которые после предварительной обработки направляются для рециклинга в Швецию.

В Японии в начале 1990-х гг. степень рециклинга свинца составляла 90%; к 1996 г. она снизилась до 60-70% [49]. Наиболее развит рециклинг аккумуляторов, в которых по массе 24% приходится на слабые кислоты, 12% - на активную массу из PbO_x , 24% - на активную массу из $PbSO_4$, 3% - на резину и бумагу. К примесям свинца относятся сурьма (2-5%), кальций (0,05-0,12%), мышьяк (0,2-0,3%), олово (0,01-1%), медь (0,01-0,05%). Используются в основном сухие методы, которые связаны с измельчением, отделением пластмассы и удалением кислоты, а затем с плавкой в шахтных печах, рафинированием. Для удаления меди используют способ элюирования при температуре 600°K. При этом степень удаления данного металла очень высокая, а его остаточное содержание снижается до 0,001%. Для удаления сурьмы, олова и мышьяка используют способ Харриса при добавках NaOH или $NaNO_3$, который реализуется при температуре 800-900°K. В середине 1990-х гг. в Японии для рециклинга отходов свинца 4 фирмы использовали методы электролиза, которые отличаются друг от друга. Эти методы применяются в тех случаях, когда необходимо получить особо чистый свинец.

В России также ведутся работы по осуществлению проектов утилизации отработавших срок аккумуляторов и созданию специализированных региональных заводов по переработке аккумуляторного лома и получение из него свинца и сплавов. В частности, есть сообщения о том, что по решению Правительства Москвы, на базе Люберецкого электромеханического завода будет создаваться производство по переработке и утилизации стартерных аккумуляторов. Требованиям максимальной экологической безопасности при минимальных капиталовложениях и энергозатратах отвечает технология переработки аккумуляторного лома, разработанная ПНПТП «Эльта» с применением гидрометаллургических, электрохимических и низкотемпературных (600-700°С) переделов. Расчеты показывают, что если создается комплекс (в любой организационной форме), включающий сбор, переработку вторичного свинца и выпуск товарной продукции с использованием металла и его сплавов (аккумуляторы, кабель), то даже при вложении средств на реконструкцию, например, аккумуляторного производства с доведением выпускаемых батарей до конкурентно-способного качества, окупаемость не превысит 1-1,5 лет [13]. При этом следует иметь в виду, что стоимость свинца в изделиях в 2-3 раза выше, чем товарного металла и его сплавов.

Среди первоочередных задач, требующих своего решения, необходимо назвать упорядочивание системы сбора и переработки вторичного свинцового сырья путем создания региональных специализированных организаций, которые должны иметь государственную поддержку (льготное налогообложение, льготные кредиты и пр.); разработку соответствующих нормативных документов, введение мер поощрения и санкций за нарушения требований. В частности, предлагается внесение залоговой стоимости при покупке свинцово-кислотного аккумулятора, которая может подразумевать использование такого экономического инструмента как система целевого резервирования средств на утилизацию отходов. Это, по мнению авторов [3], стимулирует потребителей нести дополнительные издержки на сбор отработавших аккумуляторов. Залоговая стоимость аккумулятора будет возвращаться владельцам при его сдаче.

Особое значение имеет разработка специализированной государственной программы рециркуляции свинца с целью обеспечения потребителей этим металлом с соблюдением экологических требований в рамках уточнения Целевой программы «Комплексное развитие производства свинцово-цинковой продукции РФ» [13].

Заключение

Производство аккумуляторов сопровождается значительной эмиссией в окружающую среду многих поллютантов. Крупный аккумуляторный завод может поставлять в атмосферу до нескольких сотен тонн различных поллютантов в год. Объемы отводимых сточных вод достигают 800-1000 тыс. м³/год. Пыль, образующаяся в ходе технологических процессов, содержит очень высокие концентрации Sb, Ag, Bi, Pb, Cd, Sn, Ni, As и других элементов. В сточных водах производств присутствуют значительные количества взвешенных веществ, кислот, щелочей, Fe, Cd, Pb, Ni, Zn, Sb. Твердые отходы характеризуются присутствием Pb, Cd, Sb, Zn, Ni, полимеров и др.

Аккумуляторные заводы отличаются высоким загрязнением воздуха производственных помещений Pb, Cd, Ni, Sb, парами и аэрозолями серной кислоты, что обуславливает повышенный риск возникновения профессиональных отравлений и заболеваний. В России именно для этих заводов характерны наиболее высокие уровни свинца в воздухе рабочих помещений, в большинстве случаев многократно превышающие ПДК. У работников заводов фиксируются критическое накопление поллютантов в организме и различные нарушения здоровья. Использование средств индивидуальной защиты при существующих технологиях и организации труда не всегда приводят к желаемым результатам. Аккумуляторная промышленность России является ведущей по числу случаев возникновения сатурнизма, причем удельный вес свинцовой интоксикации в структуре профессиональных заболеваний постоянно увеличивается. Среди пострадавших от воздействия свинца около 40% составляют женщины. Смертность среди рабочих аккумуляторных заводов от сосудистых заболеваний в несколько раз выше, чем среди других жителей города.

В окрестностях заводов в различных компонентах среды обитания фиксируются повышенные содержания многих поллютантов. Зона влияния завода в условиях города прослеживается на расстояние до 2-5 км (воздух, почва, снеговой покров) и до 20-25 км (поверхностные водотоки). Наиболее интенсивно окружающая среда загрязняется Pb, Ni, Cd, Sb, а также W, Mo, Ag, Zn, Cu, Be, Sn. Уровни содержания Pb, Ni, Cd в приземном слое атмосферного воздуха в окрестностях заводов стабильно превышают ПДК. В городах, где расположены аккумуляторные заводы, качество городской среды во многом определяется выбросами и стоками именно этих производств.

В биосубстратах населения и особенно детей, проживающих в зонах влияния аккумуляторных производств (до 2-3 км), установлены высокие уровни свинца, кадмия, других металлов, содержания которых во многих случаях превышают физиологический и даже критический уровни. Эпидемиологические исследования, выполненные в России, показывают, что отклонения психоневрологического статуса от возрастной нормы наиболее выражены у детей, проживающих вблизи аккумуляторных заводов. У них фиксировались также функциональные изменения сердечно-сосудистой системы.

В настоящее время выбросы свинца в атмосферу и сбросы в водные системы аккумуляторными заводами России достигают нескольких десятков тонн в год. Сотни тысяч тонн металла находится в отработавших свой срок аккумуляторах и при существующем положении с их утилизацией эта величина должна ежегодно возрастать на 50-60 тыс. тонн. Технологическое перевооружение аккумуляторных заводов, сбор и переработка отходов и вышедших из строя аккумуляторов и аккумуляторных батарей являются одними из актуальных экологических проблем для нашей страны.

Литература

- 1.
- 2.
- 3.
4. Волох А.А. Оценка уровня загрязнения атмосферного воздуха территорий хозяйственного освоения: Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. -М.: ИМГРЭ, 1992. - 22 с.
5. Волох А.А., Ревич Б.А. Особенности микроэлементного состава атмосферного воздуха в зоне влияния различных типов производств // Эколого-геохимические исследования в районах интенсивного техногенного воздействия. - М.: ИМГРЭ, 1990, с. 128-133.
6. .
- 7.
- 8.
- 9..
10. .
- 11.
- 12.
- 13.
- 14.
- 15.
- 16.
- 17.
- 18.
- 19.
20. Кайданова О.В., Сагт Ю.Е., Сорокина Е.П. Исследование уровня содержания микроэлементов в почвах городских территорий (на примере г. Курска) // Взаимодействие хозяйства и природы в городских и промышленных геосистемах. - М.: ИГАН СССР, 1982, с. 60-67.
- 21.
- 22.
- 23.
- 24.
- 25.
26. Морозов И.В., Сорокина Е.П., Морозов В.И., Борисенко И.Л. Природные концентрации, загрязнения в депонирующих средах и экономическая оценка накопленного экологического ущерба на примере свинца // Прикладная геохимия. Вып. 2: Экологическая геохимия. - М.: ИМГРЭ, 2001, с. 480-500.
- 27.
- 28.
- 29.
30. Сагт Ю.Е. Антропогенные геохимические аномалии свинца // Свинец в окружающей среде. - М.: Наука, 1987, с. 130-149.
31. Сагт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990. - 335 с.
32. Сагт Ю.Е., Сорокина Е.П., Ревич Б.А. и др. Рекомендации по результатам эколого-геохимической оценки некоторых территорий Московской области с наиболее высоким уровнем загрязнения // Научно-технический прогресс и проблемы охраны окружающей среды Московской области. - М.: НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, 1989, с. 42-61.
- 33.
- 34.

35. Янин Е.П. Геохимические закономерности формирования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках: Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. - М.: ИМГРЭ, 1985. - 25 с.

36. Янин Е.П. Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). - М.: Диалог-МГУ, 1998. - 281 с.

37. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. - М.: ИМГРЭ, 1999. - 68 с.

38.

39.

40.

41.

42.

43.

44.

45.

46.

47.

48.

49.

50.

51.

52.

53.

54.

55.