

ИЮЛЬ - АВГУСТ 2011

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК

Toxicological Review

- в номере:
- Международные правила работы с лабораторными животными
 - Эпидемиология и клиника острых отравлений в регионах России
 - Вопросы интоксикации промышленными химикатами
 - Проблемы экотоксикологии
 - Хризотил – реальная опасность: дискуссия



Научно-практический
журнал

№ 4

ISSN 0869 - 7922

УДК 504.064.2.001.18:615.916'1

Оценка воздействия на окружающую среду в зависимости от размещения отхода отработки карбида кальция в пещерах и каменоломнях

Изучали негативные воздействия на биоту и окружающую среду в целом отхода карбида кальция, широко применяющегося в промышленности и в спелеологии для получения ацетилена. Установлено, что отход отработки карбида кальция оказывает токсическое действие на окружающую среду, в частности среду экосистем пещер, и соответствует III классу опасности отходов для окружающей среды по данным биотестирования. Токсичными компонентами отхода являются гидроксид

Введение. Проблема размещения и утилизации отходов в последние годы резко обострилась из-за роста народонаселения, промышленного производства и накопления критической массы вредных отходов прошлых лет. В данной работе мы рассматриваем негативные воздействия на биоту и окружающую среду в целом такого отхода как отработка карбида кальция, широко применяющегося для получения ацетилена в промышленном производстве и в спелеологии.

Карстовые пещеры и горные выработки могут являться местом размещения отходов группами туристов, исследовательскими экспедициями спелеологов, оказываясь серьезным фактором негативного антропогенного воздействия на пещеры, химической и санитарно-эпидемиологической опасности для экосистем пещер и новых групп посетителей, изменять санитарные показатели подземных вод, которые в ряде случаев играют важную роль в водоснабжении регионов.

Карбид кальция (углеродистый кальций, ацетенид кальция, карбит) (CaC_2) — в чистом виде белое кристаллическое вещество. Хранят без доступа влаги. При соединении с водой карбид кальция разлагается, образуя ацетилен: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$. Технический карбид кальция (ТУ 6-01-1347-87 «карбид кальция специальный») [10] — вещество, прошедшее промышленную переработку с использованием некондиционного сырья (прокаленных кристаллических известняков, высокозольного сланцевого и доменного кокса, твердых органических отходов и других). Полученный по таким технологиям технический карбид кальция имеет грязную окраску из-за загрязнения углем и другими примесями, например соединениями серы и фосфора, вследствие чего полученный из карбида ацетилен имеет неприятный запах.

Семиколенных А.А.,
Рахлеева А.А.,
Попутникова Т.В.

Московский государственный
университет имени
М.В. Ломоносова, факультет
почвоведения

кальция, стронций и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Токсичность отхода несколько снижается со временем, однако процесс этот очень медленный и через 13 лет III класс опасности образцов сохраняется. Утилизировать отход необходимо способом, исключающим распространение компонентов отхода в водной среде.

Ключевые слова: карбид, пещеры, каменоломни, отход, токсичность

В соответствии с Федеральным Классификационным Каталогом Отходов (ФККО) отход отработки карбида кальция классифицируется как «ил карбидный» и относится к «минеральным шламам» (код ФККО – 316 000 00 00 00 0) или «отходам окислов и гидроокислов» (код ФККО – 513 000 00 00 00 0). В качестве основы состава в паспортах опасного отхода указывается – гидроксид кальция и примеси (от 3 до 22% по разным данным), опасные свойства могут быть указаны иногда как – «острая токсичность для окружающей среды», а иногда как – «не установлены»; класс опасности отхода – четвертый. Следует отметить, что класс опасности отхода, как правило, устанавливается расчетным способом на основе данных технических условий на карбид кальция и химизма образования отхода, аналитические испытания образцов конкретной партии отхода и тестирование на биологических объектах – не проводятся.

В пещерах карбид кальция активно применяется для производства осветительного ацетилена с 40-х годов. Отходы (отработка карбида кальция) обычно размещаются спелеологами непосредственно в пещере на месте перезарядки газогенератора.

Базовым исследованием токсического действия отхода карбида кальция на пещерных жуков *Ptomaphagus hirtus* является работа Пек [15]. Яйца жуков экспонированные в отработке карбида кальция были подвержены токсическому воздействию. Большинство личинок жука, появившихся из яиц, погибло, в то время как контрольная популяция развивалась нормально.

Исследования токсического действия карбида на микроорганизмах были выполнены впервые Агагабяном [1]. Водный раствор отхода в концентрации 0,5% (разведение 1:200) вызывал гибель

бактерий в течение 10 минут. Отмечено также, что грамположительные бактерии отличались несколько более повышенной резистентностью к токсическому действию, по сравнению с грамотрицательными.

Серьезная попытка анализа токсичности отхода карбида кальция по воздействию на гетеротрофные микроорганизмы в пещерах была предпринята Лавои [13]. Автор выполнил ряд опытов *in situ* и *in vitro*. Было показано, что отход карбида кальция вызывает гибель большинства клеток микроорганизмов в течение 10 минут уже в концентрации 0,1% (разведение 1:1000). При этом в условиях пещеры в грунтах под отходом численность микроорганизмов почти не отличалась от показателей для контрольного участка. Такой феномен автор связывает с тем, что главнейшим агентом токсичности является высокое значение водородного показателя (рН около 11,2), и при экспонировании в окружающей среде за счет реакции с углекислотой воздуха происходит «нейтрализация» токсичности. В эксперименте по нейтрализации рН отхода изменился с 11,2 до 6,3 за 25 дней естественным образом и за 10 дней при дополнительной принудительной аэрации. Повторный опыт с «нейтрализованным» карбидом до рН 6,3 показал отсутствие токсичности на протяжении 60 минут для культуры *E.coli*. В целом автор пришел к выводу, что отход очень токсичен, но быстро теряет токсичность со временем и зона проявления эффекта в пещере носит локальный характер.

Цель нашей работы состояла в том, чтобы в серии экспериментов установить токсичность для живых организмов отработки промышленного карбида кальция, производимого по техническим условиям, действующим в Российской Федерации [10], который широко применялся советскими и российскими спелеологами и обратить особое внимание на процессы изменения токсичности во времени, в том числе для отходов, размещенных в пещере годы и десятилетия тому назад.

Материалы и методы исследования.

Объекты

Были использованы две серии образцов:

I серия:

Образец «исходный» («свежая отработка карбида») (**образец 1а**). Образец был произведен непосредственно перед экспериментами путем реакции карбида кальция с водой в газогенераторном бачке, предназначенным для получения осветительного ацетилена.

Свежий образец имеет вид влажного порошка с отдельными более плотными агрегатами, разрушающимися при надавливании, светло-серого цвета с отдельными мелкими темными и белыми вкраплениями, резким неприятным запахом. Влажность после стекания гравитационной воды составляла 25% (0,25 г воды на 1 г образца).

На основе «исходного» образца (**образец 1а**)

был проведен модельный опыт. Модельный опыт был заложен в Никитской каменоломне (Московская область, Подольский район, село Никитское). Для этого была выбрана ровная площадка, покрытая глиной, куда насыпался свежеполученный отход (образец 1а) в количестве около 100 грамм. Перед размещением отхода отбирался образец глины для определения количества микроорганизмов. Экспозиция отхода продолжалась 1 месяц, после чего для микробиологических анализов были повторно отобраны пробы грунта в слое 0-1 см непосредственно под навалом отхода, а также средняя контрольная проба, смешанная из нескольких образцов не ближе 1 метра от места расположения отхода. Также был отобран образец отхода для повторного определения токсичных свойств и химического состава после экспозиции в окружающей среде (**образец 1б**). Кроме того, определение химического состава карбида было проведено в остатке образца 1б после приготовления водной вытяжки (**образец 1в**).

II серия:

Образцы разного возраста, отобранные в пещерах, экспонированные в окружающей среде. Данные образцы были отобраны непосредственно в каменоломнях и пещерах в местах, относительно которых имелась информация о сроках экспонирования отхода в подземном пространстве (персональные комментарии).

Образец 2 – Образец из Никитской каменоломни (Московская область), зал Амфитеатр, 150 метров от входа. Срок экспозиции 1-2 года.

Образец 3 – Образец из Никитской каменоломни (Московская область), отобранный в проходе пещеры 300 метров от входа. Срок экспозиции 3-4 года.

Образец 4 – Образец из пещеры Снежная (Бзыбский хребет, Абхазия), окрестности зала Гремячий. Срок экспозиции 2 недели.

Образец 5а – Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht) (Швейцария), с глубины 550 метров, в районе полусифона. Срок экспозиции 13 лет.

Образец 5б – Образец 5а после приготовления водной вытяжки без предварительной растирки образца.

Образец 5в – Образец 5а после приготовления водной вытяжки с растиркой образца в фарфоровой ступке.

Для контроля изменения рН был использован образец чистой гидроокиси кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) квалификации – чистый для анализа.

Методы

Валовой анализ в порошке. Анализ образцов проводился рентген-флуоресцентным методом на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе TEFA.

Определение полиароматических веществ методом высоко-эффективной жидкостной хроматографии выполнялось в спиртовой вытяжке в соответствии с [8].

Валовой химический состав исследуемых вариантов отработки карбида кальция

| Элемент | Единицы измерения | Средний состав отхода* | Никитская каменоломня | | | Образец из Никитской каменоломни (зал Амфитеатр) | Образец из Никитской каменоломни с прохода | Образец из пещеры Снежная | Образец из пещеры Баренштахт (Barenschacht) | | |
|--------------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------|--|--|--|---------------------------|---|--|---|
| | | | Исходный карбид | Исходный карбид | Исходный карбид после приготовления водной вытяжки | | | | Исходный образец из пещеры | Исх. образец после приготовления водной вытяжки без растирки | Исх. образец после приготовления водной вытяжки с растиркой |
| Образец | | | 1а | 1б | 1в | 2 | 3 | 4 | 5а | 5б | 5в |
| Возраст | | | 0 | 1 месяц | 1 месяц | 1-2 года | 3-4 года | 2 недели | 13 лет | | |
| Al ₂ O ₃ | % | 0,721 | 1,145 | 0,943 | 1,093 | 0,522 | 0,634 | 0,737 | 0,568 | 0,764 | 0,845 |
| SiO ₂ | % | 5,411 | 5,892 | 7,827 | 7,494 | 6,006 | 5,291 | 5,272 | 4,595 | 6,818 | 6,003 |
| P ₂ O ₅ | % | 0 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| SO ₃ | % | 0,429 | 0,207 | 0,285 | 0,183 | 0,605 | 0,223 | 0,474 | 0,638 | 0,593 | 0,761 |
| Cl | % | 0,123 | <0,001 | 0,078 | 0,073 | 0,437 | 0,050 | 0,026 | 0,104 | 0,109 | 0,091 |
| K ₂ O | % | 0,187 | 0,122 | 0,226 | 0,106 | 0,404 | 0,188 | <0,001 | 0,222 | 0,178 | 0,132 |
| CaO | % | 45,170 | 45,478 | 44,432 | 42,669 | 45,499 | 45,540 | 45,176 | 44,155 | 42,877 | 43,135 |
| MgO | % | 0,561 | 1,281 | 0,587 | 0,655 | 0,060 | 0,410 | 0,639 | 0,416 | 0,569 | 0,706 |
| TiO ₂ | % | 0,106 | 0,098 | 0,160 | 0,126 | 0,113 | 0,071 | 0,177 | 0,069 | 0,126 | 0,086 |
| Cr ₂ O ₃ | % | 0,002 | 0,007 | 0,001 | 0,001 | 0,003 | <0,001 | <0,001 | 0,001 | <0,001 | <0,001 |
| MnO | % | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,010 | 0,009 | <0,001 | <0,001 | 0,006 | 0,004 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 0,342 | 0,327 | 0,381 | 0,515 | 0,315 | 0,337 | 0,257 | 0,472 | 0,637 | 0,458 |
| Ni | мкг/г | 9 | 45 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Cu | мкг/г | 6,6 | 5 | <1 | 12 | <1 | <1 | 17 | 11 | <1 | <1 |
| Zn | мкг/г | 10,2 | 8 | 50 | 15 | 21 | <1 | 11 | 11 | 13 | 26 |
| As | мкг/г | 3,4 | <1 | 9 | <1 | 6 | <1 | 5 | 6 | <1 | <1 |
| Br | мкг/г | 0 | <1 | 6 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Pb | мкг/г | 0,8 | 4 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Sr | мкг/г | 1532 | 500 | 422 | 447 | 2685 | 270 | 3932 | 272 | 226 | 219 |
| Y | мкг/г | 7,2 | 9 | 11 | 9 | 7 | 10 | | 10 | 14 | 6 |
| Zr | мкг/г | 38,8 | 6 | 60 | 54 | 52 | 44 | 50 | 42 | 61 | 39 |

* Средний состав отхода карбида кальция рассчитан как среднее для образцов 1а, 2, 3, 4, 5а

Изготовление водной вытяжки и определение ее рН. С учетом влажности готовили водную вытяжку из соотношения (твердая фаза : жидкость) равном (1:10) [2]. В качестве жидкости использовали культивационную воду Bon Aqua. Определение рН водной вытяжки проводили на приборе Hanna рН 211.

Биотестирование. Биотестирование полученных водных вытяжек проводили на трех тест-объектах: дафниях (*Daphnia magna* Straus) в соответствии с [12], инфузориях (*Paramecium caudatum* Ehrenberg) в соответствии с [11]*, а также рыбах (*Danio rerio* Hamilton-Buchanan) по методике [9] с изменением вида тест-объекта (данио вместо гуппи) и возраста (рыбья молодь возрастом 2 недели вместо мальков возрастом 2-е суток).

Вегетационные опыты. Вегетационные тесты ставились с семенами овса (*Avena sativa*) по следующей методике. В горшочки объемом 100 мл насыпалась смесь отработки карбида кальция и плодородного грунта для рассады (рН – 5,5-6,0). Было приготовлено 4 варианта опыта в двойной повторности. Вариант 1 (контроль) – 100% плодородный грунт; вариант 2 – 90% грунта и 10% отхода (в объемных долях); вариант 3 – 75% грунта и 25% отхода; вариант 4 – 50% грунта и 50% отхода. В горшочки было заделано на глубину 3-5 мм по 20 семян овса, грунт увлажнен до 60% влажности. Инкубация проводилась при 23°C. Контролировались сроки появления проростков и показатели их роста на 3, 7 и 11 день.

Определение содержания углерода карбонатов и органического выполнялось методом сухого озонения при 1000°C с последующим измерением выделившейся углекислоты путем кулонометрического титрования с помощью автоматического анализатора Ан-7529. Для определения карбонатов отдельная навеска образца для разрушения карбонатов обрабатывалась предварительно концентрированной соляной кислотой, затем определялось содержание общего углерода и вычислялась разница.

Микробиологические анализы. Количество микроорганизмов определялось методом посева разведений почвенной суспензии на мясо-пептонный агар («общее микробное число») по стандартным методам [4, 7].

Результаты и обсуждение. Результаты определения валового химического состава отработки карбида кальция представлены в таблице 1.

Химический валовой состав исследованных образцов отработки карбида кальция характеризуется содержанием нерастворимого и инертного осадка, состоящего из соединений кремния, алюминия и железа на уровне 5-7%. Массовую

долю около 90% занимают соединения кальция и в меньшей степени магния (вероятно гидроокислы). Обнаружено заметное содержание серы и хлора. Практически во всех образцах выявляется высокое содержание стронция, большая часть которого вероятно присутствует в соединениях с серой. Содержание тяжелых металлов в целом незначительно.

При обработке осадка водой происходит сравнительная незначительная потеря калия и части стронция. В целом состав осадка после взбалтывания в воде сильно не изменяется.

Сравнительное содержание углерода карбонатов и органического вещества приводится в таблице 2. Содержание органического вещества в образцах составляет около 1,5 – 2%, за исключением образца, отобранного в пещере Бареншахт, где содержание органического углерода составило 3,55 %. Ожидалось, что большая часть органического углерода представлена углистыми частицами, однако, заметно, что в образце из пещеры Бареншахт (5а, 5б и 5в) часть органического вещества переходит в водный раствор.

Таблица 2

Содержание общего, карбонатного и органического углерода в образцах отхода. Образцы сортированы сверху вниз по сроку экспозиции в пещере

| № | Образец | Возраст | С общ., % | С карб., % | С орг., % |
|----|--|----------|-----------|------------|-----------|
| 1а | Исходный карбид | 0 | 1,55 | 0 | 1,55 |
| 4 | Образец из пещеры Снежная | 2 недели | 1,76 | 0,41 | 1,35 |
| 1б | Исходный карбид | месяц | 3,26 | 1,08 | 1,68 |
| 1в | Исходный карбид после приготовления водной вытяжки | месяц | 4,89 | 3,31 | 1,58 |
| 3 | Образец из Никитской каменоломни, с прохода | 3-4 года | 6,21 | 4,31 | 1,9 |
| 5а | Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht) | 13 лет | 9,96 | 6,41 | 3,55 |
| 5б | Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht) после приготовления водной вытяжки без растирки | 13 лет | 8,34 | 6,51 | 1,83 |
| 5в | Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht) после приготовления водной вытяжки с растиркой | 13 лет | 9,38 | 9,25 | 0,13 |

В свежем образце отработки карбида карбонатов не выявлено. Карбонатизация гидроокиси кальция начинается через некоторое время, но процесс этот медленный. После экспозиции 1 месяц в атмосфере пещеры содержание углерода карбонатов возросло с 0 до 1,08 %. В образцах возрастом 3-4 года углерод карбонатов характеризовался содержанием чуть более 4 %, а в самом старом образце из пещеры Бареншахт возрастом 13 лет – составлял около 6,5 %. Обработка водой комков отхода увеличивает скорость карбонатизации, однако незначительно. При предварительном измельчении отхода в порошок - углерод связывается в карбонат быстрее.

Результаты измерений водных значений рН исследованных образцов отработки карбида кальция представлены в таблице 3. Водородный показатель исходных вытяжек всех исследованных образцов лежит в области резко щелочных значений. Это можно объяснить прежде всего тем, что в составе отхода преобладает гашеная известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), которая в чистом виде имеет значение рН 12,8. Ранее отмечалось [13], что нескольких недель достаточно для снижения рН по естественным причинам. Однако эти наблюдения проводились в жидкой среде для водного раствора отхода. Наши данные, построенные на наблюдении за свойствами твердого осадка,

свидетельствуют, что на протяжении, по крайней мере, десятилетия отход не превращается в карбонат кальция, и даже через 13 лет рН отхода все еще остается сильно щелочным.

Данные о составе органического вещества для исходного образца отработки карбида кальция (1а) представлены в таблице 4. Для сравнения в правом столбце приводятся предельно-допустимые концентрации некоторых вредных веществ

для почв. Данные химического анализа показывают, что в составе органики отхода присутствует сразу несколько токсичных веществ и по всем наблюдается превышение допустимых концентраций. Заметнее всего значительное содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в частности бенз(а)пирена, концентрация которого превышает предельно допустимые значения для почвы в 50 (!) раз.

Таблица 3

Водородный показатель (рН) различных разведений водной вытяжки из исследованных образцов отработки карбида кальция

| разведение | Никитская каменоломня | | Образец из Никитской каменоломни с прохода | Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht) | | Гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, чда |
|-----------------|-----------------------|---|--|--|---|--|
| | Исходный карбид | Исходный карбид после экспозиции в пещере | | Исх. образец после приготовления водной вытяжки без растирки | Исх. образец после приготовления водной вытяжки с растиркой | |
| образец | 1а | 1б | 3 | 5б | 5в | |
| возраст | 0 | 1 месяц | 3-4 года | 13 лет | 13 лет | 0 |
| 1:10 (исходное) | 12,5 | 12,8 | 10,5 | 12,4 | 12,7 | 12,8 |
| 1:100 | 9,6 | 11,6 | 8,8 | 11,3 | 11,6 | 11,3 |
| 1:1000 | 8,7 | 7,4 | 6,8 | 7,1 | 7,1 | 8,1 |

Таблица 4

Состав органического вещества для исходного образца отработки карбида кальция

| Показатель | Ед. изм. | Значение | ПДК для почв в соответствии с [3] |
|---|----------|----------|-----------------------------------|
| Фенолы (суммарно) | мг/кг | 22,80 | не установлено |
| Крезолы (суммарно) | мг/кг | 11,00 | не установлено |
| Бензол | мг/кг | 0,54 | 0,3 |
| Толуол | мг/кг | 2,06 | 0,3 |
| Эфиры карбоновых кислот | мг/кг | 9,50 | не установлено |
| Полиароматические соединения (ПАУ) (суммарно). В том числе: | мг/кг | 11,48 | не установлено |
| Флуорен | мг/кг | 10,40 | не установлено |
| Антрацен | мг/кг | 0,17 | не установлено |
| Пирен | мг/кг | 0,30 | не установлено |
| Бенз(а)пирен | мг/кг | 1,05 | 0,02 |
| Прочие | мг/кг | 0,56 | не установлено |

В таблице 5 представлены результаты биотестирования образцов отработки карбида кальция с использованием ракообразных *Daphnia magna*, инфузорий *Paramecium caudatum*, а также пресноводных рыб *Danio rerio* в различных разведениях. Во всех образцах отработки карбида кальция летальная кратность разбавления, при

которой наблюдалась гибель более 50% экспериментальных особей (ЛКР) составила 1:100. Лишь для образца гашеной извести летальная кратность разбавления составила 1:10. На основании полученных результатов все исследованные образцы отработки карбида кальция необходимо относить к III классу опасности отходов [5].

Определение токсичности исследуемых образцов отработки карбида кальция по смертности (%) *Daphnia magna*, *Paramecium caudatum*, а также рыб *Danio rerio*

| Разведение | Никитская каменоломня | | Образец из Никитской каменоломни с прохода | Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht) | Гашеная известь Са(ОН) ₂ , чда |
|---|-----------------------|-----------------|--|--|---|
| | Исходный карбид | Исходный карбид | | | |
| Образец | 1а | 1б | 3 | 5а | - |
| Возраст | 0 | месяц | 3-4 года | 13 лет | 0 |
| Биотестирование с <i>Daphnia magna</i> | | | | | |
| H ₂ O контроль | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1:10 (10%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1:100 (1%) | 70 | 83 | 54 | 55 | 0 |
| 1:1000 (0,1%) | 40 | 10,3 | 0 | 41,4 | 0 |
| 1:10000 (0,001%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Биотестирование с <i>Paramecium caudatum</i> | | | | | |
| H ₂ O контроль | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1:10 (10%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1:100 (1%) | 70 | 98 | 51 | 78 | 30 |
| 1:1000 (0,1%) | 40 | 0 | 0 | 32 | 12 |
| 1:10000 (0,001%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Биотестирование с <i>Danio rerio</i> | | | | | |
| H ₂ O контроль | 0 | не проводилось | | | |
| 1:10 (10%) | 100 | не проводилось | | | |
| 1:100 (1%) | 100 | не проводилось | | | |
| 1:1000 (0,1%) | 0 | не проводилось | | | |
| 1:10000 (0,001%) | 0 | не проводилось | | | |

Характеристика общей токсичности отхода в составе грунтов по развитию проростков семян овса приводится в таблице 6. Действующей может быть признана такая концентрация вещества, которая вызвала торможение развития проростков не менее чем на 20% относительно контроля [6]. Наблюдение за развитием проростков производилось по показателю количества проросших семян и по высоте побега. В контрольной повторности на 7 день наблюдалось развитие всех 20 проростков, достигающих средней высоты 12 см, а на 11 день - 21 см.

При выращивании овса в грунте с добавлением свежего отхода карбида кальция наблюдается выраженный эффект подавления роста растений. Уже при наличии в составе грунта отхода в количестве 10% в 2 раза уменьшилось как количество проросших семян, так и их морфометрические характеристики. Внесение 50% отхода в грунт полностью подавило развитие семян овса в течение 2 недельного опыта. При экспозиции карбида кальция в течение 1 месяца в подземных условиях – токсичность грунта с отходом несколько снизилась (откло-

нение от нормы при содержании в грунте 25% отхода стало меньше), однако в повторности с 50% отхода сохранилась 100% гибель проростков. В опыте, где после изготовления водной вытяжки супернатант был отброшен, а отход внесен в грунт, показатели токсичности резко снизились. В повторности с 50% отхода, где во всех других опытах проростки погибали полностью – наблюдалось лишь незначительное торможение роста, а в повторности с 10% отхода вообще не удалось обнаружить достоверно значимого угнетения развития проростков. Образец из пещеры Бареншахт возрастом 13 лет оказался токсичным после длительной экспозиции в пещере, значения его показателей токсичности оказались сопоставимыми со свежим образцом.

В условиях Никитской каменоломни изучалось воздействие отхода карбида кальция на количество гетеротрофных микроорганизмов. Результаты определения общего микробного числа представлены в таблице 7.

Полученные данные свидетельствуют, что под навалом отхода происходит некоторое угнетение пула гетеротрофных бактерий, однако, этот про-

цесс проявляется слабо. Более существенное угнетение микробного населения имеет место под навалом свежего отхода, однако со временем токсический эффект отхода практически исчезает. Эти данные полностью соответствуют данным Лавои [13], за исключением оценок временного периода. По нашим данным для стабилизации численности бактерий в грунте под навалом отхода требуются не дни, а недели или вероятнее даже месяцы.

В связи с высокой токсичностью отходов отработки карбида кальция серьезной проблемой представляется поиск оптимальных решений по утилизации отхода. Разумеется, наиболее предпочтительный путь исключения вредного воздействия отхода – в полном отказе от использования спелеологами карбида кальция, который имеет несколько неблагоприятных экологических аспектов: выбросы токсичных газообразных примесей в продуктах горения (в первую очередь водородистый фосфор), сильное изменение температурного режима в не-

которых пещерах, токсическое действие отработки карбида на биоту пещеры и ухудшение санитарных показателей подземных вод. Многие общественные рекомендации призывают спелеологов к использованию электрических осветителей вместо использования ацетилена (например: декларация по охране пещер New Zealand Speleological Society – [16]).

Лавои [13] рекомендовала размещение отхода в мокрых глинах для скорейшей нейтрализации гидроокислов и полагала неудачным решением – размещение отхода в сухих местах, где он долгое время мог бы сохранять исходные свойства. Мы пришли к несколько иным выводам на основании данных о том, что отход, расположенный навалом в комках без измельчения и перемешивания – годами сохраняет высокий уровень рН и токсичные свойства. С этой точки зрения, важнейшим требованием по обращению с отходом карбида кальция является исключение его распространения в пространстве в водной среде.

Таблица 6

Вегетационный опыт с влиянием отработки карбида кальция на развитие проростков овса

| Содержание отработки карбида в почвогрунте | Торможение развития на 11 день (% от контрольного показателя) | Никитская каменоломня | | | Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht) |
|--|---|-----------------------|-----------------|--|--|
| | | Исходный карбид | Исходный карбид | Исходный карбид после приготовления водной вытяжки | |
| Образец | | 1а | 1б | 1в | 5а |
| Возраст | | 0 | 1 месяц | 1 месяц | 13 лет |
| 0 % контроль | Высота | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Количество | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10% | Высота | 40 | 10 | 0 | 30 |
| | Количество | 45 | 10 | 0 | 40 |
| 25% | Высота | 85 | 40 | 10 | 70 |
| | Количество | 90 | 50 | 85 | 70 |
| 50% | Высота | 100 | 100 | 25 | 100 |
| | Количество | 100 | 100 | 95 | 100 |

Таблица 7

Количество микроорганизмов, выделенных на мясопептонном агаре (МПА)

| Точки отбора проб в Никитской каменоломне | Возраст | Число колониеобразующих единиц (КОЕ) на 1 грамм сухого грунта | | |
|---|----------|---|--------------------|----------------------------|
| | | До размещения отхода | Под навалом отхода | В 1 метре от навала отхода |
| Зал Амфитеатр | 1-2 года | нет данных | $1,2 \cdot 10^5$ | $1,6 \cdot 10^5$ |
| С прохода | 3-4 года | нет данных | $1,0 \cdot 10^5$ | $1,4 \cdot 10^4$ |
| Исходный карбид | 1 месяц | $1,3 \cdot 10^5$ | $0,4 \cdot 10^3$ | $1,0 \cdot 10^5$ |

В свете вышеизложенного, мы можем рекомендовать в качестве способа захоронения отхода – сооружение хранилищ с изоляцией от действия воды и с низким риском быть размытыми текущими водами. Способом полной утилизации отхода может считаться использование отработки карбида кальция в составе строительных смесей (например, в смеси с цементом), которые после отвердевания прочно связывают токсичные компоненты и изолируют их от размывания.

Выводы:

Отход отработки карбида кальция оказывает токсическое действие на окружающую среду, в частности среду экосистем пещер, и соответствует III классу опасности в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к определенному классу опасности» [5].

В составе выявленных компонентов, оказывающих токсическое действие на объекты окружающей среды, необходимо отметить гидроксид кальция, стронций и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Токсичность отхода несколько снижается со временем в связи с постепенной фиксацией гидроксидом кальция углекислоты воздуха и переходом комков отхода в малорастворимый

карбонат, однако процесс этот очень медленный и через 13 лет III класс опасности образцов сохраняется.

Крайне нецелесообразно утилизировать отходы отработки карбида кальция в водной среде. Оптимальный способ сохранения пещерных экосистем в естественном состоянии – отказ от применения карбида кальция. Для временного хранения или захоронения отходов отработки карбида кальция могут быть использованы специально обустроенные хранилища, исключающие перенос компонентов отхода в водной среде. Также утилизация отхода возможна в составе строительных смесей, нерастворимых в воде после отвердевания.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность Татьяне Шабаровой и Олегу Моренкову за предоставление образцов из пещеры в Швейцарии, Сергею Гусакову за консультации по Никитской каменоломне, Юрию Евдокимову за изготовление образца свежего отхода, Светлане Андреевой за предоставленные образцы из пещеры Снежная, Зухре Гайнуллиной и Анастасии Горленко за консультации по обращению с отходами производства и потребления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агабян М.М. О бактерицидных свойствах остатков карбида. Труды Ереванского зоологического института, том 19, 1955. С. 5-12.
2. Вавилова В.М., Терехова В.А. Условия отбора и подготовки проб для некоторых методов биотестирования вод, почв и отходов. М. 2009.
3. ГН 2.1.7.2041-06. Гигиенические нормы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. 2006.
4. ГОСТ 10444.15-94. Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов. 1994
5. Критерии отнесения опасных отходов к определенному классу опасности. Утв. Приказом МПР РФ № 511 от 15 июня 2001 г.
6. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. М.: Акварос. 2007. 51 с.
7. МР 2609-82. Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве. Утв. зам. главного государственного санитарного врача СССР В.Е.Ковшило, 5 августа 1982 г.
8. МУ 1446-76. Методические указания по санитарному микробиологическому исследованию почвы. 1976.
9. ПНД Ф 14.1:2:4.170-2000. Методика количественного химического

анализа питьевых, хозяйственно-бытовых и поверхностных вод на содержание фенола методом жидкостной хроматографии. 2005

10. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. - М.: РЭФИЯ, НИА-Природа, 2002.

11. Ту 6-01-1347-87. Карбид кальция специальный. 1987.

12. ФР.1.39.2006.02506. ПНД Ф Т 14.1:2:3.13-06 (ПНД Ф Т 16.1:2.3:3.10-06) Методика определения токсичности отходов, почв, осадков сточных, поверхностных и грунтовых вод методом биотестирования с использованием равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum* Ehrenberg (ф-т почвоведения МГУ). 2006.

13. ФР.1.39.2007.03222. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. (ООО «Акварос»). 2007.

14. Lavoie K.H. Toxicity of carbide waste to heterotrophic microorganisms in caves. *Microbial Ecology*. Springer. Vol. 6, Num 2. P. 173-179. 1980.

15. Peck Steward B. Spent carbide – a poison to cave fauna. *NSS Bulletin*. 1969: 31(2). P. 53-54.

16. <http://caves.org.nz/pmwiki/pmwiki.php/CCGExample/EthicalGuidelines>

Semikolennykh A.A., Rakhleyeva, A.A., Poputnikova T.V.

Evaluation of the environment exposure to the disposed waste of worked-out calcium carbide in caves and quarries

Department of Soil Science, M.V.Lomonosov Moscow State University

A study was conducted on adverse effect posed by wastes of carbide calcium widely used in speleology and industry to produce acetylene on the biota and environment on a whole. It was established that the waste formed after the processing of calcium carbide exerts a toxic effect on the environment, in particular on ecosystems in caves and quarries and refers to hazard class III basing on biotesting data. Waste toxic ingredients are calcium hydroxide, strontium and polycyclic aromatic hydrocarbons. Waste toxicity slightly reduces with the time but the process is very slow and after 13 years samples still refer to hazard class III. The waste should be utilized by the ways excluding spreading of waste ingredients in aquatic medium.

Материал поступил в редакцию 19.04.2010 г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
Б.А. КУРЛЯНДСКИЙ

Т.А. Гуськова, Б.А. Кацнельсон,
Г.Н. Красовский, А.И. Кучеренко,
Е.А. Лужников, М.А. Пинигин,
Г.И. Рожнов, И.В. Саноцкий,
К.К. Сидоров (зам. главного редактора),
И.М. Трахтенберг, В.А. Тутельян,
Х.Х. Хамидулина (ответственный секретарь)

Научное редактирование И.В. Березовская
Переводчик А.А. Виноградова

Адрес редакции: 117105, Москва,
Варшавское шоссе, 19-а.

Многоканальный телефон: (499) 940-97-87

Факс: (499) 940-97-75

E-mail: secretary@rpohev.ru

В сети Интернет «Токсикологический
вестник» представлен на сайте:

<http://www.rpohev.ru>; <http://www.rpohbv.ru>

Издание зарегистрировано
Министерством печати и информации
Российской Федерации
Регистрационный номер № 0110512

Уважаемые читатели и авторы журнала

«Токсикологический вестник»!

С сентября 2009 г. открыт сайт журнала
с доступом к его полнотекстовой
электронной версии. Условия
оформления подписки на электронную
версию журнала и доступа к отдельным
его номерам в режиме on line
размещены на сайте: www.toxreview.ru

Журнал входит в перечень изданий, в кото-
рых ВАКом России рекомендована публика-
ция основных результатов диссертационных
работ соискателей ученых степеней.

Журнал распространяется по подписке, ко-
торую можно оформить в любом почтовом
отделении или непосредственно в редакции.
Индекс по каталогу агентства «Роспечать»
– 73397.

За содержание рекламных материалов
ответственность несет рекламодатель.

© ФГУЗ «Российский регистр потенциально
опасных химических и биологических
веществ» Роспотребнадзора.

«Токсикологический вестник», 2011.

Охраняется Законом Российской Федерации
№ 5351-1 «Об авторском праве и смежных
правах» от 09 июля 1993 г.

Воспроизведение всего издания или любой
его части без письменного разрешения
издателя запрещается.

Нарушение Закона будет преследоваться
в судебном порядке.