

УДК 550.424,628.4

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ СВАЛОЧНОГО ТЕЛА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

© 2020 г. И. В. Галицкая^{1,*}, В. С. Путилина^{1,**}, Т. И. Юганова^{1,***}

¹ Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН, Уланский пер., 13, стр. 2, Москва, 101000, Россия

*E-mail: galgeoenv@mail.ru,

**E-mail: vputilina@yandex.ru,

***E-mail: tigryu@gmail.com

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.

После доработки 12.05.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

На основании анализа отечественных и зарубежных литературных источников проведено исследование таких аспектов проблемы захоронения твердых коммунальных отходов (ТКО), как длительность выщелачивания металлов из свалочного тела, подвижность металлов в аэробных и анаэробных условиях и формы их связывания в твердой фазе. Скорость выщелачивания металлов от ранних стадий деградации до стадии образования метана экспоненциально снижается с течением времени. Многочисленные исследования показали, что за 30 лет депонирования отходов на свалках выщелачивается менее 1% тяжелых металлов (ТМ). Как правило, металлы выщелачиваются на ранних этапах жизни свалки, и в дальнейшем их подвижность в значительной степени снижается в результате сорбционных процессов. Изменение условий на стадии стабильного метаногенеза может привести к существенному увеличению подвижности ТМ в свалочном теле. Проанализированы ситуации, когда после закрытия свалки или полигона возможны поступление кислорода с атмосферными осадками, изменение анаэробных условий на аэробные, увеличение подвижности связанных металлов. Отмечено, что, благодаря значительной буферизирующей способности отходов, увеличение поступления металлов в фильтрат не будет происходить в течение длительного времени.

Ключевые слова: полигон ТКО, фильтрат, металлы, загрязнение подземных вод, стабильность полигона

DOI: 10.31857/S086978092006003X

ВВЕДЕНИЕ

Депонирование твердых коммунальных отходов (ТКО) на свалках и полигонах остается распространенным вариантом обращения с отходами во многих странах. С захоронением ТКО связан целый комплекс серьезных экологических проблем. В районах расположения участков депонирования ТКО атмосферный воздух, почвы, растительность, подземные и поверхностные воды, донные отложения испытывают различные негативные воздействия. В настоящее время как действующие, так и нерекультивированные закрытые свалки и полигоны ТКО являются источниками загрязнения природной среды. В течение длительного периода времени происходят постоянный вынос веществ за границы участка захоронения ТКО и образование ареалов загрязнения, размеры и характер которых в существенной степени зависят как от интенсивности техногенного воздействия, так и от устойчивости к нему компонентов природной среды.

Одно из наиболее опасных последствий воздействия объектов захоронения ТКО – загрязнение водных систем, особенно подземных вод, поскольку не только многие свалки, но и полигоны были построены без инженерных барьеров и учета наличия природных (геологических) барьеров.

Как показывают результаты многочисленных исследований, в том числе и проведенных авторами [1, 2, 23], воздействие свалок и полигонов ТКО может привести к существенной трансформации гидрогеохимической обстановки. Загрязнение подземных вод наблюдается не только в период эксплуатации, но и после закрытия полигонов.

В качестве примера можно привести ситуацию сложившуюся на участке расположения полигона “Шербинка” через 20 лет после его рекультивации [14]. Аномально высокие уровни загрязнения подземных вод были зафиксированы при эксплуатации полигона. Наиболее значительное превышение нормативов [3] отмечалось

по хлорид-иону (до 62.2 ПДК), иону аммония (до 1658 ПДК), общему железу (до 391 ПДК), кадмию (до 70 ПДК), менее значительное – по никелю, свинцу, мышьяку, бариию.

Проведение рекультивационных мероприятий на полигоне способствовало уменьшению количества вод, инфильтрующихся через тело полигона, и сокращению поступления в подземную гидросферу загрязняющих веществ, что в целом положительно отразилось на качестве вод всех горизонтов. Однако, несмотря на уменьшение уровня загрязнения подземных вод в целом, содержание ряда компонентов (натрия, хлорид-иона, аммония, железа, марганца, никеля, мышьяка) и после рекультивации превышало ПДК. Наиболее значительное превышение ПДК отмечалось по общему железу (до 369 ПДК).

В фильтрате на исследуемом участке не определялось большинство показателей (ацетогенных, сульфатредуцирующих и метаногенных бактерий; рН, ХПК, БПК¹, кислотность, щелочность, содержание летучих жирных кислот, целлюлозы, лигнина, биохимический метановый потенциал), которые позволили бы оценить стадию разложения отходов. В этом случае возможно использование такого ориентировочного показателя как отношение БПК₅/ХПК. Низкое отношение показателя (БПК₅/ХПК = 0.01) позволило предположить, что спустя 20 лет после закрытия полигона свалочное тело находилось в стадии стабильного метаногенеза.

На приведенном примере показана важность изучения длительности влияния свалок и полигонов ТКО на подземную гидросферу. Сложность решения данной проблемы определяется наличием многих неопределенностей: неоднородности состава и структуры свалочных отложений, величины параметров межфазовых физико-химических взаимодействий в системах “свалочное тело–фильтрат” и “подземные воды–породы”, величины кинетических параметров, пространственно-временной трансформации окислительно-восстановительных условий в водоносных горизонтах в зоне влияния свалки и др. Это затрудняет оценку поступления загрязняющих веществ (разные химические вещества ведут себя по-разному) как из самого свалочного тела, так и из сформировавшегося в зоне влияния свалки вторичного источника загрязнения в отложениях зоны аэрации и водовмещающих породах.

Следует обратить внимание на мнение авторитетных исследователей [10] о риске загрязнения компонентов природной среды при рекультивации полигонов ТКО. Было проведено изучение различных альтернативных технологий создания

долгосрочных покрытий как барьеров для поступления атмосферных осадков в свалочное тело и миграции загрязняющих веществ из свалочных отложений. Авторы пришли к выводу, что рассматриваемые технологии применялись в течение относительно короткого времени (максимум 30 лет), поэтому трудно прогнозировать длительность сохранения их надежности. Никакое покрытие не может предотвратить инфильтрацию в захороненные отходы навсегда, в долгосрочной перспективе покрытия будут разрушаться и, следовательно, их барьерные функции могут нарушиться.

Практический опыт деятельности и научные исследования привели к пониманию невозможности создания “абсолютно” безопасных технологий. В данном случае необходимо, чтобы уровень риска был приемлемым.

Одна из острых проблем, которая вызывает беспокойство общества, и исследованию которой уделяется в настоящее время все большее внимание, – оценка долгосрочного риска поступления загрязняющих веществ из свалок. Отмечается, что исследования длительной эволюции отложений отходов немногочисленны, и существуют большие пробелы в знаниях о количественной оценке многих важных долгосрочных процессов [8–10].

В настоящей статье на основании анализа отечественных и зарубежных литературных источников за последние 30 лет исследованы такие аспекты проблемы, как длительность выщелачивания металлов из свалочного тела в аэробных и анаэробных условиях, подвижность металлов и формы их связывания в твердой фазе. Выбор металлов в качестве объекта исследования обусловлен токсичностью многих металлов и их обнаружением в подземных водах в течение длительного периода после закрытия свалки или полигона ТКО.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ СВАЛОЧНОГО ТЕЛА

Поведение металлов в свалочном теле в значительной степени определяется стадиями разложения органического вещества. При гидролитическом разложении в аэробных условиях (аэробная стадия) конечными продуктами брожения являются карбоновые кислоты, которые создают кислые условия и вызывают снижение рН среды, способствующее переходу металлов в растворенное состояние. Анаэробное разложение (анаэробная стадия) происходит в две фазы – ацетогенная (кислая) и метаногенная (щелочная). В ацетогенной фазе разложение органического вещества происходит по механизму гидролиза и образования органических кислот, которые, в ко-

¹ ХПК – химическое потребление кислорода, БПК – биохимическое потребление кислорода.

Таблица 1. Характеристики фильтрата для аэробных и анаэробных лизиметров [18]

Параметр	Аэробные лизиметры		Анаэробные лизиметры	
	Кислая фаза	Щелочная фаза	Кислая фаза	Метаногенная фаза
pH	4.5–7.0	7.0–9.2	4.5–7.0	7.0–7.9
ХПК, мг/л	6000–70000	200–9000	40000–80000	7000–45000
БПК, мг/л	3000–50000	5–3000	18000–60000	700–18000
Щелочность, мг/л как CaCO ₃	500–14000	50–2400	13000–18000	9000–15000
Аммоний, мг/л	30–300	10–450	100–1 600	700–1500
Сульфид, мкг/л	0–200	100–1200	50–600	700–2800
Металлы, мг/л				
Al	0.40–10.9	3.50–16.6	п.о.*–2.10	п.о.–0.50
As	0.01–1.01	0.13–0.90	0.25–3.20	0.20–0.70
Cr	0.02–0.20	0.10–0.45	0.01–0.45	0.02–0.20
Cu	0.10–25.65	0.60–5.60	п.о.–0.06	п.о.–0.10
Fe	1.50–190	0.90–8.10	12.10–600	5.60–330
Pb	0.01–1.70	0.01–0.10	п.о.–0.12	п.о.–0.05
Zn	5.50–270	2.55–16.80	6.4–455.50	2.80–67.40
Процент выщелачивания некоторых металлов**				
As	0.05%	0.38%	2.26%	0.10%
Cr	0.02%	0.16%	0.16%	0.06%
Cu	1.59%	1.69%	0.08%	0.06%

* п.о. – предел обнаружения: Al = 0.03 мг/л; Cu = 0.004 мг/л и Pb = 0.003 мг/л.

** Исходные концентрации As, Cr и Cu в древесине, обработанной ССА, = 2350, 2890 и 1330 мг/кг (ССА – хромированный арсенат меди).

нечном итоге, образуют ацетат. В этот период окислительно-восстановительный потенциал и pH среды снижаются. В *метаногенной* фазе водородпотребляющие метаногенные бактерии разлагают органическое вещество до CH₄ и CO₂; содержание органических кислот снижается, pH среды растет [4, 5, 18]. В результате повышения pH концентрация выщелачиваемых металлов значительно уменьшается благодаря формированию малорастворимых форм. Этот процесс сопровождается переходом металлов в твердую фазу и их удерживанием в свалочном теле. Последняя стадия – гумусовая – фаза стабильного метаногенеза.

Процессы выщелачивания металлов из свалочного тела наглядно были изучены в экспериментальных исследованиях. Для определения различий в концентрациях металлов в фильтрате между свалками-биореакторами в аэробных и анаэробных условиях были использованы имитирующие свалочные лизиметры [18].

Подготовленные отходы состояли из типичных компонентов ТКО, включая по сухому весу офисную бумагу (28%), картон (15%), пищевые отходы (15%), пластик (15%) и другие материалы. Были добавлены дополнительные источники металла: алюминиевый и оцинкованный стальной

лист (Al, Fe и Zn), битое стекло из измельченных электронно-лучевых трубок (Pb) и древесина, обработанная хромированным арсенатом меди (Cr, Cu и As).

Имитация аэробных и анаэробных условий биореактора осуществлялась при постоянной температуре 55°C. Для поддержания аэробных условий добавлялся воздух со скоростью от 70 до 120 мл/мин. Показателями для описания условий выщелачивания и степени деградации отходов и их стабилизации послужили изменения pH и ХПК в ходе эксперимента [18]. Результаты проведенных экспериментов в аэробных и анаэробных условиях представлены в табл. 1. Кислотно-щелочные и кислотно-метановые фазы аэробных и анаэробных лизиметров были определены на основе pH фильтрата.

Значение pH фильтрата в *аэробных лизиметрах* оставалось на уровне 5.5–6.5 до 170 сут и повышалось до 9 на 210-е сутки; затем оно сохранялось относительно постоянным в диапазоне 8.5–9.3 (в среднем 8.8). Средние концентрации металлов Cu, Fe и Zn были выше в кислой фазе, чем в щелочной, тогда как Al, As и Cr показали более высокие средние концентрации в щелочной фазе.

Таблица 2. Баланс массы тяжелых металлов в свалочном теле [24]

Характеристика	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Концентрация в фильтрате, мг/л	0.0005–0.258	0.048–0.427	0.0075–0.95	0.12–0.584	0.011–1.87	0.063–10.3
Общий объем фильтрата, м ³	59100					
Общая масса ТМ в фильтрате, кг	3.23	14.3	8.84	19.9	21.1	55.9
Расчетное содержание ТМ в свежих отходах, мг кг ⁻¹ , сухой вес*	5.5	100.4	46.4	43.3	222.9	342.3
Всего отходов, депонированных на свалке, т, сухой вес**	59300					
Расчетная масса депонированных ТМ, т	0.33	5.94	2.75	2.56	13.19	20.24
Общая разгрузка ТМ, %	0.99	0.24	0.32	0.78	0.16	0.28

* Рассчитано на основе измеренного состава отходов в период эксплуатации свалки и содержания металлов в каждом компоненте отходов [16].

** Рассчитано на основе веса и содержания влаги в депонируемых отходах (измерено на влажной основе).

Значения pH в фильтрате из *анаэробных лизиметров* находились преимущественно в диапазоне 5–6, а в конце эксперимента величина pH достигала значения близкого к 8. В кислой фазе в анаэробных условиях в фильтрате были отмечены высокие концентрации As, Cr, Fe и Zn, так как низкий уровень pH мог привести к повышению растворимости металлов. Однако при вступлении в метаногенную фазу в результате повышения pH концентрации металлов в значительной степени снижались. Процент выщелачивания ряда металлов в различных условиях в эксперименте не превышал 2.3% (см. табл. 1) [18].

При проведении экспериментальных исследований на образцах твердых отходов авторы [16] оценили долю выщелоченных тяжелых металлов (ТМ), которая составила для Cu, Cd, Pb и Zn соответственно всего 0.13, 1.8, 0.15 и 0.19%. Подвижность Zn была более высокой, чем других исследованных металлов, что коррелировало с отмеченным наиболее высоким содержанием его в обменной и растворимой в кислотах фракций. В подвижном состоянии находились Ni и Cd, что было связано с их высокой закомплексованностью в свалочном фильтрате на кислой стадии стабилизации отходов [16, 24].

Согласно базе данных авторов [16], в течение первых 20 месяцев депонирования было выщелочено менее 1% захороненных тяжелых металлов (ТМ). В других исследованиях [15] более 90% образцов фильтрата, отобранных в первые два года депонирования отходов, содержали менее 1 мг/л ТМ. Тяжелые металлы в захороненных ТКО находились в основном в твердой фракции, что было причиной их низких концентраций в фильтрате.

Многочисленные исследования показали, что за 30 лет депонирования на свалках выщелачива-

ется менее 1% ТМ (табл. 2) [20, 24]. Как правило, металлы выщелачиваются на ранних этапах жизни свалки, и в дальнейшем их подвижность в значительной степени снижается в результате сорбционных процессов.

Существуют значительные различия в концентрациях ТМ в фильтрате на разных свалках, однако средние значения концентраций довольно низкие. Это было показано несколькими обзорными исследованиями, в которых сообщалось о концентрациях ТМ на свалках, а также в экспериментальных и лабораторных исследованиях (табл. 3). Для сравнения представлены стандарты США для питьевой воды. Из табл. 3 видно, что в большинстве случаев концентрации ТМ в фильтрате ниже стандартных значений.

Окончательный вывод всех этих работ состоит в том, что металлы в фильтрате старых свалок в настоящее время не вызывают серьезного беспокойства [11, 20, 24, 25].

ФОРМЫ СВЯЗЫВАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ СВАЛОЧНОГО ТЕЛА

Как только металлы переходят в фильтрат из отходов, они могут подвергаться воздействию осаждающих металлы ионов, таких как сульфид, карбонат, фосфат, алюмосиликаты и гидроксиды металлов, а также органическое вещество [11]. Как сорбция, так и осаждение являются важными механизмами удерживания металлов в фильтрате. В метаногенной фазе отходы содержат органическое вещество, которое при значениях pH от нейтрального до высоких обладает значительной сорбционной способностью [5]. Растворенное органическое вещество (РОВ) часто представлено смесью гуминовых и фульвокислот (гумусовые соединения (ГС)), имеет широкий диапазон мо-

Таблица 3. Концентрации тяжелых металлов в фильтрате свалок (мг/л)* [20]

Металл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Стандарт США**
Cd	0.006	0.005	0.006	0.0002	0.0004	0.0003	0.0036	0.002–0.008	0.0002–0.018	<0.01–<0.04	0.005
Ni	0.130	0.17	0.05	0.028	0.084	0.054	0.062	0.01–0.08	0.0036–0.348	<0.01–0.1	–
Zn	0.67	0.6	2.2	0.2	0.36	0.085	5.31	0.003–0.011	0.05–9	<0.01–0.47	5.0
Cu	0.07	0.065	0.04	0.002	0.007	0.034	0.002	–	0.004–0.27	<0.02–0.17	1.3
Pb	0.07	0.09	0.02	<0.005	<0.005	0.056	0.188	0.016–0.067	0.005–0.019	<0.04–0.13	0.0
Cr	0.08	0.28	0.01	0.003	0.016	0	0.002	0.033–0.085	0.005–1.62	<0.01–0.05	0.1

* Перечисленные данные представляют собой либо среднее значение, либо диапазон для данного исследования в мг/л.

** Национальные требования к первичной питьевой воде, США (<http://www.epa.gov/OGWDW/wot/appa.html>).

1 – Средняя (неразбавленная) концентрация фильтрата на 106 старых свалках Дании [19].

2 – Средняя концентрация в фильтрате на 20 свалках Германии в метаногенной фазе [11].

3 – Средняя концентрация в фильтрате полномасштабной экспериментальной секции, работающей с рециркуляцией фильтрата [13].

4–7 – Средние концентрации в фильтрате на четырех свалках Дании. Только участок 4 был закрыт [17].

8 – Диапазоны концентраций в фильтрате из наиболее загрязненных скважин подземных вод на полигоне North Bay, Канада [11].

9 – Диапазоны типичных концентраций в фильтрате в исследовании 21–30-летних свалок Германии [21].

10 – Диапазоны типичных концентраций в фильтрате шести старых свалок Великобритании [25].

Прочерк – данные не доступны.

лекулярной массы и содержит ряд функциональных групп, таких как карбоксильные, фенольные, карбонильные, что позволяют РОВ взаимодействовать с различными металлами. Молекулярный размер РОВ увеличивается с возрастом свалки, в составе РОВ растет доля высокомолекулярной фракции. В свалочном теле растворенные ГС могут адсорбироваться на поверхности гидроксидов алюминия, кремния, железа. При адсорбции высокомолекулярной фракции на гидроксидах происходит формирование гидроксугуматов, которые представляют собой устойчивые коллоиды.

Устойчивость коллоидных частиц зависит от знака заряда поверхности, его плотности, концентрации электролита и специфики адсорбирующихся ионов или молекул. В этой связи большее значение приобретает адсорбция ГС и их влияние на стабилизацию коллоидов. Изучение коагуляции частиц кремнезема и каолинита в присутствии ГС и устойчивость коллоидных минеральных частиц в присутствии электролитов NaCl и CaCl₂ показало, что в области pH 4.6–7.5 стабилизирующий эффект возрастал на три порядка [5]. При этом ГС наиболее эффективно адсорбировались в недиссоциированной форме.

При изучении свалочного фильтрата [20] было установлено, что сорбция на коллоидах переводила металлы в подвижное состояние. В образцах фильтрата с четырех свалок Дании значительная, но сильно варьирующая доля тяжелых металлов Cd, Ni, Zn, Cu, Pb, Cr была связана с коллоидными фракциями. Аналогично на свалке в США су-

щественная часть Zn, Pb и Cr находилась в коллоидных фракциях. Основная доля ТМ была связана с коллоидной фракцией, в первую очередь размером от 0.001 до 0.01 мкм, в которой преобладало гумусовое вещество.

Водорастворимая фракция ГС составляет только небольшую часть, тогда как общее количество гумусового вещества в твердой фазе значительно выше. Его взвешенная и нерастворимая часть обладает высокой адсорбционной способностью. Органическое вещество, и особенно ГС, образует комплексы с ТМ, которые могут увеличивать или уменьшать их концентрацию в фильтрате в зависимости от того, связываются ли металлы с подвижной или с неподвижной частью гумусового вещества. Доля неподвижной части на несколько порядков выше, чем подвижной, и предполагается, что основная масса металлов связана с неподвижной фракцией органического вещества. В долгосрочной перспективе гумусовое вещество играет доминирующую роль в поведении ТМ [26].

Конкуренцию ГС составляет сульфид-ион, который образуется в свалочном теле в результате восстановления сульфатов во время разложения отходов. Осадки сульфидов часто приводятся в качестве объяснения низких концентраций ТМ. Примерно 90% Cu, Ni, Fe и Zn могут осаждаться с сульфид-ионом в метаногенной фазе [7, 20]. Исключением является Cr, поскольку он не образует нерастворимый сульфидный осадок, а имеет тенденцию формировать нерастворимые осадки гидроксида хрома [20].

Как следует из результатов, приведенных в [10], сульфидов достаточно, чтобы связать токсичные металлы. Однако в присутствии гидроксида трехвалентного железа и ГС, которые являются наилучшими сорбентами для металлов, роль сульфидов снижается из-за конкуренции. В этом случае маловероятно, что сульфиды свяжут все ТМ. Некоторые исследователи [16, 22] утверждают, что в метаногенной фазе осаждение сульфидов соответствует низким концентрациям ТМ, и только 5% металлов может быть связано в сульфидные осадки. Как показали результаты экспериментальных исследований [22], в свалочном теле содержится недостаточно серы, чтобы связать большинство растворенных металлов. При проведении мониторинга в фильтрате выявлена высокая концентрация сульфат-иона, таким образом, значительная часть серы может просто вымываться с фильтратом.

На нерекультивированных свалках при свободном доступе кислорода с атмосферными осадками в свалочном теле могут устанавливаться окислительные условия. В этом случае сульфиды и ГС теряют свои связывающие свойства, тогда как железо и алюминий при окислении образуют очень сильные природные сорбенты. В [10] представлена концептуальная модель, которая рассматривает процессы в свалочных отложениях. По расчетам авторов в ранее изученном свалочном теле [8], содержалось приблизительно 3570×10^6 моль Fe, и при условиях плотности участков 0.2 моль/моль Fe сформировалось около 714×10^6 моль доступных участков, на которых могли быть сорбированы металлы. Это более чем в три раза превышало общее содержание металлов, которые могли быть сорбированы на гидроксидах железа [8, 10].

Когда в свалочном теле присутствуют высокие концентрации железа, гидроксид железа может играть важную роль в сорбции металлов и сдерживании их подвижности.

ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕЛЕ СВАЛКИ

Исследования отложений отходов на ранних стадиях деградации вплоть до образования метана показывают, что скорость выщелачивания загрязняющих веществ будет экспоненциально снижаться с течением времени [6, 10]. Изменение условий на стадии стабильного метаногенеза может привести к существенному изменению подвижности ТМ. До этого этапа выщелачивается небольшая часть депонированных на свалке металлов, и, таким образом, отложения отходов по-прежнему имеют большой потенциал загрязнения. В конце анаэробной стадии более 99.9% металлов, по мнению авторов [6] и [10], все еще

находятся в твердой фазе. Поэтому большое значение будет иметь изучение долгосрочных процессов, которые могут изменить выщелачивание отходов.

В том случае, когда кислород с атмосферными осадками может проникать на свалку и создавать аэробные условия, происходит изменение состояния связанных металлов. Окисление органических соединений и сульфидов может привести к потере буферизирующей способности фильтрата свалки и, как следствие, снижению pH до уровня ниже нейтрального. Эти изменения могут значительно увеличить подвижность тяжелых металлов [10, 18, 20]. В то же время железо и алюминий могут при окислении формировать очень сильные природные сорбенты. Железо будет окисляться и выпадать в осадок в виде оксигидроксида трехвалентного железа, которые проявляют высокую сорбционную способность для металлов и могут взять на себя роль удерживающего вещества [18]. По мере того, как окислительно-восстановительные буферизирующие емкости в данном месте будут израсходованы, pH будет снижаться, а окислительно-восстановительный потенциал увеличиваться, подвижность металлов будет расти. Металлы, перешедшие в подвижное состояние, могут затем мигрировать к тем участкам свалочного тела, где pH все еще высок, а окислительно-восстановительный потенциал низок. Это может привести к повторному осаждению металлов на новом месте. Таким образом, формируется подвижный фронт, который может постепенно продвигаться в свалочном теле, и на котором растворимость металлов может изменяться на несколько порядков.

Пример поведения металлов в измененных окислительно-восстановительных условиях представлен в экспериментальной работе, где определялся переход металлов в подвижное состояние в хорошо разложившихся отходах на вновь установленной аэробной стадии [22]. На образцах 20-летних отходов, выкопанных на свалке, было показано, что в том случае, когда в отходах условия изменились на аэробные, концентрации Zn, Cd, Cr, S в водной вытяжке примерно удвоились. Авторы предположили, что аэрация разложившегося мусора привела к образованию растворимых комплексов металлов с РОВ, что и увеличило подвижность металлов.

С другой стороны, проводились экспериментальные исследования [20] в колонках, заполненных хорошо разложившимися отходами, к которым были добавлены Cd, Zn и Cr. Колонки аэрировались для имитации аэробной стадии после анаэробного разложения. Концентрации Cd, Zn и Cr в фильтрате не увеличивались после начала аэрации, и баланс массы показал, что менее 1% добавленных Cd, Cr и Zn было выщелочено после

Таблица 4. Концентрация аммония в свалочных фильтратах (все значения получены для более старых свалок в метаногенной фазе) [20]

Аммоний-N, мг/л	Содержание и ссылка
110	Средняя концентрация аммония для 104 старых свалок, Дания [19]
233	Сводные результаты для свалки Sandsfarm, Великобритания [25]
282	Сводные результаты для свалки Bishop Middleham, Великобритания [25]
399	Сводные результаты для свалки Odsal Wood, Великобритания [25]
43	Сводные результаты для свалки East Park Drive, Великобритания [25]
30	Сводные результаты для свалки Marton Mere, Великобритания [25]
12–1571	Диапазон концентраций для 21-30-летних свалок, Германия [21]
445	Средняя концентрация для 21-30-летних свалок, Германия [21]
740	Средняя концентрация [12]

пропускания через колонки количества фильтра-та, равного трем объемам слоя.

Что же касается долгосрочной судьбы метал-лов в фильтрате свалки, то эти результаты пока-зывают, что их концентрации могут временно возра-стать в присутствии кислорода (например, при поступлении с атмосферными осадками), но со временем снизятся. Это означает, что, в конеч-ном итоге, металлы будут преобразованы и пере-мещены в пределах свалочного тела.

Таким образом, существует ряд факторов, вли-яющих на подвижность металлов, когда отходы переходят из бескислородного в аэробное состоя-ние: рН, Eh, функциональные группы гумусового вещества и сорбционная способность массы от-ходов. В течение отдаленного периода времени будет проходить несколько фаз, в которых кисло-род из атмосферы будет все глубже проникать в свалочное тело. Окисление остаточного органи-ческого вещества, серы, азота и железосодержа-щих соединений может привести к снижению рН и окислительно-восстановительного потенциа-ла локальных участков, что может усилить выде-ление тяжелых металлов. Тем не менее, как пока-зывают модельные расчеты, благодаря значитель-ной буферизирующей способности отходов, увели-чение выделения металлов из отходов не будет происходить в течение нескольких тысяч лет [10, 20].

Авторы [10] разработали модель для прогнози-рования отдаленного выделения металлов со сва-лок. Эта модель учитывала окисление всех орга-нических отходов, гумусовое вещество, которое связывает металлы, осадки сульфидов металлов, а также буферизацию рН, связанную с растворени-ем кальцита. Исходя из анализа различных изу-ченных случаев, можно сделать вывод о том, что буферизирующей способности отходов достаточно даже для нейтрализации кислотной дождевой воды с рН 4 до уровня рН от нейтральных до щелочных.

Емкость окислительно-восстановительного буфера, рН-буфер, а также и скорость истощения сильно зависят от скорости поступления кисло-рода в отложения, в зависимости от которой спо-собность нейтрализовать кислоту будет сохра-няться от 3000 лет и выше для полигона мощно-стью 10 м со скоростью инфильтрации дождевой воды 0.2 м³/м² в год. С учетом того, что свалочное тело неоднородно, не следует ожидать более вы-соких скоростей повторного перехода осажден-ных тяжелых металлов в подвижное состояние из-за более низкого рН в течение длительных пе-риодов времени. Авторы рассмотрели вопрос о поступлении кислорода в свалочные тела, харак-теризующиеся различной степенью неоднород-ности, и пришли к выводу, что переход тяжелых металлов в подвижное состояние, вероятно, не произойдет в течение тысячелетий.

В работе [6] на основе измерения щелочности образцов на свалках и предположения, что 50% органического вещества в отходах разлагается, сделан вывод, что свалки содержат достаточный буфер для поддержания щелочных условий в те-чение более 2000 лет. Авторы заключили, что пе-реход тяжелых металлов в подвижное состояние не будет происходить в течение столетий.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно сделать вывод, что риск посту-пления металлов в подземные воды после прекра-щения эксплуатации полигона ТКО минимален. В отличие от этого, как следует из многих публика-ций, концентрации другого важнейшего компо-нента – аммонийного азота, в свалочном филь-трате со временем не снижаются и находятся в диапазоне от 500 до 2000 мг/л. При исследовании 50 полигонов Германии концентрация аммония не показала значительного снижения даже через 30 лет после закрытия свалки [21]. Данные не-скольких исследований, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о том, что концентрация ammo-

ния длительное время остается высокой даже в фильтрате более старых свалок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования отложений свалочных тел на участках захоронения ТКО показали, что скорость выщелачивания металлов из отходов от ранних стадий деградации до стадии образования метана экспоненциально снижается с течением времени. Так как до стадии стабильного метаногенеза выщелачивается небольшая часть металлов, депонированных на свалке, отложения отходов имеют большой потенциал загрязнения, поэтому изучение долгосрочных процессов, которые могут изменить интенсивность выщелачивания отходов, приобретает большое значение.

На нерекультивированных свалках при свободном доступе кислорода с атмосферными осадками в свалочном теле могут устанавливаться окислительные условия. Возможность поступления кислорода не исключается и при рекультивации свалки. Технологии создания покрытий как барьеров для поступления атмосферных осадков в свалочное тело применяются в течение относительно короткого времени, поэтому трудно прогнозировать длительность сохранения их надежности в долгосрочной перспективе.

В том случае, когда кислород с атмосферными осадками может проникать на свалку и создавать аэробные условия, происходит изменение состояния связанных металлов. Перешедшие в подвижное состояние металлы могут мигрировать к участкам свалочного тела, на которых значение рН все еще высокое, а окислительно-восстановительный потенциал низок, что приводит к повторному осаждению металлов. Таким образом, формируется подвижный фронт, который может постепенно продвигаться в свалочном теле, и на котором растворимость металлов может изменяться на несколько порядков.

С течением времени может проходить несколько фаз, в которых кислород все глубже проникает в свалочное тело. Окисление остаточного органического вещества, серы, азота и железосодержащих соединений может привести к снижению рН и окислительно-восстановительного потенциала на локальных участках, что может усилить поступление металлов в фильтрат. Тем не менее, как показывают модельные расчеты, благодаря значительной буферизирующей способности отходов, увеличение поступления металлов в фильтрат не будет происходить в течение нескольких тысяч лет.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно сделать вывод, что риск поступления металлов в подземные воды после прекращения эксплуатации полигона ТКО минимален.

Однако следует учитывать, что за время эксплуатации полигона в зоне его влияния в депонирующих средах формируется вторичный источник загрязнения, что при изменении кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий может привести к переходу металлов в подземные воды и их загрязнению.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Статья подготовлена в рамках выполнения государственного задания и плана НИР по теме № г.р. АААА-А19-119101890052-5 и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-05-00574.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галицкая И.В., Позднякова И.А. Оценка особенностей миграции загрязняющих веществ на участке размещения полигона ТБО // Современные проблемы гидрогеологии и гидрогеомеханики: сб. докладов конф. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2002. С. 54–64.
2. Галицкая И.В., Путилина В.С., Юганова Т.И. Обоснование управляющих решений по минимизации риска, связанного с загрязнением подземных вод на участке размещения полигона твердых бытовых отходов // Геоэкология. 2013. № 1. С. 42–52.
3. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, 2003. URL: <http://docs.cntd.ru/document/901862249>
4. Завизион Ю.В., Слюсарь Н.Н., Глушанкова И.С., Загорская Ю.М., Коротаев В.Н. Оценка состояния полигонов захоронения ТБО по изменению органической составляющей // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. № 7. С. 26–31.
5. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Влияние органического вещества на миграцию тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов: Аналит. Обзор. (Сер. Экология; Вып. 76), Новосибирск: ГПНТБ СО РАН; ИГЭ РАН, 2005. 100 с.
6. Belevi H., Baccini P. Long-term behavior of municipal solid waste landfills // Waste Management & Research. 1989. V. 7. № 1. P. 43–56.
7. Bilgili M.S., Demir A., İnce M., Özkaya B. Metal concentrations of simulated aerobic and anaerobic pilot scale landfill reactors // Journal of Hazardous Materials. 2007. V. 145. № 1–2. P. 186–194.
8. Bozkurt S. Simulations of the long-term chemical evolution in waste deposits: Licentiate Thesis / Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, Sweden, 1998.
9. Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I. Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release // The Science of the Total Environment. 1999. V. 228. № 2–3. P. 135–152.

10. *Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I.* Long-term processes in waste deposits // *The Science of the Total Environment*. 2000. V. 250. № 1–3. P. 101–121.
11. *Christensen J.B., Botma J.J., Christensen T.H.* Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: A comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2) // *Water Research*. 1999. V. 33. № 15. P. 3231–3238.
12. *Ehrig H.-J.* Water and element balances of landfills // *The Landfill. Reactor and Final Storage: Swiss workshop on land disposal of solid waste, Berzensee, March 14–17, 1988* / P. Baccini, Berlin et al. (Eds.). Springer, 1989. 440 p. (Lecture Notes in Earth Sciences; V. 20). P. 83–115.
13. *Flyhammar P., Tamaddon F., Bengtsson L.* Heavy metals in a municipal solid waste deposition cell // *Waste Management & Research*. 1998. V. 16. № 5. P. 403–410.
14. *Galitskaya I., Putilina V., Kostikova I., Yuganova T.* Impact of landfill leachate organics on the behavior of heavy metals in groundwater // *Advances in Sustainable and Environmental Hydrology, Hydrogeology, Hydrochemistry and Water Resources: Proc. of the 1st Springer Conference of the Arabian Journal of Geosciences (CAJG-1), Tunisia 2018*. Springer International Publishing, 2019. P. 433–435. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01572-5_102
15. *Hater G., Green R., Vogt G., Davis-Hoover W., Carson D., Thorneloe S., Kremer F.* Landfills as Bioreactors: Research at the Outer Loop Landfill, Louisville, Kentucky. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 2003. 411 p. <https://nepis.epa.gov/Exec/QueryPDF.cgi/P100E542.PDF?Dockey=P100E542.PDF>
16. *He P.-J., Xiao Z., Shao L.-M., Yu J.-Y., Lee D.-J.* In situ distributions and characteristics of heavy metals in full-scale landfill layers // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. V. 137. № 3. P. 1385–1394.
17. *Jensen D.L., Christensen T.H.* Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills // *Water Research*. 1999. V. 33. № 9. P. 2139–2147.
18. *Kim H., Jang Y.-C., Townsend T.* The behavior and long-term fate of metals in simulated landfill bioreactors under aerobic and anaerobic conditions // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V. 194. P. 369–377.
19. *Kjeldsen P., Christophersen M.* Composition of leachate from old landfills in Denmark // *Waste Management & Research*. 2001. V. 19. № 3. P. 249–256.
20. *Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H.* Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A Review // *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*. 2002. V. 32. № 4. P. 297–336.
21. *Kruempelbeck I., Ehrig H.-J.* Long-term behavior of municipal solid waste landfills in Germany // *Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 48 October, S. Margherita di Pula, Cagliari, Proceedings*. T.H. Christensen, R. Cosset, R. Stedman (Eds.) CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, Italy 1999. V. I. P. 27.
22. *Martensson A.M., Aulin C., Wahlberg O., Agren S.* Effect of humic substances on the mobility of toxic metals in a mature landfill // *Waste Management & Research*. 1999. V. 17. № 4. P. 296–304.
23. *Putilina V.S., Galitskaya I.V., Pozdnyakova I.A., Yuganova T.I.* Water–rock interaction and redox zones in aquifers at waste disposal sites // *Water–Rock Interaction: Proc. 13th Int. Conf. WRI-13, Guanajuato, Mexico, 16–20 August 2010*. P. Birkle, I.S. Torres-Alvarado (Eds.). London: Taylor & Francis Group, 2010. P. 603–606.
24. *Qu M., He P.J., Shao L.M., Lee D.J.* Heavy metals mobility in full-scale bioreactor landfill: initial stage // *Chemosphere*. 2008. V. 70. № 5. P. 769–777.
25. *Robinson H.D.* The Technical Aspects of Controlled Waste Management. A Review of the Composition of Leachates from Domestic Wastes in Landfill Sites: Report for the UK Department of the Environment. Waste Science and Research. Aspinwall & Company, Ltd., London, UK, 1995.
26. *Yang C., He X.-S., Xi B.-D., Huang C.-H., Cui D.-Y., Gao R.-T., Tan W.-B., Zhang H.* Characteristic study of dissolved organic matter for electron transfer capacity during initial landfill stage // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2016. V. 44. № 10. P. 1568–1574.

DURATION OF LEACHING METALS FROM THE LANDFILL BODY AT MUNICIPAL SOLID WASTE DISPOSAL SITES

I. V. Galitskaya^{a,#}, V. S. Putilina^{a,##}, and T. I. Yuganova^{a,###}

^a *Sergeev Institute of Environmental Geoscience, Russian Academy of Sciences, Ulanskii per., 13, str. 2, Moscow, 101000 Russia*

[#] *E-mail: galgeoenv@mail.ru,*

^{##} *E-mail: vputilina@yandex.ru,*

^{###} *E-mail: tigryu@gmail.com*

Based on the analysis of Russian and foreign publications, we have studied the following aspects of municipal solid waste disposal: the duration of leaching metals from a landfill body, the mobility of metals under aerobic and anaerobic conditions, and the forms of their binding in the solid phase. The rate of leaching metals decreases exponentially with time starting from the early stages of degradation to the stage of methane formation. Numerous studies have shown that less than 1% of heavy metals is leached from landfills during 30 years

of waste storage. As a rule, metals are leached at the early stages of landfill life, and subsequently their mobility is significantly reduced as a result of sorption processes.

Changes in conditions at the stage of stable methanogenesis can lead to a significant increase in the mobility of heavy metals in a landfill. Situations are analyzed where, after the closure of a landfill, oxygen may be released with atmospheric precipitation, changes in anaerobic conditions to aerobic and an increase in the mobility of bound metals are possible. It is noted that, due to the significant buffering capacity of the waste, an increase in the influx of metals into the filtrate will not occur for a long time.

Keywords: municipal solid waste landfill, leaching, heavy metals, groundwater contamination, landfill stability

REFERENCES

- Galitskaya, I.V., Pozdnyakova, I.A. *Otsenka osobennosti migratsii zagryaznyayushchikh veshchestv na uchastke razmeshcheniya poligona TBO* [Assessment of pollutants migration specifics at the landfill site] *Sovremennye problemy gidrogeologii i gidrogeomekhaniki: Sb. dokladov konferentsii* [Modern problems in hydrogeology and hydrogeomechanics. Conference Proceedings], St. Petersburg, St. Petersburg University Publ., 2002, pp. 54–64. (in Russian)
- Galitskaya, I.V., Putilina, V.S., Yuganova, T.I. Substantiation of managerial decisions for minimizing the risk of groundwater contamination at the sites of municipal solid waste disposal, *Water Resources*, 2014, vol. 41, no. 7, pp. 844–853.
- Gigienicheskie normativy' GN 2.2.5.1315-03. Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'ektov khozyaistvenno-pit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya* [Hygienic standards GN 2.2.5.1315-03. Maximum allowable concentration (MAC) of chemicals in the water of water bodies of drinking, cultural and domestic water use], 2003. URL: <http://docs.cntd.ru/document/901862249> (in Russian)
- Zavizion, Yu.V., Slyusar, N.N., Glushankova, I.S., Zagorskaya, Yu.M., Korotaev, V.N. *Otsenka sostoyaniya poligonov zakhoroneniya TBO po izmeneniyu organicheskoi sostavlyayushchei* [Evaluation of the state of disposal polygons of solid domestic waste by the variation in the organic component] *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2015, vol. 19, no. 7, pp. 26–31. (in Russian)
- Putilina, V.S., Galitskaya, I.V., Yuganova, T.I. *Vliyaniye organicheskogo veshchestva na migratsiyu tyazhelykh metallov na uchastkakh skladirovaniya tverdykh bytovykh otkhodov: Analit. obzor* [Influence of organic matter on heavy metal migration in MSW disposal sites: analytical review] GPNTB SO RAN; IGE RAN, Novosibirsk, 2005, (Ser. Ecology, no. 76), 100 p. (in Russian)
- Belevi, H., Baccini, P. Long-term behavior of municipal solid waste landfills, *Waste Management & Research*, 1989, vol. 7, no. 1, pp. 43–56.
- Bilgili, M.S., Demir, A., İnce M., Özkaya, B. Metal concentrations of simulated aerobic and anaerobic pilot scale landfill reactors, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 145, no. 1–2, pp. 186–194.
- Bozkurt, S. *Simulations of the long-term chemical evolution in waste deposits: Licentiate Thesis / Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, Sweden*, 1998.
- Bozkurt, S., Moreno, L., Neretnieks, I. Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release, *The Science of the Total Environment*, 1999, vol. 228, no. 2–3, pp. 135–152.
- Bozkurt, S., Moreno, L., Neretnieks, I. Long-term processes in waste deposits, *The Science of the Total Environment*, 2000, vol. 250, no. 1–3, pp. 101–121.
- Christensen, J.B., Botma, J.J., Christensen, T.H. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: A comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2), *Water Research*, 1999, vol. 33, no. 15, pp. 3231–3238.
- Ehrig, H.-J. Water and element balances of Landfills. *The Landfill*, Springer Verlag, Berlin, Germany, 1988, pp. 83–116. (Lecture Notes in Earth Sciences, vol. 20).
- Flyhammar, P., Tamaddon, F., Bengtsson, L. Heavy metals in a municipal solid waste deposition cell, *Waste Management & Research*, 1998, vol. 16, no. 5, pp. 403–410.
- Galitskaya, I., Putilina, V., Kostikova, I., Yuganova, T. Impact of landfill leachate organics on the behavior of heavy metals in groundwater, *Advances in Sustainable and Environmental Hydrology, Hydrogeology, Hydrochemistry and Water Resources: Proceedings of the 1st Springer Conference of the Arabian Journal of Geosciences (CAJG-1), Tunisia 2018*. Springer International Publishing, 2019, pp. 433–435. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01572-5_102
- Hater, G., Green, R., Vogt, G., Davis-Hoover, W., Carson, D., Thorneloe, S., Kremer, F. *Landfills as Bioreactors: Research at the Outer Loop Landfill, Louisville, Kentucky*, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 2003, 411 p. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100E542.PDF?Dockey=P100E542.PDF>
- He, P.-J., Xiao, Z., Shao, L.-M., Yu, J.-Y., Lee, D.-J. In situ distributions and characteristics of heavy metals in full-scale landfill layers, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 137, no. 3, pp. 1385–1394.
- Jensen, D.L., Christensen, T.H. Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills, *Water Research*, 1999, vol. 33, no. 9, pp. 2139–2147.
- Kim, H., Jang, Y.-C., Townsend, T. The behavior and long-term fate of metals in simulated landfill bioreactors under aerobic and anaerobic conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 194, pp. 369–377.
- Kjeldsen, P., Christophersen, M. Composition of leachate from old landfills in Denmark, *Waste Management & Research*, 2001, vol. 19, no. 3, pp. 249–256.
- Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H. Present and long-term

- composition of MSW landfill leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2002, vol. 32, no. 4, pp. 297–336.
21. Kruempelbeck, I., Ehrig, H.-J. Long-term behavior of municipal solid waste landfills in Germany. *Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 48 October, S. Margherita di Pula, Cagliari, Proceedings vol. I*. Christensen T. H., Cossu R., Stegmann R., Eds. CISA – Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, Italy 1999, p. 27.
22. Martensson, A.M., Aulin, C., Wahlberg, O., Agren, S. Effect of humic substances on the mobility of toxic metals in a mature landfill, *Waste Management & Research*, 1999, vol. 17, no. 4, pp. 296–304.
23. Putilina, V.S., Galitskaja, I.V., Pozdnyakova, I.A., Yuganova, T.I. Water–rock interaction and redox zones in aquifers at waste disposal sites, *Water–Rock Interaction: Proc. 13-th Int. Conf. WRI-13, Guanajuato, Mexico, 16–20 August 2010*. London: Taylor & Francis Group, 2010. pp. 603–606.
24. Qu, M., He, P.J., Shao, L.M., Lee, D.J. Heavy metals mobility in full-scale bioreactor landfill: initial stage, *Chemosphere*, 2008, vol. 70, no. 5, pp. 769–777.
25. Robinson, H.D. *The Technical Aspects of Controlled Waste Management. A Review of the Composition of Leachates from Domestic Wastes in Landfill Sites: Report for the UK Department of the Environment. Waste Science and Research*. Aspinwall & Company, Ltd., London, UK, 1995.
26. Yang, C., He, X.-S., Xi, B.-D., Huang, C.-H., Cui, D.-Y., Gao, R.-T., Tan, W.-B., Zhang, H. Characteristic study of dissolved organic matter for electron transfer capacity during initial landfill stage, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol. 44, no. 10, pp. 1568–1574.