

Очистка загрязненных земель

д.т.н., проф. В.Е.Лотош

Приведены масштабы, источники и негативные последствия загрязнения земель в России и других странах. Даны классификация, описание, стоимость и области практического применения основных методов их очистки. Отмечено отставание РФ в практике ликвидации загрязнения почв.

The cleaning of contaminated soils

by d.t.s., prof. V.E.Lotosh

Scales, sources and negative consequences of soil contaminating in Russia and other countries are shown. Classification, description, cost and spheres of practical application to fundamental methods of their cleaning are given. The retarding of RF in the elimination practice of soil contamination is noted.

Среди различных факторов негативного воздействия на окружающую среду все возрастающую роль играет *промышленное загрязнение почв*. Так, например, общая площадь сельскохозяйственных земель, загрязненных токсикантами, составляет 74 млн га, в том числе 60 млн га – за счет выбросов предприятий. По данным аэрокосмических съемок, ареалы распространения технологических выбросов непосредственно вокруг промышленных комплексов России охватывают территорию в 18 млн га, включая 0,7 млн га с чрезвычайно высоким уровнем загрязнения (Чернобыль). Наибольший вклад в загрязнения вносят предприятия черной и цветной металлургии, химические и нефтехимические. В частности, площадь почвенного покрова, загрязненного цветными металлами и фтором, достигает 3,6 млн га, в том числе с высокой степенью загрязнения – 0,25 млн га. Самое значительное загрязнение в пятикилометровой зоне наблюдается вокруг городов Рудная Пристань Приморского края, Иркутск,

Свирск, Черемхово, Нижнеудинск (все – Иркутская область), Верхняя Пышма Свердловской области.

Десятикратное и более превышение ПДК свинца в почвах отмечено в Иркутске, Свирске, Рудной Пристанни, Черемхове, Каменске-Уральском Свердловской области. Такое же превышение ПДК по меди обнаружено в г. Ревде Свердловской области, Ижевске, Санкт-Петербурге, Рязани, Нижнем Новгороде, Кирове, Томске, Рудной Пристанни. Десятикратное превышение ПДК сразу по трем компонентам (меди, никелю и кобальту) зафиксировано в г. Мончегорске Мурманской области.

Фтором загрязнены земли вокруг предприятий алюминиевой промышленности в г. Краснотурьинске Свердловской области, Братске, Новокузнецке, Волгограде, Красноярске. Концентрация фтора в этих районах больше фонового уровня в 4-10 раз, а содержание водорастворимого фтора в 10-30 раз превышает ПДК. По данным обследования территории вокруг Кандалакшского алюминиевого завода, содержание фтора в органогенном горизонте почвы превышает фоновый уровень в 3 раза на расстоянии до 20 км. И хотя различий в размерах бактериальной и грибковой биомассы не выявлено, однако отмечены изменения в таксонометрической структуре грибов и степени их доминирования по градиенту загрязнения.

Значительным фактором загрязнения почв являются предприятия нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей. Зона их активного загрязнения составляет 1-3 км от предприятий при общем распространении загрязнителей, в том числе попадающих в сельскохозяйственные культуры, на расстояние не менее 20 км.

По суммарному показателю загрязнения почв в городе и в радиусе 5 км от него к чрезвычайно опасным относятся Мончегорск, Ревда и Белово Кемеровской области.

Существенным источником загрязнения почв могут служить полигоны промышленных и бытовых отходов. Наиболее систематические исследования в этом плане проведены на одном из российских полигонов промышленных отходов. Его общая площадь составляет 6,6 га, он расположен в отработанных песчаных карьерах глубиной от 5 до 10 м и полностью загружен шлаками переработки вторичного сырья цветной металлургии, имеющими следующий состав, %: черные металлы – 4-6; хлориды натрия и калия, оксид алюминия – по 20-30; металлический алюминий – 5-10; оксид кремния – 10-25; оксиды железа – 1-5; оксиды меди – 0,3-2,5; оксид кальция – 0,5-1,5; висмут, свинец, олово – сотые и тысячные доли.

Установлено, что в почве вокруг полигона в повышенных количествах присутствуют медь, олово, свинец, галлий, бериллий и т.д. Ширина зоны наибольшего загрязнения составила 50-500 м. На дальнем краю этой зоны сухой остаток подземных вод оказался равен 3 ПДК, алюминия – 5 ПДК, на удалении 1 км – соответственно 2 и 3 ПДК. Даже на расстоянии 5 км содержание алюминия превышало ПДК в 1,3 раза, сухой остаток достигал 700 мг/л, что значительно выше фона.

Под влиянием полигона в полосе шириной 50 м от его карты изменилась реакция почвы – от первоначальной кислой (рН 4,5-5,0) до нейтральной (рН 6-7) и даже щелочной (рН 7,7-8,0). В дикорастущих растениях обнаружили ряд металлов в концентрациях, в 1,5-2,0 раза превышающих фоновые (цинк, медь, свинец и др.), или в фоне отсутствовавших (галлий, иттрий).

Заметно загрязнение земель на территории базирования частей армии, авиации и флота, занимающих в нашей стране 13 млн га. Из территорий военных округов наиболее тревожно положение в Уральском (гарнизон Шадринск), Забайкальском (Степь, Безречный, Домна) и Дальневосточном (Анастасиевка). Загрязнено побережье Северного Ледовитого океана – здесь разбросаны сотни тысяч пустых бочек из-под горючего, металлолом.

Наиболее часто в Вооруженных силах загрязнение земель нефтепродуктами. Очистке от них подлежит почти 55 тыс. га. Значительная часть нефтепродуктов просачивается в грунт из-за ветхости хранилищ и трубопроводов, при заправке авиационной техники. Под взлетными полосами некоторых аэродромов скопились «техногенные месторождения» основного авиационного топлива – керосина. Так, в подземной керосиновой линзе у г. Энгельса Саратовской области, расположенного на Волге, находится не менее 20 тыс. т топлива. В г. Ейске Краснодарского края на берегу Таганрогского залива аналогичная линза тянется к Азовскому морю.

Для решения экологических проблем, связанных с деятельностью Вооруженных сил, в их составе созданы природоохранные войска.

Особенно опасно загрязнение почв радионуклидами, достигающее на Европейской территории России 6 млн га, на Южном и Среднем Урале – 2 млн га.

Существенны масштабы загрязнения за рубежом. Так, в Германии насчитывается 50 тыс. участков загрязненной земли, в Нидерландах – 100 тыс., Дании – до 10 тыс. Площадь загрязнения в Великобритании равна 200 тыс га. Значительным источ-

ником загрязнения территорий тяжелыми металлами являются заводы по сжиганию отходов. При этом концентрация меди, свинца, цинка, кадмия спустя 10 лет после отбора проб изменяется незначительно. В США программа Superfund предусматривает очистку 1231 участка (на половине из них эта работа уже завершена).

Загрязнение почв нередко тормозит ход почвообразовательных процессов, резко снижает урожайность, вызывает накопление вредных веществ в растениях. Из последних они прямо или опосредствованно (через продукты питания) попадают в организм человека. Ослабляется также самоочищающая способность почв, что повышает опасность заболеваний, вызываемых болезнетворными бактериями. Например, в обычных условиях возбудители дизентерии, тифа и паратифа сохраняются 2-3 сут. В ослабленных загрязнителями почвах возбудители дизентерии опасны несколько месяцев, а тифа и паратифа – до полутора лет.

Борьба с загрязнением почв, вызванным антропогенным воздействием, – одна из основных задач природопользования. Однако она еще далека от своего решения. Работы в этом направлении, рассматриваемые ниже, начаты относительно недавно.

В зависимости от масштаба и характера загрязнения возможны два основных направления санации почв: удаление верхнего слоя грунта на свалку или для переработки на специальных установках; разрушение вредных веществ различными способами непосредственно на месте. Отметим, что известные методы иммобилизации загрязнений в почве, например цементирование отдельных участков, их обвалование и др., часто рассматриваемые как способы очистки территорий, ими не являются, так как не обеспечивают удаления вредных веществ.

Способы очистки почв от загрязнений можно разделить на физические, химические, физико-химические и биохимические.

Физические методы предусматривают удаление верхнего слоя грунта с загрязненных территорий на свалку или в специально отведенные места. К ним же следует отнести все варианты промывки почвы с растворением загрязнителей в промывающей жидкости (воде).

Химические методы включают термические способы, процессы выщелачивания, связывания загрязнителей в комплексные соединения и т.д.

Термические способы используют для удаления органических веществ и некоторых цветных металлов, химической стабилизации грунтов. Их реализуют в различных вариантах: нагрев на воздухе, в вакууме, пиролиз и др.

Нагревание на воздухе применяют для земель, загрязненных нефтью, маслами, бензином, галогеносодержащими и другими органическими соединениями. Термообработка обычно заключается в выдержке материала при 700-800°C с выгоранием углеводородов. Физико-химические свойства почвы при этом изменяются незначительно. Биологическую активность термически обработанных почв восстанавливают, добавляя при необходимости компост и другие минеральные вещества.

Нагревание на воздухе положено в основу процесса MRS удаления ртути из почв и отходов, разработанного фирмой Mercury Recovery Services (США). В этом процессе загрязненный материал дробят, смешивают с оксидами или пероксидами щелочных металлов и подвергают двухстадийному нагреву: вначале при ~100°C для удаления воды и летучих веществ, затем при 540-560°C для испарения ртути с последующей ее конденсацией в виде чистого металла. Выбрасываемые газы подвергают очистке. Метод позволяет снизить содержание ртути в материале с 15000 до менее чем 1 млн⁻¹.

Термообработку на воздухе применяют также к загрязненным грунтам, предназначенным к использованию при производстве смешанных цементов и растворов. В этом случае к загрязненному грунту добавляют 25-35% извести, оксидов железа и алюминия, плавней. Смесь расплавляют при 1300-1350°C, через расплав продувают воздух для полного разложения органики. При выпуске из печи расплав подвергается водной грануляции с образованием волокон размером 5-40 мкм. Их смешивают с портландцементом в количестве 10-70% от его массы. Полученное вяжущее по прочности на сжатие близко к цементам общестроительного назначения. Предложенная технология утилизации загрязненного грунта в 1,2-8 раз дешевле, чем захоронение отходов.

В настоящее время стационарные и передвижные установки для термообработки почв на воздухе очищают миллионы тонн загрязненных земель. В частности, общая годовая производительность установок только фирмы Nord (Германия) составля-

ет 300 тыс. т при их единичной мощности 50-80 тыс. т. Емкость хранилищ равна суммарной годовой производительности установок.

Вакуумно-термический метод санации почвы реализован в США в варианте передвижной установки. Загрязненный органическими соединениями грунт загружают в вакуумный барабан типа бетоносмесителя, установленный на шасси автомобиля. Длина барабана 4,5 м, диаметр 2,4 м, частота вращения 10-18 мин⁻¹. При нагревании летучие органические соединения испаряются и далее ожижаются в конденсаторе, размещенном на прицепе автомобиля. Конденсат после очистки на фильтре пригоден к использованию по целевому назначению. Продолжительность цикла обработки одной загрузки грунта составляет 45 мин.

Пиролиз как технологию очистки почв от ртути и других металлов в 90-е годы разработали в Германии. С 1992 г. здесь эксплуатируется установка по очистке 40 тыс. т/год почвы. Исходный грунт дезинтегрируют до крупности 20 мм, затем подвергают его магнитной обработке для удаления черных металлов и сушат до влажности 5%. Собственно пиролиз, т.е. термообработку без доступа воздуха, проводят при 600°C в барабанной печи. Здесь в газовую фазу возгоняются летучие соединения ртути, мышьяка и других металлов. Газы далее нагревают в окислительной среде при 1200°C, затем их обеспыливают, адсорбируя соединения-загрязнители. Грунт после охлаждения увлажняют и используют как рекультивируемый материал.

Термические способы реализуются не только на специальных установках, к которым доставляют подлежащую очистке почву, но и могут осуществляться непосредственно на месте. Один из таких методов предусматривает *остекловывание почвы*. В последнюю вводят электроды и, пропуская ток, нагревают ее до высоких температур (2160°C). Грунт при этом расплавляется, органика пиролизуется, образующиеся газы поступают на очистку. Последующее охлаждение почвы приводит к ее остекловыванию и связыванию в устойчивые от вымывания формы таких загрязнителей, как, например, радионуклиды и тяжелые металлы.

Выщелачивание как химический метод очистки почв заключается в обработке грунта 2%-ным раствором соляной кислоты при pH, равном 2, в течение 10 мин. Содержание таких загрязнителей, как мышьяк, кадмий, медь, никель, цинк и свинец снижается при этом на 86-98%.

Перспективный способ химической очистки почв разработан российской фирмой Special Biological Technology Corp (SBTC). Для очистки в нем используется органико-неорганическое комплексное соединение стабилит (stabilite) – суспензия из ~93% гуминовых кислот и неорганической смеси, содержащей оксиды алюминия, железа, кремния. Исходным сырьем для производства стабилита является лигнит – разновидность молотого бурого угля, содержащая 65-71% углерода и имеющая хорошо сохранившуюся структуру. При обработке почвы и воды стабилит служит комплексообразователем для ионов тяжелых металлов, в том числе радионуклидов. Положительные результаты его применения получены в полевых испытаниях в районе Серпухова на территории химического комбината, загрязненного полихлорированными дифенилами. После вспашки и обработки реагентом опытных участков почвы содержание загрязнителей в них за два года уменьшилась в 20 раз. Для производства и сбыта стабилита в США организовано совместное предприятие с участием SBTC и четырех американских фирм.

Физико-химические методы в настоящее время включают экстракцию, фотолит и флотацию.

В методах *экстракции* в качестве экстрагента чаще всего применяют пропан и водяной пар.

При использовании пропана для санирования почвы, загрязненной маслами, газ под давлением более 5 МПа поступает в реактор с температурой свыше 100°C, загруженный почвой. В реакторе частицы масла переходят в газовую фазу и вместе с ней поступают в сепаратор с нормальной температурой и давлением, где конденсируются. Очищенная от масел газовая фаза после сепаратора компримируется и вновь используется в процессе. По схеме экстракции пропаном работает также установка в США производительностью 25 т/сут по нефтяным шламам, содержащим 25% твердого.

Установка с экстракцией органических соединений паром при 100-250°C применяется в ФРГ для санирования старых отвалов.

Фотолит, т.е. разложение веществ под действием света, используется для очистки почв от хлорпроизводных бензола в условиях их полива и добавления осадка переработки сточных вод. Если в естественных условиях извлечение хлорпроизводных

на 50% достигается за 13-622 сут, то при фотолизе необходимый срок сокращается до 11-181 суток.

Флотация успешно применена для восстановления качества земли, пострадавшей при пожаре большого оптового склада-хранилища пестицидов в Швейцарии. После пожара участок оказался загрязненным различными химическими соединениями, в том числе органортутными. Селективной экскавацией было снято 14200 т загрязненной почвы, которую отправили на специально построенный завод по ее обогащению. Технология очистки грунта включала его грохочение и измельчение с последующей флотацией, при которой было извлечено 95% загрязнителей. Очищенную почву возвратили на прежнее место. Загрязненную фракцию обработали известью, затем загрузили в контейнеры и разместили в подземных захоронениях ФРГ.

Биохимические методы очистки почв становятся все более популярными в Европе и США. В Германии свыше 50 компаний, а в США еще большее их число предлагают такие услуги. Эти методы в настоящее время включают применение бактерий в сочетании с вентиляцией почвы воздухом или кислородом (биовентилирование), фиторемедиацию, грибковые технологии, использование ила.

Биовентилирование успешно используют за рубежом для удаления из почв нефти и нефтепродуктов. Так, в Австралии выполнены работы по очистке грунта на участке площадью около 1,5 тыс. м², загрязненном дизельным топливом на глубину 1,5-3,5 м (в почву попало до 50 тыс. л топлива, содержание его в земле достигало 1,5%). Для ускорения естественного процесса биоразложения загрязнителя была организована кислородная биовентиляция почвы. За 6 месяцев общее содержание мазута на глубине до 3 м уменьшилось на 10-30%. Дальнейшая биовентиляция с дополнительным введением в грунт необходимых для микроорганизмов питательных веществ привела к уменьшению содержания топлива по всей глубине загрязнения еще на 30%.

Канадская фирма «Petro-Canada» восстановила более 140 тыс. т почвы, загрязненной нефтепродуктами бывшего нефтеочистительного завода. В течение 125 сут ее аэрировали, вводили в нее микроорганизмы, использовали ПАВ и питательные вещества. Степень удаления нефтеостатков составила 99%, конечная концентрация углеводородов в почве соответствовала нормальным требованиям, в биологическом отношении земля была восстановлена.

Процесс биовентиляции можно интенсифицировать, подавая в почву пульпу, при контакте с землей выделяющую кислород. Способ, предложенный американской фирмой Regensis Bioremediation Product, реализуют, подавая под давлением 25-70 атм пульпу, содержащую 3-10% кислородовыделяющего вещества, в почвы любого типа. Время биорекультивации сокращается на ~50%.

Фиторемедиация, или очистка почв с помощью растений, запатентована в США. Выявлено, что растения семейства Brassicaceae способны адсорбировать металлы в корневой системе и затем переводить их в стебельную часть, извлекая таким образом загрязнители из почвы. Наземная часть растений убирается обычными способами.

Грибковые технологии предусматривают заселение загрязненных почв различными грибковыми культурами. Разработанные способы пригодны для разрушения трудноразлагаемых токсичных веществ, в том числе полиароматических углеводородов типа полихлорированных дифенилов. Очистка продолжается даже в условиях суровой зимы, концентрация загрязнений снижается с нескольких сотен млн⁻¹ до ~10 млн⁻¹.

В ряде случаев при санировании земель используют комбинации рассмотренных выше способов. В частности, процесс, разработанный в США, предусматривает восстановление почвы, загрязненной полихлорированными бифенилами (ПХБ), с помощью комбинации физического и биохимического методов. Способ реализуется на месте и осуществляется в несколько стадий. Вначале в почву вносят поверхностно-активное вещество (ПАВ), растворяющее ПХБ (физический метод). Промывочная жидкость, содержащая ПАВ и ПХБ, подается в биореактор с инертным субстратом. Концентрация ПАВ при этом доводится до близкой к мицеллярной. Далее в биореактор вносится микробный штамм. Используя поверхностно-активное вещество как источник энергии, штамм одновременно разлагает ПХБ до хлорбензойной кислоты и более простых соединений. При израсходовании питательной среды микроорганизмы отмирают, а остатки ПХБ аккумулируются на инертном субстрате. Затем, заменив отработанный субстрат свежим, цикл биообработки повторяют.

Помимо биохимической обработки почв на месте, в ряде стран (Германия, Нидерланды, Дания и др.) расширяется предложение услуг по очистке почв с вывозом и переработкой их на специальных заводах.

Стоимость очистки почв различными методами составляет, ф. ст./т:

- удаление грунта на действующую свалку или в специально отведенное место – соответственно 25-100 и 15-20;
- сжигание грунта за пределами участка – 25-100 (сжигание на участке на 30% дешевле);
- экстракция нефтепродуктов паром – 20-50, растворителем – 35-100;
- биотехнологии – 5-40, в том числе использование современных биореакторов – 50-75;
- химическая обработка грунта (стабилизация и отверждение на месте) – 10-30.

К сожалению, практические действия, направленные на ликвидацию загрязнения почв, в нашей стране весьма незначительны.

19.11.2000

Лотош Валерий Ефимович, д.т.н., профессор

Литература

1. **Антонова Н.Б., Туманова Н.А.** Зарубежный опыт ликвидации свалок // Пробл. окружающей среды и природ. ресурсов. – 1994. – № 2. – С. 88-94.
2. Влияние предприятий нефтехимической и нефтеперерабатывающей отрасли на санитарное состояние почвенного покрова / **Р.А.Сулейманов, С.М.Сафонникова, М.Р.Яхина, С.А.Могжанова** // Гигиена и санитария. – 1996. – № 3. – С. 12-15.
3. **Евдокимова Г.А., Мозгова Н.П., Штина Э.А.** Загрязнение почв фтором и оценка состояния микробного компонента в зоне воздействия алюминиевого завода // Почвоведение. – 1997. – № 7. – С. 898-906.
4. Охрана почв в Российской Федерации (обзор нормативной документации) / **Н.М.Чернавская, Т.Б.Плескачева, И.И.Потапов** и др. // Пробл. окружающей среды и природ. ресурсов. – 1997 – № 8. – С. 75-102.
5. **Протасов В.Ф., Молчанов А.В.** Экология, здоровье и природопользование в России. – М.: Финансы и статистика, 1995. – 528 с.
6. **Рис Дж., Эллис Б.** Интегрированные инженерные и научные методы переработки загрязненных почв и почвенных вод // Химия в интересах устойчивого развития. – 1993. – № 2. – С. 281-288.
7. Удаление углеводородных загрязнений из грунта на территории нефтебазы в Нидерландах // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – 1997. – № 4-5. – С. 32-33.
8. A slurry that can speed up soil remediation and cut costs // Chem. Eng (USA). – 1998. – № 1. – P. 23.
9. Acid cleans heavy metals // Chem. Eng (USA). – 1991. – 98. – № 4. – P. 17, 19.
10. **Bilman T.L., Newland M., Wester A.** In-situ cleaning of the soil with diesel fuel from pollutants using bioventilation // Hydrol. Sci. J. – 1993. – 38. – № 4. – P. 297-308.
11. **Bunge R., Bachman A., Ngo C.D.** Soil washing: mineral processing technology in environmental engineering // Proc. 19th Int. Miner. Process Congr., San Francisco, Calif, 4. – Littleton (Colo), 1995. – P. 125-129.
12. Cement offers a solid outlet for contaminated soil // Chem. Eng (USA). – 1997. – 104. – № 2. – P. 23.
13. **Chapius R., Roudier P.** Les techniques de depollution // Face risque. – 1995. – № 311. – P. 13-15.

14. **Courtois P.** Le traitement par pyrolyse de sols pollués // Environ. et techn. – 1995. – № 146. – P. 29.
15. **Crosby R.** Thermal desorption unit // Pat. 5514286 (USA). Priority 22.10.1993. Published 7.05.1996.
16. **Ellis B., Gorder K.** Intrinsic bioremediation: an economic option for cleaning up contaminated land // Chem. and Ind. – 1997. – № 3. – P. 95-99.
17. Fungal technology for soil decontamination // Chim. oggi. – 1994. – 12. – № 7-8. – P. 80.
18. **Hudel K., Klein M., Forge F., etc.** // Energie (BRD). – 1993. – 45. – № 12. – S. 20-26.
19. **Lajoie G., Layton A.C., Sayler G.S.** Bioremediation process design utilizing in situ soil washing // Pat. 5618728 (USA). Priority 6.03.1995. Published 8.04.1997.
20. **Lanoe J.** Rehabilitation du sol contaminé par une ancienne raffinerie // Pétrole et techn. – 1996. – № 405. – P. 74-76.
21. Le traitement thermique de sols. Dix ans d'expérience aux Pays-Bas // Courants. – 1993. – № 23. – P. 24-30.
22. **McGovern W.E., Kakaria V.** The use of solvent extraction with propane for the treatment of contaminated soils and sludges // Amer. Int. Chem. Eng. Spring Nat. Meet. New Orleans, La, March 29 – Apr. 2, 1992: Extend. Abstr. – N. Y., 1992. – P. 27.
23. Massive Erweiterung der termischen bodensanierung bei Umweltschutz nord // Erdöl-Erdgas-Kohle. – 1998. – 114. – № 10. – S. 470.
24. Method and device for soil purification contaminated with oils / **T.Dehrmann, D.Bege, M.Moricet, H.Gottschlich** // Application 4111868 (Germany). Priority 11.04.1991. Published 15.10.1992.
25. **Hanson D.** GAO reports Superfund cleanups going well // Chem. and Eng. News. – 1999. – 77. – № 39. – P. 26-27.
26. North America gets Russian technology to stabilize contaminated land // Chem. Eng (USA). – 1998. – 105. – № 1. – P. 29.
27. Phytoremediation of metals / **I.Raskin, P.B.Nanda, A.Kumar, S.Douchenkov** // Pat. 5364451 (USA). Priority 4.07.1993. Published 15.11.1994.
28. **Riese B.** Thermisch reinigen // Ind.-Anz. – 1995. – 117. – № 23. – S. 68, 70.
29. **Robin D., Martin M., Haerdi W.** Métaux lourds dans la sol au voisinage d'une usine d'incinération. Bilan après 10 années de prélèvement // Arch. Sci. – 1995. – 48. – № 1. – P. 19-28.
30. Two-stage heating removes mercury from contaminated soil and process waste // Chem. Eng (USA). – 1994. – 101. – № 10. – P. 25, 27.
31. **Wang M.-J., Jones K.C.** Behavior and fate of chlorobenzenes in spiked and sewage sludge-amended soil // Environ. Sci. and Technol. – 1994. – 28. – № 1. – P. 1843-1852.