

УДК 628.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Морозенко М.И., Никулина С.Н., Черняев С.И.

Калужский филиал ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана» (национальный исследовательский университет), Калуга, e-mail: fn2kf@bk.ru

В данной работе показана целесообразность модернизации технологической схемы очистки сточных вод металлургического предприятия с целью улучшения технологии нейтрализации стоков в соответствии с нормативными требованиями сбросов очищенных сточных вод в водоемы рыбохозяйственного назначения. В ходе статистической обработки данных, полученных в результате анализа ливневых сточных вод с предприятия, проанализировано изменение концентраций загрязняющих веществ во времени. Для расчетов были взяты поквартальные значения концентраций с 2014 по 2016 г. Было выявлено, что основные проблемы недостаточной эффективности очистки от нитритов и фосфатов состоят в несовершенстве отладки технологии. Определены минимально затратные возможности модернизации существующих очистных сооружений металлургического предприятия, направленные в первую очередь на достижение требований, предъявляемых к качеству очистки сточных вод, и определены направления мероприятий, обеспечивающих повышение качества очистки с учетом новейших разработок, используемых в области очистки сточных вод.

Ключевые слова: сточная вода, очистные сооружения, предельно допустимые концентрации

STUDY OF CONTAMINANTS CONCENTRATION IN METALLURGICAL FACTORY WASTEWATER

Morozenko M.I., Nikulina S.N., Chernyaev S.I.

*Kaluga Branch of «Moscow State Technical University named after N.E. Bauman»
(National Research University), Kaluga, e-mail: fn2kf@bk.ru*

In this work, an expedience of upgrade of sewage treatment technological scheme of metallurgical factory for the purpose of improvement of wastes neutralization technology in accordance with standard requirements to purified wastewater dumpings into reservoirs of fishery value is shown. During the processing of a statistical data, received as a result of analysis of storm sewage of the factory, changes of contaminants concentration were analyzed. Monthly values of concentration from 2014 to 2016 were taken for the calculations. It was discovered, that the main problems of insufficient efficiency of removal of nitrites and phosphates take roots in imperfections of technology adjustments. The least expensive options of modernization of existing sewage treatment plant of the factory were determined, with the main aim of meeting the requirements to the quality of sewage treatment. Areas of measures improving the quality of purification were designated, with the latest developments in the sphere being taken into account.

Keywords: waste water, treatment facilities, threshold limit value

В течение длительного исторического периода, при проектировании и строительстве населенных пунктов, промышленных предприятий и объектов инфраструктуры, их возможное негативное влияние на состояние окружающей природной среды, в целом, а также ухудшение качества вод в естественных и гидравлически взаимосвязанных между собой водоемах практически не исследовались и не учитывались [4]. В этом ключе особую важность приобретает экологический мониторинг, включающий в себя наблюдение за факторами воздействия на окружающую среду, а также позволяющий оценивать динамику ее состояния и осуществлять прогнозирование возможных изменений в целях принятия экологически значимых решений [13]. Промышленные сточные воды загрязнены в основном отходами и выбросами производства. Количественный и качественный состав их разнообразен и зависит от от-

расли промышленности, ее технологических процессов. Требования к качеству сточных вод также различны и зависят от того, что произойдет с ними дальше, будут ли они использованы повторно, предназначаются ли они для сброса в городские очистные сооружения или поверхностные водоемы [14]. Промышленные предприятия металлургической отрасли относятся к числу производств, оказывающих негативное воздействие на состояние водных бассейнов. Несмотря на принимаемые государством и специалистами меры правового, организационного, технико-технологического, санитарного и экономического воздействия, которые позволяют снижать объемы промышленных сбросов, а также содержащихся в них загрязняющих веществ, полностью исключить их попадание в окружающую природную среду пока не удастся. Именно поэтому качественное состояние многих природных водоемов в на-

стоящее время оценивается специалистами как неблагоприятное ввиду их высокой подверженности антропогенному влиянию, приводящему к дальнейшему снижению их ассимилирующей способности. Для очистки промышленных сточных вод применяют, в зависимости от состава их загрязнений, методы механической, химической, физико-химической и биологической очистки. В защите и охране окружающей среды биотехнологии нашли широкое применение, в том числе при решении таких прикладных проблем, как утилизация осадков сточных вод и твердых бытовых отходов с помощью анаэробного сбраживания; биологической очистки природных и сточных вод от органических и неорганических соединений; микробном восстановлении загрязненных почв, получении микроорганизмов, способных нейтрализовать тяжелые металлы в осадках сточных вод; компостировании (биологическом окислении) отходов растительности; создании биологически активного сорбирующего материала для очистки загрязненного воздуха [10, 12, 18].

Биологический метод очистки основан на способности микроорганизмов использовать разнообразные вещества, содержащиеся в сточных водах, в качестве источника питания в процессе их жизнедеятельности. Задачей биологической очистки является превращение органических загрязнений в безвредные продукты окисления – H_2O , CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} и др. Процесс биохимического разрушения загрязнений в очистных сооружениях происходит под воздействием сообщества микроорганизмов, развивающихся в данном сооружении [2] и осуществляющих очистку растворенной части загрязнений сточных вод (органические загрязнения – ХПК, БПК; биогенные вещества – азот и фосфор) в результате деятельности массы специальных аэробных и анаэробных микроорганизмов, называемых активным илом или биопленкой [8]. Биологическая очистка сточных вод является достаточно изученным и широко применяемым методом, значение и роль которого со временем будет только возрастать в связи с требованиями экологичности и экономичности современных видов производств. Большинство натуральных или синтетических органических отходов способны подвергаться микробной биодegradации. Метод микробиологической degradation отходов основывается на разрушении органического субстрата различными микроорганизмами. С экономической точки зрения, биологические методы утилизации отходов менее затратные в сравнении с физико-химическими – такая система утилизации является активной, саморегулирующейся и низкоэнергетической [11, 16].

Полученные химической лабораторией ООО «НЛМК–Калуга» данные результатов поквартального контроля содержания загрязнителей в производственных сточных водах предприятия были подвергнуты статистической обработке по средним концентрациям загрязняющих веществ в каждом квартале 2014–2016 гг. (табл. 1).

Дальнейший анализ выявил необходимость в дополнительных мерах по очистке сбрасываемых вод от фосфора (фосфатов), средний показатель содержания которого находится на уровне 1,0 мг/л (допустимое значение 0,2 мг/л). По содержанию взвешенных веществ, в основном, сбрасываемые воды соответствуют установленным нормативам, за исключением осенне-зимних периодов, когда наблюдается вынос взвешенных веществ из вторичных отстойников, характеризующийся превышением величины 9,25 мг/л [5, 15, 19], что обусловлено неэффективной работой сооружений доочистки, нуждающихся в отладке, регенерации или замене фильтрующей загрузки песчаных фильтров. Учитывая превышение норматива допустимого сброса (НДС = 3,0 мг/л) по показателю биологического потребления кислорода ($BPK_{полн.}$), требуется модернизация аэрационной системы для оптимизации кислородного режима в аэротенках биологической очистки. Наиболее значительные превышения НДС отмечены по соединению азота. Используемая технология не предусматривает удаления азота денитрификацией, поэтому требуется и ее модернизация. Для устойчивой и эффективной денитрификации необходима реконструкция аэротенков с обеспечением зон перемешивания и аэрации денитрификации, а также нитратного цикла. Превышение нормативов по нитритным формам азота, коррелирует с проблемой нитрификации ввиду замедления ее второй стадии. Далее определяли стандартные отклонения концентраций в каждом квартале взятого временного периода (табл. 2).

Определение стандартной ошибки среднего для значений концентрации в каждом квартале исследуемого временного периода было осуществлено посредством табличного процессора MS Excel [17], полученные результаты представлены в табл. 3.

Доверительные интервалы, с доверительной вероятностью 95%, определяли для значений концентрации в каждом квартале взятого временного периода (табл. 4).

По полученным результатам построены графические зависимости, определяющие динамику ежеквартальных изменений концентраций загрязняющих веществ (рис. 1–9), на которых указанные погрешности представлены как доверительные интервалы.

Таблица 1

Средние значения концентраций загрязняющих веществ

	Взв. в-ва	БПКпол.	Азот аммон.	Азот нитритн.	Азот нитратн.	Нефтепродукты	Железо	ХПК
1 кв./14 г.	3,50	6,60	8,00	0,15	7,30	0,10	0,12	31,00
2 кв./14 г.	3,60	7,73	2,03	0,17	11,57	0,02	0,06	43,00
3 кв./14 г.	1,83	7,17	1,90	0,09	12,67	0,04	0,06	43,30
4 кв./14 г.	10,00	8,53	1,67	0,20	26,00	0,04	0,04	37,37
1 кв./15 г.	5,20	8,10	0,57	0,17	12,20	0,06	0,09	34,67
2 кв./15 г.	13,67	14,87	3,93	0,16	13,53	0,09	0,08	71,27
3 кв./15 г.	2,43	6,80	1,48	0,09	10,93	0,04	0,04	3,43
4 кв./15 г.	9,77	7,60	1,47	0,10	23,97	0,06	0,07	34,30
1 кв./16 г.	4,47	6,27	9,37	0,27	5,27	0,05	0,07	18,00

Таблица 2

Стандартное отклонение концентраций загрязняющих веществ

	Взв. в-ва	БПКпол.	Азот аммон.	Азот нитритн.	Азот нитратн.	Нефтепродукты	Железо	ХПК
1 кв./14 г.	2,05	1,46	7,81	0,03	3,17	0,14	0,05	3,61
2 кв./14 г.	3,57	2,05	2,31	0,11	1,66	0,01	0,04	20,95
3 кв./14 г.	1,62	2,54	2,51	0,03	5,95	0,01	0,01	31,75
4 кв./14 г.	7,16	5,80	1,34	0,21	6,00	0,01	0,02	10,70
1 кв./15 г.	2,23	2,95	0,64	0,14	5,35	0,01	0,02	6,81
2 кв./15 г.	1,72	8,82	5,78	0,10	1,21	0,05	0,01	15,82
3 кв./15 г.	2,40	2,62	1,92	0,02	3,50	0,02	0,01	39,28
4 кв./15 г.	5,97	4,40	1,24	0,05	4,25	0,01	0,02	7,64
1 кв./16 г.	1,69	1,78	2,48	6,13	6,45	0,02	0,01	3,61

Таблица 3

Стандартные ошибки среднего значения

	Взв. в-ва	БПКпол.	Азот аммон.	Азот нитритн.	Азот нитратн.	Нефтепродукты	Железо	ХПК
1 кв./14 г.	1,185	0,846	4,507	0,015	1,832	0,081	0,029	2,082
2 кв./14 г.	2,060	1,185	1,335	0,062	0,960	0,004	0,022	12,097
3 кв./14 г.	0,935	1,467	1,450	0,018	3,435	0,008	0,006	18,333
4 кв./14 г.	4,133	3,349	0,775	0,119	3,466	0,004	0,012	6,177
1 кв./15 г.	1,286	1,706	0,367	0,081	3,089	0,006	0,009	3,930
2 кв./15 г.	0,996	5,090	3,335	0,058	0,698	0,031	0,007	9,135
3 кв./15 г.	1,386	1,513	1,110	0,012	2,022	0,014	0,006	22,678
4 кв./15 г.	3,444	2,542	0,717	0,026	2,452	0,006	0,009	4,410
1 кв./16 г.	0,977	1,027	1,431	0,038	3,726	0,010	0,006	2,082

Таблица 4

Доверительные интервалы

	Взв. в-ва	БПКпол.	Азот аммон.	Азот нитритн.	Азот нитратн.	Нефтепродукты	Железо	ХПК
1 кв./14 г.	0,395	0,282	1,502	0,005	0,611	0,027	0,010	0,694
2 кв./14 г.	0,687	0,395	0,445	0,021	0,320	0,001	0,007	4,032
3 кв./14 г.	0,312	0,489	0,483	0,006	1,145	0,003	0,002	6,111
4 кв./14 г.	1,378	1,116	0,258	0,040	1,155	0,001	0,004	2,059
1 кв./15 г.	0,429	0,569	0,122	0,027	1,030	0,002	0,003	1,310
2 кв./15 г.	0,332	1,697	1,112	0,019	0,233	0,010	0,002	3,045
3 кв./15 г.	0,462	0,504	0,370	0,004	0,674	0,005	0,002	7,559
4 кв./15 г.	1,148	0,847	0,239	0,009	0,817	0,002	0,003	1,470
1 кв./16 г.	0,326	0,342	0,477	0,013	1,242	0,003	0,002	0,694

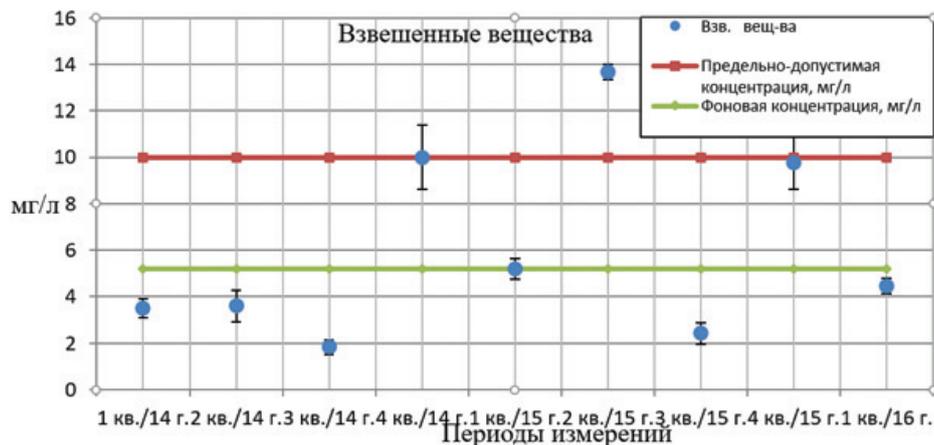


Рис. 1. Изменение концентрации взвешенных веществ

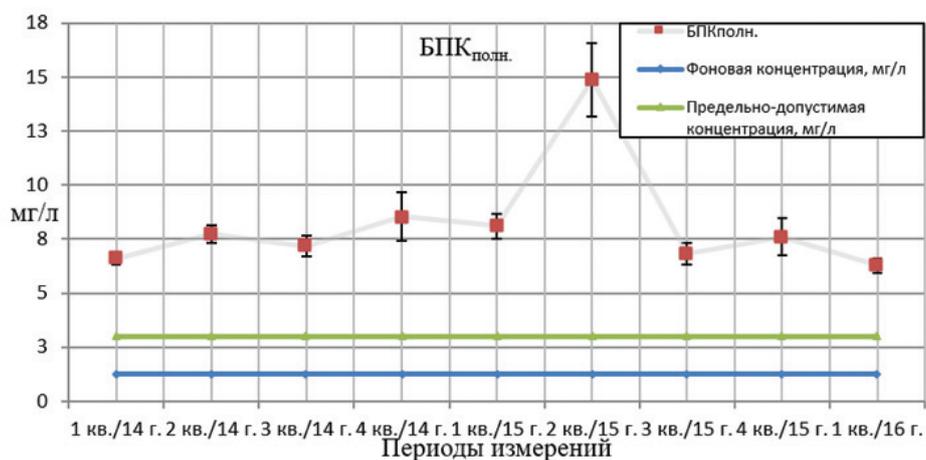
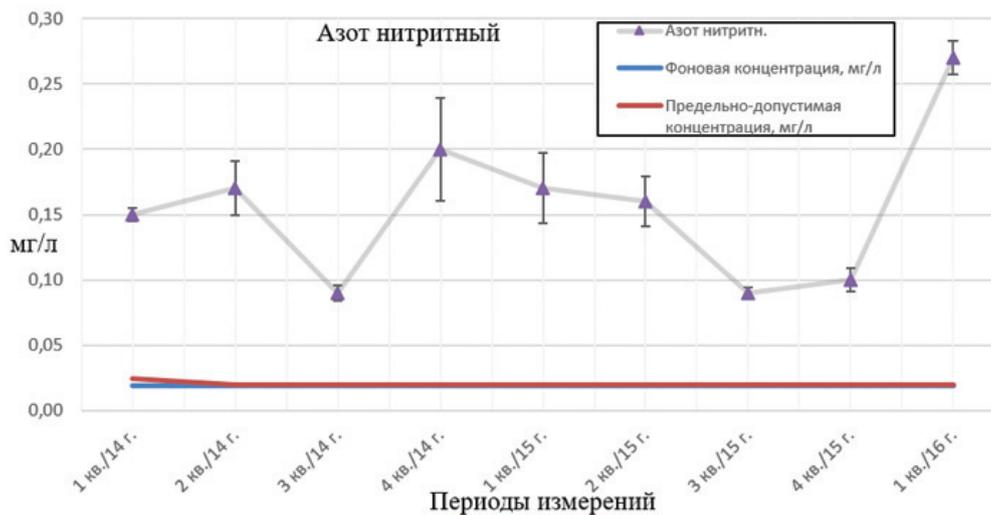
Рис. 2. Изменение концентрации БПК_{полн.}

Рис. 3. Изменение концентрации азота нитритного

Анализируя показатели, отображенные на рис. 1, можно заметить, что содержание взвешенных веществ в стоках не превышает фоновых значений и ПДК, кроме пика, связанного с экспериментом по дополнительному сбросу сточных вод от села Ворсино.

На рис. 2 демонстрируется постоянное превышение БПК_{полн} в промышленных стоках как величины фонового значения, так и установленного нормативного показателя ПДК. Содержание загрязнителя постоянно увеличивается с периодическими падениями концентрации. Динамика роста значений БПК_{полн} свидетельствует о низкой эффективности очистных сооружений, при проектировании которых, данный показатель не был учтен.

Динамика изменения концентрации азота нитритного в стоках предприятия, демонстрируемая на рис. 3, нашла свое отражение в превышении показателей фоновых значений и ПДК, что связано с вероятными нарушениями технологии очистки.

Обращает на себя внимание факт регистрации максимального показателя концентрации загрязнителя, зафиксированного в 4-м квартале 2014 года, свидетельствующего о явном признаке недостаточности его окисления на конкретном отрезке технологической цепи «первичный отстойник–аэротенк–вторичный отстойник».

Согласно данным рис. 4, отметим, что показатели содержания азота аммонийного в стоках превышали фоновые значения и ПДК в течение всего исследуемого периода времени, за исключением 1-го квартала 2015 года. Содержание загрязнителя изменялось скачкообразно, достигнув максимального значения к 1-го кварталу 2016 года,

что, вероятно, связано, как с определенными климатическими особенностями местности, так и с невозможностью дальнейшего осуществления процесса денитрификации. Следовательно, при поступлении на очистные сооружения промышленных сточных вод, содержащих большое количество аммонийного азота, целесообразнее использовать схему, состоящую из трех стадий очистки (аэрация, нитрификация и денитрификация), при которой каждая ступень будет иметь свой аэротенк, отстойник и систему возврата активного ила [1].

Показатели изменения концентрации фосфат-ионов в стоках, представленные на рис. 5, свидетельствуют о превышении ими фоновых значений и ПДК. Изменение содержания загрязнителя происходит в осциллирующем режиме и лишь в 3-м квартале 2015 г. достигло значения ПДК, что, с наибольшей вероятностью, обусловлено нерациональным использованием подобранного коагулянта – периодически (при снижении количества «легкой» органики в поступающих на биологическую очистку сточных водах, снижении эффективности денитрификации и др. неблагоприятных условиях) эффективность биологической дефосфотации снижается.

Для гарантированного обеспечения качества очистки по фосфору следует использовать химическое осаждение фосфора, например, сульфатом железа. Возможность обеспечить нормативный сброс по фосфору существует также и при использовании только химической очистки, однако потребность в реагенте будет заметно выше, чем при использовании химического и биологического методов [6].

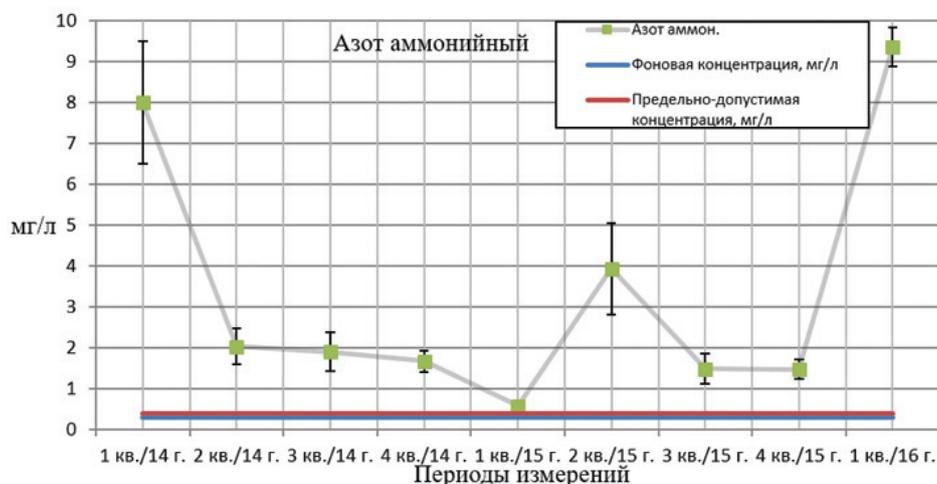


Рис. 4. Изменение концентрации аммонийного азота

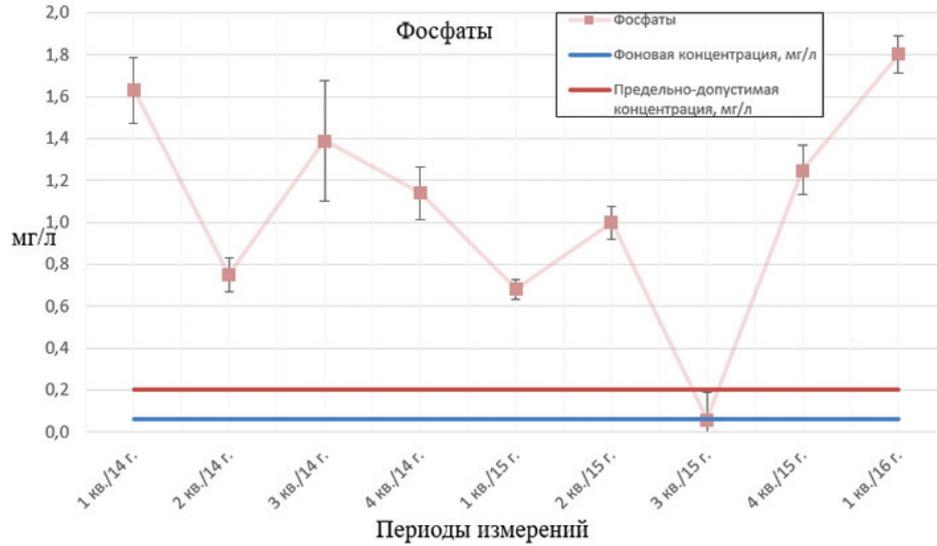


Рис. 5. Изменение концентрации фосфат-ионов

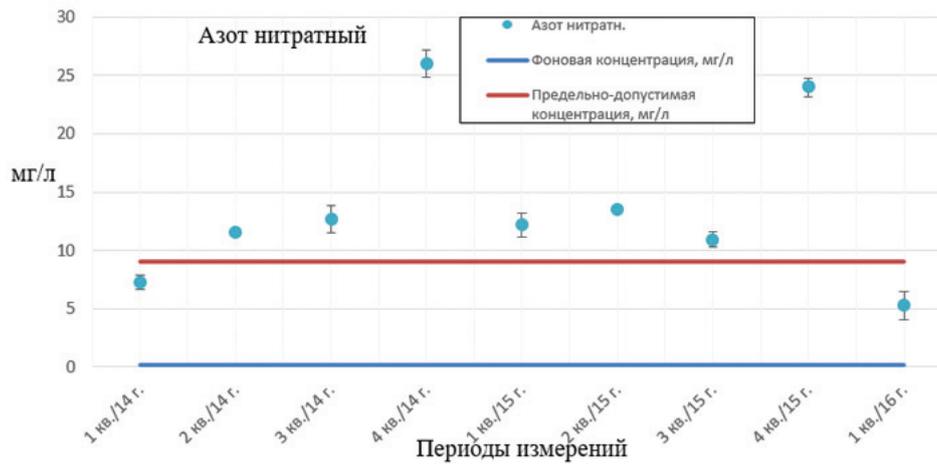


Рис. 6. Изменение концентрации азот нитрата

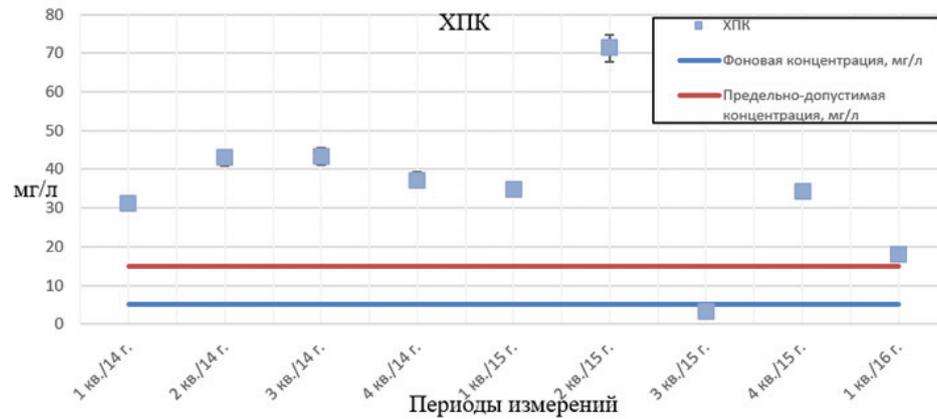


Рис. 7. Изменение концентрации ХПК

Показатели динамики концентрации в стоках азота нитратного, представленные на рис. 6, характеризуются вариативными изменениями в диапазоне величин, превышающих фоновые значения и ПДК.

Выраженные пиковые значения, соответствующие 4 кварталам 2014 г. и 2015 г., были вызваны сезонным снижением эффективности биологической очистки, в т.ч. недостаточной денитрификацией сточных вод [7, 9]. Процесс нитрификации развивается только тогда, когда возраст активного ила превысит определенный предел, при котором обеспечивается рост бактерий *Nitrosomonas* ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2$).

По мере дальнейшего развития процессов нитрификации обеспечивается рост культуры *Nitrobacter* ($\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$), интенсивность которого возрастает с увеличением возраста активного ила. Интенсивность денитрификации возрастает с увеличением концентрации микробной массы и температуры среды, которая является определяющей для роста нитрифицирующих бактерий

и прямо пропорциональна скорости эндогенного дыхания микроорганизмов, которая возрастает в условиях недостатка растворенного кислорода [3, 20, 21].

При использовании и химического, и биологического методов, высокая доза реагента снижает рН, что при определенных условиях ведет к снижению скорости роста нитрифицирующих и денитрифицирующих микроорганизмов, а следовательно, и эффективности очистки от азота [6].

О том, что величины показателей ХПК в стоках превышали фоновые значения и ПДК загрязнителей, свидетельствуют данные, приведенные на рис. 7. Суммарное загрязнение изменяется плавно, с несколькими пиками. Во 2-м квартале 2015 года показатель ХПК возрос, ввиду эксперимента, связанного с дополнительным поступлением сточных вод от населенного пункта Ворсино, а затем, в 1-м квартале 2016 года, достигает минимальных значений, что, вероятно, можно объяснить снижением общей нагрузки на очистные сооружения.

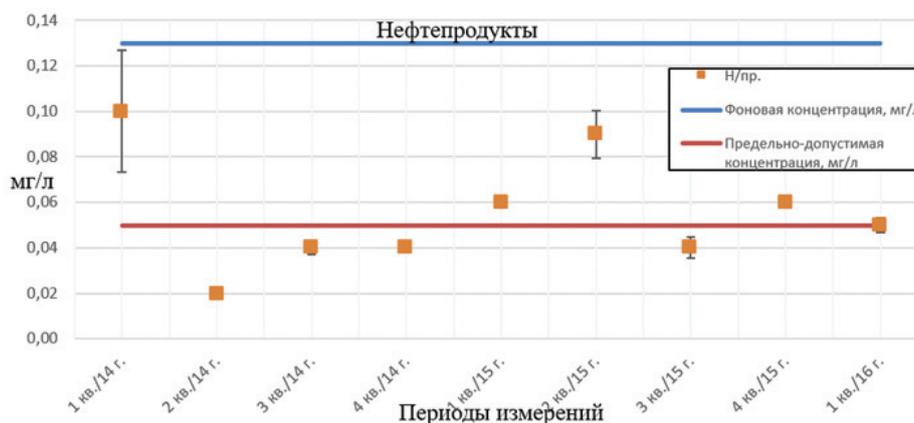


Рис. 8. Изменение концентрации нефтепродуктов

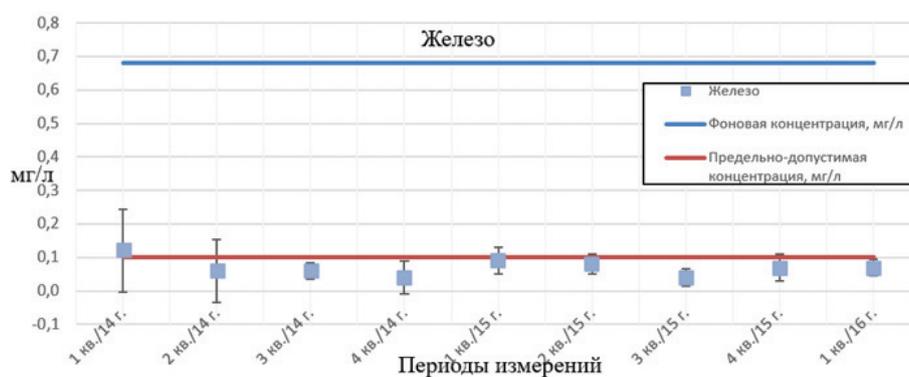


Рис. 9. Изменение концентрации железа

При изучении данных, представленных на рис. 8, было установлено, что концентрации нефтепродуктов в стоках превышают значения ПДК, в то же время, не превышая фоновых значений. Динамика изменения содержания загрязнителя – достаточно плавная, характеризующаяся несколькими пиковыми значениями. С учетом того, что практически все значения сосредоточены в зоне ПДК, можно судить лишь о достаточно стабильной работе и равномерной загрузке предприятия.

Проанализировав графические данные, отображенные на рис. 9, можно констатировать, что (несмотря на то, что железо является ингибитором роста микроорганизмов [6]), концентрация железа в стоках весьма редко превышает значения ПДК и не превышает фоновых значений. Это свидетельствует о том, что очистные сооружения эффективно справляются с очисткой сточных вод от металлов. Высокие показатели фоновой концентрации обусловлены насыщенностью промышленных предприятий на территории близ с. Ворсино и повышенным содержанием железа и марганца в естественных водных объектах.

Основываясь на результатах проведенного анализа, следует отметить недостаточную эффективность биологической очистки сточных вод исследуемого промышленного предприятия. Соответственно работы по реконструкции системы очистки сточных вод, в целом, и сооружений биологической очистки, в частности, должны быть нацелены на повышение эффективности нейтрализации упомянутых загрязнителей в целях приведения их значений к установленным ПДК. Следует учесть и возможное увеличение объема сточных вод, которые будут поступать на очистку после предполагаемого присоединения коммунальных стоков населенного пункта с. Ворсино.

В настоящей работе обозначены минимально затратные направления модернизации существующих очистных сооружений металлургического предприятия, позволяющие достичь показателей, установленных нормативными требованиями, предъявляемыми к качеству очистки сточных вод, а также определены необходимые меры, способные обеспечить повышение качества их очистки.

Список литературы

1. Аммонийный азот [Электронный ресурс]. // Портал «Экология – справочник»: сайт. – URL: <http://ru-ecology.info/term/1082/> (дата обращения 25.09.2016).
2. Гудков А.Г. Биологическая очистка сточных вод. – Вологда: ВоГТУ, 2013. – 167 с.
3. Денисов А.А., Тарасова И.И., Павлинова И.М., Калистратов А.А., Кадьсева А.А. Оптимизация биоценозов активного ила очистных сооружений животноводческих комплексов для снижения антропогенной нагрузки на водные экосистемы // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13, № 5(2). – С. 162–164.
4. Доможир В.В., Никулина С.Н., Шахматова Н.А. Качество родниковой воды из источников, расположенных на территории современного промышленно развитого региона России // Научные технологии. – 2016. – № 9. – С. 56–65.
5. Илларионова Е.А., Сыроватский И.П. Анализ сточных вод: учеб. пособие / Е.А. Илларионова, И.П. Сыроватский; ГБОУ ВПО ИГМУ Минздрава РФ. – Иркутск, 2013. – 53 с.
6. Использование биотехнологии в охране окружающей среды [Электронный ресурс]. // Студопедия: сайт. – URL: http://studopedia.ru/14_124270_biotehnologiya-ochistki-stochnih-vod.html (дата обращения: 25.09.2016).
7. Исследование кинетики процесса нитрификации сточных вод [Электронный ресурс]. // Теоретические основы технологии процессов очистки сточных вод и газовых выбросов: сайт – Режим доступа: <http://www.gaps.tstu.ru/win-1251/lab/ekolog/denitr/denitrif.html> (дата обращения: 20.09.2016).
8. Кусачева С.А., Морозенко М.И., Черняев С.И., Жукова Ю.М. Фундаментальные и прикладные аспекты производства биоэлектрической энергии // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 6–3 – С. 479–484.
9. Липунов И.Н. Очистка сточных вод в биологических реакторах с биопленкой и активным илом (расчет биофильтров и аэротенков): Учебное пособие. – Екатеринбург: УГ-ЛТУ, 2015. – 110 с.
10. Морозенко М.И., Кусачева С.А., Черняев С.И. Оценка технико-экономических показателей технологии пароплазменной газификации твердых коммунальных отходов, а также отходов производства и потребления // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 6–1. – С. 60–64.
11. Морозенко Д.Н., Кусачева С.А., Черняев С.И. Производство электрической и тепловой энергии в процессе утилизации твердых бытовых отходов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 7–6. – С. 943–948.
12. Морозенко М.И., Кусачева С.А., Черняев С.И. Технико-экономическое обоснование когенератора на основе малоразмерной газотурбинной установки с использованием технологии микробиологической утилизации отходов // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 9–1. – С. 48–52.
13. Оценка негативного воздействия автотранспорта на воздушный бассейн г. Калуги / Н.И. Бессер, Я.Н. Дыхно, И.И. Куликова, С.Н. Никулина, Я.А. Санютина, С.И. Черняев // Научное обозрение. – М.: ИД Наука образования. – 2015. – № 7. – С. 45–52.
14. Очистка промышленных сточных вод [Электронный ресурс]. // Портал «Биокомфорт 74»: сайт. – URL: http://www.biokomfort74.ru/service/Системы_очистки_промышленных_сточных_вод/ (дата обращения: 24.09.2016).
15. Постановление Правительства Российской Федерации от 12.06.2003 № 344 «Нормативы платы за сброс загрязняющих веществ в водные объекты» Режим доступа: <http://base.cobssultant.ru/cobs/cgi/online.cgi?reg=doc> (дата обращения: 17.04.2016).
16. Роль биотехнологии в охране природы [Электронный ресурс]. // Портал «Общая экология»: сайт. – URL: <http://all-ecology.ru/> (дата обращения: 24.09.2016).
17. Семенов М.Г., Черняев С.И. Функции пользователя в Excel 2013: разработка приложений нечеткой логики // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 3. – С. 114–117.
18. Современные биотехнологии в охране окружающей среды [Электронный ресурс]. // Портал «Экология – справочник»: сайт. – URL: <http://ru-ecology.info/post/100671900050016/> (дата обращения: 24.09.2016).
19. СП 31.13330.2012. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 2.04.02-84. – М.: Минстрой России, 2015. – 128 с.
20. Bac W., Back S.C., Chung J.W., Lee Y.W. Nitrite accumulation in batch reactor under various operational conditions // Biodegradation. – 2002. – № 12. – P. 359–366.
21. Gieseke A., Bjerrum L., Wagner M., Amann R. Structure and activity of multiple nitrifying bacterial populations co-existing in a biofilm // Environ. Microbiology. – 2003. – V. 5. № 5. – P. 355–369.