

УДК 502.51(285)+612.392.4

¹А.А. Полищук, к.х.н., ²Г.В. Яловский, ¹Т.Н. Мозолевская, ¹В.И. Гольцов

¹ООО «Инфокс», филиал «Инфоксводоканал»

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

СОДЕРЖАНИЕ ФОСФАТОВ В Р. ДНЕСТР И СТОЧНЫХ ВОДАХ Г. ОДЕССА

Показана проблема увеличения содержания фосфатов в поверхностном источнике водоснабжения (р. Днестр) и сточных водах г. Одесса, а также даны сравнительные характеристики основных методов их анализа.

Ключевые слова: фосфаты, поверхностные и сточные воды, методы анализа.

Вступление. Фосфор и его соединения играют важнейшую роль для живых организмов, участвуя во всех видах обмена веществ. Однако, как его недостаток, так и избыток способен вызвать нежелательные последствия [1]. В последние годы, в летний период, участились случаи «цветения» воды в водоёмах, что приводит к гибели их обитателей, вносит труднообратимые изменения в экосистему, а также значительно усложняет очистку вод, используемых для хозяйственно-питьевого потребления. Вызвано это все возрастающим поступлением в реки и озера веществ, имеющих высокий коэффициент биоаккумуляции, т.е. являющихся для растений удобрениями. Большую часть таких веществ составляют фосфаты. Многие из них являются водорастворимыми, в результате чего они в огромном количестве попадают в окружающую среду, приводя к нежелательным последствиям.

Цель исследования – оценка содержания фосфатов в воде поверхностного источника водоснабжения (р. Днестр), сточных водах г. Одесса, и методов их определения.

Объекты и исходные материалы исследования. Основные источники попадания фосфатов в поверхностные воды – промышленные, сельскохозяйственные, и особенно бытовые сточные воды. Поскольку и производство, и потребление дешёвых синтетических моющих средства в нашей стране не уменьшается, тенденции к снижению содержания фосфатов в окружающей среде ожидать не приходится. В 1950-х годах содержание фосфатов в р. Днестр находилось в пределах 0,04-0,06 мг/дм³, в 2011 г. оно достигло 0,25-0,35 мг/дм³.

Согласно «Правилам приема сточных вод предприятий в коммунальные и ведомственные системы канализации населенных пунктов Украины» [2] ПДК загрязнений в сточных водах, которые приходят на сооружения биологической очистки, по фосфатам не должны превышать 10,0 (г/м³). В течение последних десятилетий на станции биологической очистки (СБО) «Южная» наблюдается возрастание содержания фосфатов в сточных водах, поступающих на очистку: 1990 г. – 5,2 мг/дм³, 2001 г. – 8,9 мг/дм³, 2011 г. – 28,3 мг/дм³, пиковые значения достигают 60 мг/дм³.

Предельное содержание фосфатов в питьевой воде и воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 3,5 мг/дм³ [3-5]. Согласно «Предельно-допустимому сбросу (ПДС) веществ, поступающих в водные объекты с возвратными водами береговых предприятий ООО «Инфокс» филиал «Инфоксводоканал», утвержденному 09.09.2010 г., в водах, сбрасываемых в р. Днестр, предельно допустимое содержание фосфатов составляет 0,1 мг/дм³, т.е. значительно меньше чем в питьевой воде. Вызвано это тем, что они вызывают эвтрофикацию («усиление трофики») и эргоденизацию («рождение энергии») водных сред. Поэтому, в

водоёмах со слабым течением или отсутствием такового, в тёплое время года, когда температура воды максимальна, при достаточных содержаниях других биогенных элементов существует повышенная вероятность бурного развития водорослей. Вследствие этого, количество растворённого в воде кислорода резко уменьшается, выделяются в огромных количествах продукты разложения водорослей и продукты жизнедеятельности микроорганизмов (метан, аммиак, сероводород и т.п.), которые приводят к гибели раков, рыб и т.д. Обилие водорослей в подаваемой на очистку воде быстро выводит из строя песчаные фильтры водоочистных сооружений (ВОС), которые приходится часто регенерировать. Это приводит к снижению объемов воды, подаваемой потребителю. «Цветение» воды, вызываемое развитием сине-зеленых водорослей, приносит в воду токсины – вещества белкового происхождения, присутствие в воде которых не устраняется существующими методами очистки питьевых вод.

В ДСТУ 4808:2007 «Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання» гидробиологический показатель «Фитопланктон» нормируется более жестко, чем в предшествующем нормативном документе (ГОСТ 2761-84 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора»):

для рек и каналов доминирование диатомовых водорослей

1 класс качества воды – менее 1 тыс. клеток в 1 дм³

2 класс качества воды – 1-4 тыс. клеток в 1 дм³

3 класс качества воды – 5-10 тыс. клеток в 1 дм³

4 класс качества воды – более 10 тыс. клеток в 1 дм³

для водохранилищ, лиманов, озер доминирование сине-зеленых водорослей

1 класс качества воды – менее 10 тыс. клеток в 1 дм³

2 класс качества воды – 10-40 тыс. клеток в 1 дм³

3 класс качества воды – 50-100 тыс. клеток в 1 дм³

4 класс качества воды – более 100 тыс. клеток в 1 дм³.

Явления, связанные с развитием в воде водорослей и вынужденным снижением производительности ВОС «Днепр», имели место в августе-сентябре 2007 г. (450-480 тыс. м³/сут) и июле 2008 г. (466-490 тыс. м³/сут) по сравнению с производительностью станции при работе в обычном режиме (600-620 тыс. м³/сут). Как показали результаты гидробиологических анализов проб воды, исследованных в лаборатории фитопланктона Одесского филиала Института биологии южных морей НАН Украины, наблюдающееся умеренное «цветение» воды связано с интенсивным развитием пресноводных диатомовых и зеленых водорослей, вызванным сбросом вод, содержащих биогенные вещества. «Цветение» имело место в водоемах и водотоках, где численность клеток в 1 дм³ превышало 1 млн. Результаты гидробиологических исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты гидробиологических исследований

Район отбора проб	Численность микроводорослей, клеток/дм ³			
	07.07.2008	09.07.2008	10.07.2008	22.07.2008
Река Днепр	545 400	2 783 000	-	915 988
Река Быстрый Турунчук	21 300 000	2 500 000	-	121 700
Канал 1	14 441 400	2 201 000	1 280 000	1 864 128
Канал 2	7 330 900	395 000	1 680 000	159 384

Для борьбы со сложившимся явлением и восстановлением работоспособности фильтров были приняты следующие меры:

- применение первичного хлорирования;
- выделение фильтров с низким фильтроциклом на отдельных блоках;
- замер фракционного состава верхних слоев загрузки фильтров;
- снятие верхнего слоя песка (по данным лабораторных исследований);
- обеззараживание загрузки фильтров для предотвращения роста биомассы водорослей;
- применение прерывистой промывки фильтров для увеличения фильтроцикла.

Методы исследования. Постоянный контроль содержания фосфатов в воде водоёмов и питьевой воде различными методами позволяет оценить степень риска для водных экосистем, особенно для организмов, обитающих в водной среде, и человека, пользующегося водными ресурсами. На сегодняшний день существуют несколько аттестованных методик по определению ортофосфатов и полифосфатов [6-10]. Сравнительная характеристика этих методик представлена в табл. 2.

В методиках [7-10] анализируемой формой фосфора являются производные комплекса $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, в которых один из атомов Мо замещен на V: $(\text{NH}_4)_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ [9]; и Sb: $(\text{NH}_4)_8[\text{PSbMo(V)}_4\text{Mo(VI)}_7\text{O}_{39}]$ [7-9]. Одно из специфических свойств гетерополиоксометаллов состоит в том, что они сохраняют устойчивость и строение, находясь в различных окислительно-восстановительных состояниях. Поэтому применение восстановителей приводит к изменению степени окисления молибдена $[\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}]$, в результате чего меняется окраска и увеличивается коэффициент экстинкции комплекса (а, следовательно, и чувствительность определения) без его разрушения [11].

Интенсивность и устойчивость окраски зависит от наличия восстановителя и его окислительно-восстановительного потенциала. Без восстановителя цвет комплекса является жёлтым с относительно небольшим коэффициентом светопоглощения. Поэтому методика [7], использующая эту форму для анализа, более подходит для объектов, в которых содержание фосфатов достаточно высокое.

Применение в методиках [8-10] в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты (окислительно-восстановительный потенциал E^0 при pH 1,05 равен 0,326 В) способствует более устойчивой (до 24-х часов), однако менее интенсивной окраске, чем при использовании хлорида олова. Также требуется больше времени для достижения устойчивой окраски. Использование тартрата калия-сурьмы сокращает это время до 10-15 минут.

Использование хлорида олова как более сильного восстановителя (окислительно-восстановительный потенциал $E^0 = 0,15$ В) усиливает окраску, что дополнительно увеличивает чувствительность метода. Однако, устойчивость ее значительно снижается с течением времени из-за постепенного восстановления определяемой формы до бесцветного гетерополиоксокомплекса. В этом случае воспроизводимость результатов может быть несколько ниже.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика методик определения фосфатов в воде

	ГОСТ 18309-72 Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов	КНД 211.1.4.043-95 Методика фотометричного визначення фосфатів у стічних водах	МВВ 081/12-0005-01 Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинних ортофосфатів фотометричним методом	РНД 09-05-2002 Методика виконання вимірювань масової концентрації ортофосфатів	ДСТУ ISO 6878:2003 Якість води. Визначення фосфору. Спектриметричний метод із застосуванням молібдату амонію
Объект исследования	Питьевая вода	Сточные воды	Поверхностные и очищенные сточные воды	Сточные воды	Все виды воды
Формы соединений фосфора	Ортофосфаты, полифосфаты	Ортофосфаты			Ортофосфаты, фосфаты, которые гидролизуются, общий фосфор
Диапазон измеряемых концентраций (калибровочный график)	0,01-0,4 (0,01-0,4) мг/дм ³ [по (PO ₄) ³⁻]	2-5 мг/дм ³ (по P ₂ O ₅) 2,68-6,70 (1,34-33,5) мг/дм ³ [по (PO ₄) ³⁻]	0,05-100 (0,05-0,50) мг/дм ³ [по (PO ₄) ³⁻]	2-15 (0,1-1,0) мг/дм ³ [по (PO ₄) ³⁻]	0,005-0,8 мг/дм ³ (по P) (0,04-0,4) мг/дм ³ (по P) (0,12-1,2) мг/дм ³ [по (PO ₄) ³⁻]
Диапазон длин волн, длина оптического слоя, коэффициент экстинкции	690-720 нм, 2-3 см, 26125 дм ³ ·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	440 нм, 1-2 см	710-880 нм, 5 см	690 нм, 5 см, 14250 дм ³ ·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	880 нм или 700 нм (со снижением чувствительности), 1-5 см
Реагенты	Молибденовокислый аммоний (кислый р-р). Молибденовокислый аммоний (слабокислый р-р). Р-р серной кислоты. Р-р двухлористого олова.	Р-р А: аммоний ванадиевокислый мета. Р-р Б: аммоний молибденовокислый. Р-р В: азотная кислота. Смешанный реактив – А : Б : В = 1 : 1 : 1.	Р-р А: серная кислота. Р-р Б: аммоний молибденовокислый. Р-р В: аскорбиновая кислота. Р-р С: калий сурьмяновиннокислый. Р-р Д: сульфаминовая кислота. Смешанный реактив - А : Б : В : С : Д = 5 : 2 : 2 : 1 : 1.	Р-р А: серная кислота. Р-р Б: аммоний молибденовокислый. Р-р В: аскорбиновая кислота. Р-р С: антимионил тартрат калия. Смешанный реактив - А : Б : В : С = 5 : 2 : 2 : 1.	Молибденовокислый аммоний (кислый р-р). Молибденовокислый аммоний (слабокислый р-р). Р-р серной кислоты. Р-р аскорбиновой кислоты.

Продовження табл.

Мешающие влияние	Железо > 1 мг/дм ³ , растворимые силикаты > 25 мг/дм ³ . Их влияние устраняется разбавлением пробы. Нитриты до 25 мг/дм ³ устраняются добавлением к пробе 0,1 г сульфаминовой кислоты	Предельное содержание, мг/дм ³ : силикаты - 20, фториды - 15, алюминий - 30, хлориды - 100, магний - 7, сульфаты - 200, аммоний - 100, нитраты - 70, барий - 0,2, мышьяк(V) - 0,002, железо - 50, натрий - 50, калий - 40, кальций - 100	Предельное содержание, мг/дм ³ : сульфиды - 3, хлориды - 200, хроматы - 2, железо (III) - 1, нитриты - 25	Предельное содержание, мг/дм ³ : сульфиды и сероводород (сера II) - 3, хроматы - 2, нитриты - 25, арсенаты - 2, железо - 1	Мутность, цветность, арсенаты до 2 мг/дм ³ (по As) устраняются добавлением к пробе тиосульфата натрия
Примечание	Обязательно фильтрование пробы через бумажный фильтр "синяя лента"	Обязательно фильтрование пробы через бумажный фильтр "синяя лента". Сильнокислые и сильнощелочные пробы предварительно нейтрализуют	Обязательное фильтрование пробы через мембранный фильтр (0,45 мкм). Сильнокислые и сильнощелочные пробы предварительно нейтрализуют		
Химизм	<p>ГОСТ: $n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O} + (3n-m)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} 2n\text{H}_3\text{PO}_4$</p> <p>$14(\text{PO}_4)^{3-} + 24(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 72\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 14(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] + 51(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 21(\text{SO}_4)^{2-} + 168\text{H}_2\text{O}$</p> <p>$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} + 2\text{Sn}^{2+} \longrightarrow [\text{PMo(V)}_4\text{Mo(VI)}_8\text{O}_{40}]^{7-} + 2\text{Sn}^{4+}$</p> <p>КНД: $7(\text{PO}_4)^{3-} + 11(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 7\text{NH}_4\text{VO}_3 + 66\text{HNO}_3 \longrightarrow 7(\text{NH}_4)_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] + 45\text{NH}_4\text{NO}_3 + 21(\text{NO}_3)^- + 77\text{H}_2\text{O}$</p> <p>МВВ: $14(\text{PO}_4)^{3-} + 22(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 14\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 24\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \longrightarrow 14(\text{NH}_4)_8[\text{PSbMo(V)}_4\text{Mo(VI)}_7\text{O}_{39}] + 14\text{NH}_4\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 28\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 21(\text{SO}_4)^{2-} + 147\text{H}_2\text{O}$</p> <p>РНД: $14(\text{PO}_4)^{3-} + 22(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 14\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 24\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \longrightarrow 14(\text{NH}_4)_8[\text{PSbMo(V)}_4\text{Mo(VI)}_7\text{O}_{39}] + 14\text{NH}_4\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 28\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 21(\text{SO}_4)^{2-} + 147\text{H}_2\text{O}$</p> <p>ДСТУ: $n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O} + (3n-m)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} 2n\text{H}_3\text{PO}_4$</p> <p>$14(\text{PO}_4)^{3-} + 22(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 14\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 24\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \longrightarrow 14(\text{NH}_4)_8[\text{PSbMo(V)}_4\text{Mo(VI)}_7\text{O}_{39}] + 14\text{NH}_4\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 28\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 21(\text{SO}_4)^{2-} + 147\text{H}_2\text{O}$</p>				

Результаты исследования и их анализ. Осуществление объективного и достоверного анализа воды с целью контроля ее качества является общей задачей для всех сфер водопользования и в первую очередь для обеспечения безопасности и безвредности воды в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения. С помощью внутрилабораторного контроля и межлабораторных испытаний можно оценить надежность получаемых лабораторией результатов, выявить причины неудовлетворительности характеристик результатов, если таковые имеются, и устранить эти причины впоследствии.

С этой целью 3.11.2011 г. было проведено совместное исследование лабораторий филиала «Инфоксводоканал» (центральной химико-бактериологической лаборатории (ЦХБЛ), ВОС «Днепр» и СБО «Южная») и Управления экологии по определению содержания фосфатов в речной воде (р. Днепр) и сточной воде, принимаемой на очистных сооружениях г. Одесса. Каждая лаборатория, участвующая в исследовании, использовала свою методику по определению фосфатов. Для дополнительной проверки точности все лаборатории получили по две контрольные пробы с содержанием $(\text{PO}_4)^{3-}$ 0,4 и 2,0 мг/дм³, соответственно. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты межлабораторных испытаний

Наименование пробы	Приписанное значение, мг/дм ³	Результаты исследований содержания фосфатов в воде							
		Лаб.1		Лаб.2		Лаб.3		Лаб.4	
		мг/дм ³	Z-индекс	мг/дм ³	Z-индекс	мг/дм ³	Z-индекс	мг/дм ³	Z-индекс
Контрольная 1	0,40	0,40	0,00	0,34	-0,82	0,27	-1,73	0,40	0,00
Контрольная 2	2,00	2,14	0,49	1,93	-0,24	1,44	-1,94	1,98	-0,07
Речная вода	0,24	0,26	0,53	0,27	0,65	0,18	-1,16	1,80	32,91
Сбросной канал	10,86	11,35	0,4	11,02	0,13	4,60	-5,16	16,48	4,63
Методика исследований		[6]		[8]		[10]		[8]	

По результатам исследований, а именно по анализу показателя «Z-индекс» [12], был сделан вывод о некорректности выполнения требований методик анализа ($|Z| > 3$) сотрудниками Лаб.3 и Лаб.4. Причины ошибок установлены и устранены.

Выводы. Для предупреждения «цветения» воды, в том числе связанного с развитием токсичных видов водорослей, что может негативно отразиться на водоснабжении г. Одесса, целесообразно периодическое обследование всех водных путей до пункта водозабора для выявления источников, стимулирующих развитие водорослей, а также проведение круглогодичного мониторинга качества воды, поступающей на водозабор, включая гидробиологические показатели. Уменьшить содержание фосфатов в природных и сточных водах можно двумя основными способами: либо ограничить возможности их попадания (запретить использование фосфатов в моющих средствах, сократить применение фосфатных удобрений), либо дополнять технологии водоподготовки очисткой от фосфатов. Второй путь видится намного более затратным.

Для контроля содержания фосфатов наиболее универсальными являются методики [6] и [10], по которым можно определять не только орто-, но и полифосфаты.

Методика [6] более удобна для анализа питьевой воды, в которой содержание фосфатов относительно невелико. При относительно большем содержании ортофосфатов в пробе – для получения более воспроизводимых и достоверных результатов – можно воспользоваться методиками [8-10]. Методика [7] оптимальна для анализа сточных вод.

Список литературы

1. *Фосфор* в окружающей среде / Под ред. Э. Гриффита, А.Битона, Дж.Спенсера, Д.Митчелла. - М.: Мир, 1977. - 760 с.
2. *Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України, затверджені наказом Державного комітету будівництва, архітектури та житлової політики України від 19 лютого 2002 р. N 37.*
3. *Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної до споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10).*
4. *Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения (СанПиН 4630-88).*
5. *ДСТУ 4808:2007 Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання.*
6. *ГОСТ 18309-72 Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов.*
7. *КНД 211.1.4.043-95 Методика фотометричного визначення фосфатів у стічних водах.*
8. *МВВ 081/12-0005-01 Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинних ортофосфатів фотометричним методом.*
9. *РНД 09-05-2002 Методика виконання вимірювань масової концентрації ортофосфатів.*
10. *ДСТУ ISO 6878:2003 Якість води. Визначення фосфору. Спектрометричний метод із застосуванням молібдату амонію.*
11. *Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. – М.: Академкнига, 2007. – 487с.*
12. *Програми професійного тестування випробувальних лабораторій. Задачі, структура та принципи функціонування. Огляд міжнародних стандартів. - Тасіс, Київ, 1999. - 19 с.*

Вміст фосфатів в р. Дністер та стічних водах м. Одеса.

Поліщук А.А., Яловський Г.В., Мозолецька Т.М., Гольцов В.І.

Показана проблема зростання вмісту фосфатів в поверхневому джерелі водопостачання р. Дністер та стічних водах м. Одеса, а також наведені порівняльні характеристики основних методів їх аналізу.

Ключові слова: фосфати, поверхневі та стічні води, методи аналізу.

Contents of phosphates in the Dniester River and sewage of Odessa.

Polischuk A., Yalovskiy G., Mozolevska T., Goltsov V.

Shows the increase in phosphate content in the surface water source of the Dniester River and waste water, and provides comparative characteristics of modern methods of analysis.

Keywords: phosphate, surface water and wastewater, analysis techniques.