

УДК 006.015.8+628.1

ПРОБЛЕМИ НОРМУВАННЯ ЯКОСТІ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ, СТІЧНИХ ВОД, АПАРАТНЕ І МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ СИСТЕМИ ГІДРОМОНІТОРИНГУ

© Міхалева Марина, Столярчук Петро, 2008

Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна.

Розглядається сучасний стан нормування якості водних середовищ, проблеми і шляхи вдосконалення якісних і кількісних показників через нові методи і відповідне апаратне і метрологічне забезпечення.

Рассматривается современное состояние нормирования качества водных сред, проблемы и пути совершенствования качественных и количественных показателей с помощью новых методов и соответственного аппаратного и метрологического обеспечения.

In the article the modern state of setting of norms of quality of water environments, problems and ways of perfection of high-quality and quantitative indexes, through new methods and proper vehicle and metrology providing is considered

Актуальність теми. Вода є важливим природним ресурсом, без якого не може функціонувати жодна галузь економіки. Використання води все зростає. На потреби промисловості у розвинутих країнах іде 90% річкового стоку.

Спостерігається не тільки кількісне виснаження, але і якісна деградація водних ресурсів. Зі стоками забруднених річкових вод щорічно скидається близько 300000 т заліза, 6500000 т фосфору, 1000000 т нафти, 400000 т свинцю і до 500000 т ртуті. Внаслідок стрімкого розвитку сільського господарства (меліорація, хімізація, інтенсифікація тваринництва тощо) у гідросферу надходить велика кількість ксенобіотиків. З рідкою і твердими фазами у водойми виносяться до 12 % ДДТ. Відходи, пестициди, що зберігаються просто неба, є джерелами забруднення, змиваються осадами у поверхневій водойми або просочуються у ґрунтові води, тому що нераціонально і нефахово використовуються. Тому навіть у снігах Антарктиди накопичилося до 30.000 т цієї речовини (ДДТ).

Людство синтезувало понад 7 мільйонів. хімічних речовин, 70 тисяч з яких використовується у повсякденному житті. За даними ВОЗ (WHO) сучасна вода складається з 13 тисяч потенційно токсичних речовин і щороку додається ще від 500 до 1000 нових. Нормована ж тільки тисяча шкідливих речовин для водних об'єктів господарсько-побутового і культурно-побутового водокористування і близько 700 речовин для рибно-господарських водойм. Відомі методи аналізу можуть виявити ГДК лише 10% загальної кількості нормованих речовин. До того ж ці процеси

складні і довготривалі. Щоби визначити всі показники, необхідно мати відповідну технічну базу, науковий і технічний потенціал, кошти для придбання реактивів. Не кожна лабораторія може собі це дозволити. Вартість визначення високотоксичних речовин з малою концентрацією ГДК може становити сотні і тисячі доларів, причому такий аналіз необхідно виконувати в декількох пунктах і з певною періодичністю. Отже, стежити за якістю води з кожним роком все складніше.

Проблема впливу стічних вод на формування складу природних об'єктів стає життєво важливою. У ХХІ столітті більша половина населення планети як питну воду буде використовувати очищену стічну. Можна стверджувати, що підготовка і очищення води перетворилося із допоміжного процесу на самостійну капітало- і енергомістку галузь промисловості, і, як всіляка її галузь, потребує надійного і специфічного контролю.

Це проблема не тільки України, а і усіх країн світу, зокрема і розвинутих. Причини очевидні – темпи розвитку промисловості не відповідають темпам вдосконалення очисних споруд, хімізація сільського господарства, безконтрольне використання природних водних ресурсів без достовірного контролю і глибокої оцінки факторів, відсутність досконалого нормування.

Відчуття відповідальності за наслідки науково-технічного прогресу, що притаманні представникам науки і техніки, виражається у необхідності побудови системи моніторингу, що дає змогу вимірювати, оцінювати і прогнозувати інтенсивність факторів, що впливає на будь-який параметр гідросфери.

Реалізується система гідромоніторингу у декількох етапах. Основні з них: стандартизація показників якості води (розроблення нормативної документації); вдосконалення метрологічних засобів (розроблення методик контролю і забезпечення єдності вимірювань у фізичних величинах, що характеризують параметри якості природної, питної, стічної води); апаратна підтримка моніторингу (розроблення стандартизованих, надійних, довготривалих контрольно-вимірювальних пристроїв з достатньо високою швидкістю, що може співдіяти з сучасними інформаційними системами).

Основна мета статті: дослідити, проаналізувати і знайти шляхи вирішення проблем сучасної аналітичної хімії стічних вод, проблем нормування і вдосконалення системи гідромоніторингу.

Чинна сьогодні в Україні, як і в інших країнах система контролю хімічних і мікробіологічних показників, що нормуються, основана на диференційному визначенні їхньої концентрації і порівнянні їх з нормованими значеннями [1–3].

Крім загального фізико-хімічного контролю, що спрямований на визначення твердості води, сухого залишку, а також таких найпоширеніших у воді компонентів, як алюміній, арсен, нітрати, нітрити, поліакриламід, свинець, фтор, залізо, марганець, мідь, поліфосфатисульфати, хлориди, цинк, також наявна низка спеціальних операцій контролю – вірусологічний, паразитологічний, токсикологічний (зокрема визначення вмісту речовин, що мають канцерогенну і мутагенну дію при занадто низьких концентраціях – пестицидів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, легких галогенорганічних сполук, ртуті, сурми, ціанідів тощо), радіологічний контроль (визначення сумарної об'ємної активності альфа- і бета-частинок і, за необхідності, радіонуклідного складу забруднень). Отже, необхідно розробити методики атестації за великою кількістю показників.

Досвід розвинутих країн підказує, що один з оптимальних виходів – використання таких узагальнених показників, як біохімічне і хімічне використання кисню (має певні недоліки, що розглянуто нижче), вміст загального або розчинного органічного вуглецю, вміст органічних галогенів [3]. Впровадження узагальнених показників дало б змогу знизити кількість визначуваних методами аналітичної хімії структурних компонентів, і в деяких випадках обмежитися визначенням слідів важких металів такими апаратними

методами, як атомно-адсорбційна або атомно-емісійна спектроскопія.

Стічні води виробництв, побутові (що нині на рівні промислових), сільськогосподарські, крім основних, вміщують і побічні речовини. Наприклад товарний циклогексан вміщує до 70 домішок, які і надходять до стічних вод. Перелік контрольованих речовин становить приблизно від 15 до 50 компонентів, а очищені стічні води нараховують вже сотні за рахунок продуктів, що виникли під час водопідготовки і водоочищення. Це можуть бути продукти життєдіяльності активного мулу і галогеновмісні органічні сполуки (при хлоруванні утворюються не менше ніж 60 нових речовин, канцерогенність і мутагенність яких вже доведена). Отже, можливі отруєння не від основної речовини, яка порівняно небезпечна, а від побічних речовин незараження і очищення.

При нормуванні якості очищеної води концентрація будь-якого компонента пов'язана з його ГДК або з його концентрацією у водному об'єкті до скиду (фонова). Якщо враховується фон, то, вочевидь, необхідне підвищення чутливості методик аналізу.

Якість очищеної води на засадах інформації про вміст деяких речовин отримати практично неможливо через багатоваріантність оцінки, що пов'язана з багатоцільовим напрямком (господарсько-питна, побутова тощо).

Обмеженість системи ГДК. Система ГДК – єдина критеріальна система в нашій країні (також країн СНГ), на яку змушені орієнтуватися аналітики і контролюючі організації, і для оцінки якості стічних вод може використовуватися не завжди. Насамперед, система ГДК має за мету запобігання антропогенному впливу біоценозів, що не характеризує всі випадки водокористування. Норми ГДК повинні стосуватися речовин, що містяться у воді, а не які скидаються стоком (у стічній воді). ГДК розробляють дотепер медики-гігієністи і спеціалісти-рибники, і така практика призводить до деяких недоліків і отримання недостовірної інформації.

При розробленні ГДК необхідно враховувати, що хлорангідриди кислот, алкоголяти, феноляти, солі амінів гідролізують у воді (вступають в реакцію). Наприклад, всі нітрили і ціангідрини гідролізують до відповідних кислот. У воді не можуть існувати так само гідропероксид ізопропілбензолу, три- і пентахлориди фосфору.

У чинних нормативних документах є ГДК для сумішей (“газ”, “нафта багатосерниста”, “бензин”, “газ

технічний”), а ГДК можуть бути тільки за окремими речовинами. Можна запропонувати ввести в документ загальне ГДК на “вуглеводні”, або класифікувати, наприклад, за температурою кипіння.

Розглянемо такі речовини, як “адипат натрію”, “адипат калію”, “хлорат натрію”, перхлорат амонію”, гексанітрокобальтат калію”, які у воді розкладаються на іони – дисоціюють. Величини ж ГДК вищезгаданих речовин у нормативних документах наявні. Отже, величини ГДК для дисоціювальних солей у воді не можуть бути подані.

Немає уточнень про “ціаніди” – ідеться про іон чи про комплексну сполуку.

Для сучасного рівня методичного забезпечення аналізу стічних вод приблизно 2700 регламентованих показників, а кількість атестованих методик визначена не більше ніж для 300 показників.

Не завжди методики метрологічно досліджені, тому їх використання для розв’язання конкретної задачі проблематичне. Так, методика визначення ХПК_{Cr} (“хімічне використання кисню, що оцінюється за відновленням $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ у Cr^{3+} ”) дає кількісні результати при рівні забрудненості 270 мг $\text{O}/\text{дм}^3$ і більше, БПК (біохімічне використання кисню) – з рівня 175 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$, і в той самий час ці дві методики рекомендовані для менш забруднених вод.

Можна зробити висновок, що основні проблеми аналізу стічних вод пов’язані з метрологічним і методичним забезпеченням.

Є ще одна важлива проблема, що потребує вирішення – це нечіткість постановки задачі аналізу. Це означає необхідність довести до нормативних документів науково обґрунтовані критерії якості вод, припустимі до певних видів водокористування (промислового, сільськогосподарського, рибогосподарського, побутового), тобто необхідні **критеріальні системи якості вод**.

Критерій якості вод – це ознака або сума ознак, на підставі яких виробляється оцінка або класифікація вод. З погляду водокористування таким критерієм може бути обмеження водокористування, що залежить від природи і вмісту забруднювальних речовин (поллютантів). Забруднювальними речовинами у цьому разі вважатимуться всі водні компоненти як природного, так і антропогенного характеру, якщо вміст речовин перевищує рівень ГДК. Тому що не може бути єдиного граничного критерію наявності того чи іншого компонента для різних видів водокористування.

Багатоваріантність об’єкта аналізу і багатоваріантність критерію оцінки якості вод нарівні з жорсткими вимогами до чутливості визначення майже кожного показника, несумісність оцінок за окремими показниками, зведення цих оцінок тільки до констатації факту – задоволення або ні вода нормативні вимоги – всі ці фактори ускладнюють отримання надійної і достатньої інформації для прийняття відповідального рішення. Чинних ГДК явно недостатньо для повноти контролю за скидом поллютантів, особливо органічних, у більшості яких є гомологи і ізомери.

Вихід – розроблення системи оцінки якості вод, основою якої повинні бути **узагальнені показники якості (інтегральні)**.

Узагальнені показники якості вод – це вимірювальна кількісна характеристика властивостей води, які важливі для оцінки її якості і зумовлені загальним впливом компонентів води. Такими можуть бути кількість органічних речовин, неорганічних, окиснюваність, швидкість поглинання кисню при певному окиснювально-відновлюваному потенціалі, біоефекти тощо. Повну характеристику якості води може дати система на основі декількох різних за природою показників. В таку систему може входити окиснюваність, вміст розчинного органічного вуглецю, твердість води, загальний вміст азоту, буферна ємність (кислотність і лужність), окиснювально-відновлювальний потенціал Ph, декілька біотестів інші.

Розроблення системи узагальнених показників дає можливість розв’язання певних задач: виявлення показників, важливих для певного виду водокористування, створення методик їхнього визначення. Бажано, щоб узагальнений показник відповідав оцінці якості води, тобто мав би смисловий зміст. Іноді можна було би використовувати вторинні показники, які корелюють з основними узагальненими показниками, наприклад, поглинання УФ-областів спектра, який корелює з величинами ХПК_{Cr} і $\text{C}_{\text{орг}}$ (вміст органічного вуглецю).

Узагальнений показник “вміст ефірозабираючих речовин” не має сенсу тому, що в діетиловому спирті розчиняються і ним же забираються всі сполуки. Інший приклад пов’язаний з окиснюваністю, що є важливим показником, який показує ступінь можливого забирання розчиненого кисню з води водою розчиненими компонентами в стоці. Забирати кисень можуть будь-які відновники, а не тільки органічні

сполуки. Тому визначення поняття окиснюваності ХПК як кількості кисню (або окиснювальника в перерахунку на кисень), що необхідна для повного окиснення органічних речовин в пробі, хибно передає сенс показника і призводить до помилкової інтерпретації аналізу.

Це означає, що при характеристиці якості води необхідно зазначати – про яку окиснюваність йдеться. Взагалі БПК характеризує два самостійні показники, які не пов'язані між собою: можливість розвитку колоній бактерій активного мулу і можливість їх окиснюватися цією колонією. Як спосіб оцінки стічних вод цей метод був введений 150 років тому, коли води були виключно побутовими і не містили важкоокиснюваних і сильнотоксичних речовин.

Можна запропонувати замінити БПК на два самостійні тести – біотест на виживання біофлори і визначення окиснюваності в системі з окиснювально-відновлювальним потенціалом, що близький до потенціалу системи.

При розгляданні можливої ролі біотестування (вони введені в стандарти багатьох країн) можна зробити висновок, що визначення тільки гострої токсичності не може дати повної картини. Необхідно враховувати і мутагенний вплив (можливість віддалених ефектів).

Висновок. Оптимально організований аналіз води складається з визначення індивідуальних речовин, що впливають на якість води, груп речовин з подібною природою з однаковими обмежувальними ознаками, наприклад, ГДК (окремі нафтопродукти, ПАР тощо) і узагальнених показників якості вод. Отримана інформація може підсумовуватися у так звану “формулу якості води”, в яку кожний показник буде входити зі своєю питомою вагою, що залежить від важливості цього показника для такого виду водокористування.

Разом з створенням критеріальних систем оцінки якості вод і системи узагальнених показників актуальною задачею залишається розроблення методик визначення окремих компонентів і груп речовин, що містяться у воді. Розв'язання цієї задачі лежить на шляху максимальної інструменталізації, автоматизації і спрощення аналітичних робіт при створенні надійної бази метрологічного забезпечення, конкретно стандартних зразків і речовин. Інструменталізація, що пов'язана з використанням фізичних і фізико-хімічних методів дає змогу збільшити дієздатність лабораторій, підвищити інформативність аналітичних робіт,

досягнути необхідних метрологічних характеристик методик. Дають можливість розв'язувати більшість задач із визначення металів методи атомно-адсорбційної та атомно-емісійної спектроскопії з використанням сучасних органічних реагентів.

Трудомісткість аналізу вод істотно знижується при груповому визначенні речовин, що мають близькі за характером обмеженості (наприклад, нафтопродукти, ПАР). Отже, на часі задача створення таких методик.

Можливості оптимізації аналізу органічної фракції вод в останні роки істотно збільшилися завдяки використанню хроматомаспектроскопії. Про це свідчить поділ на групи речовин-поллютантів у списках Агентства по охороні довкілля США: “метали, ціаніди, феноли”, “діоксани”, “ГХ/МС (хромато-маспектрометрична) фракція – леткі сполуки”, “ГХ/МС фракція – кислотні речовини”, “ГХ/МС фракція – основні і нейтральні речовини”, “ГХ/МС фракція – пестициди і поліхлордифеніли”. Складність проблеми розроблення і впровадження ефективних метрологічно атестованих методик контролю якості води зумовлена складністю інструментального дослідження індивідуальних складових у багатокомпонентному біологічно активному середовищі, особливо в стічних водах, значною відмінністю умов експерименту на природі і в лабораторних умовах, необхідністю порівняння результатів структурних і функціональних показників якості питної води. Для мікробіологічного моніторингу необхідні експрес-методи досліджень.

Дуже важливими є експрес-методи аналізу вод. Використання експрес-методів веде до здешевлення і спрощення аналізу великої кількості поллютантів.

За бактеріологічними, наприклад, показниками вимірювання здійснюється стандартизованими “лабораторними” методами (підрахунок кількості мікроорганізмів, вирощених у живильних розчинах), результати який довготривалі і трудомісткі (24–48 годин), їх не можна реалізувати в системах автоматизованого контролю і важко використовувати у польових умовах. А біотестування здійснюється на апаратурі у вигляді експериментального зразка, атестацію яких виконує теоретично-експериментальними методиками сам виробник, а іноді і за допомогою математичного моделювання (у такому разі про метрологічну атестацію говорити неможливо).

Розвиток сенсорних систем належить до нових практичних досягнень, які спроможні кардинально змінити організацію виробництва діагностичних сис-

тем, тестування біологічно- і хімічно-активних речовин, аналіз і контроль у системах охорони та довкілля.

Найважливішими з характеристик ознак сенсорних пристроїв є їхня висока чутливість та селективність, простота у використанні та швидкість аналізу, а також широкий діапазон речовин, що можуть бути детектовані. Це визначає можливість і необхідність їхнього застосування практично у всіх галузях людської діяльності, включаючи медицину, фармацевтичне, харчове, біотехнологічне та хімічне виробництво, сільське господарство, охорону навколишнього середовища.

Сенсор – це первинний пристрій, що реагує на певні властивості навколишнього середовища і дає змогу реєструвати цей відгук у вигляді відповідного електричного (оптичного тощо) сигналу.

Хімічні сенсори – це інструментарії, що подають пряму (тобто без фіксованого відбору проби і підготовки) інформацію про хімічний склад довкілля, як правило, у безперервному режимі і з малим часом відгуку.

Із сучасних інструментальних засобів відомі: лазерна фотоакустична спектроскопія, мікромаспектрометри біологічних молекул і біооб'єктів, рилеєвська спектроскопія біологічних об'єктів, біосенсори, пристрої контролю діелектричної проникності, оптичні, калориметричні, вимірювання фазового зсуву.

Багато питань апаратного забезпечення гідромоніторингу можуть бути вирішені за допомогою сенсорів – чутливих елементів експрес-аналізу, які можна встановлювати безпосередньо у місцях забруднення, а показники зчитувати дистанційно в автоматичному режимі роботи апаратури [7–12].

Необхідність підвищення вимог до метрологічних характеристик методик аналізу води пояснюється і обмеженістю одного нормованого показника концентрації, а не інтервалу. А вартість очищення стічних вод зростає приблизно у 6 разів при збільшенні глибини за БПК з 85 до 95%. Отже, необхідно достовірно оцінювати кожні 1–2% домішок (пов'язано з розмірами штрафних санкцій) [13].

Отже, алгоритм досліджень складу вод повинен складатися із: знаходження наявних у воді компонентів і

груп речовин, оцінки узагальнених показників якості вод, розшифрування і кількісного визначення знайдених компонентів. Наведений аналіз повинен забезпечити збіг розрахованих за даними кількісного аналізу і знайдених експериментально значень узагальнених показників.

1. *Compendium of Analytical Nomenclature (Definitive Rules 1997)*. 3rd ed., IUPAC, Blackwell Science, 1998. 8.1–8.51 (*Electrochemical Analysis*).
2. *Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. проф. Л.К. Исаева*. – СПб.: Эколого-аналитический информационный центр “Союз”, 1998. – 896 с.
3. Мерц В. *Современные обобщенные показатели при мониторинге природных и сточных вод // Журнал аналитической химии* – Т.40. – № 6. – С.556–557.
4. Подлеская А.И. *О взаимодействии металлов между собой и водой в биологических системах // Экологическая безопасность городов*. – СПб., 1993. – С.216–217.
5. Полми Э.А. *О реальности влияния гелиогеофизических и геохимических факторов на структурные особенности жидкой воды // Биофизика*. – 1991. – Т. 36. – № 4. – С.565–568.
6. Кондратьев В.А. *Роль микроэлементов в формировании качества питьевой воды*. – Гигиена населенных мест. – К., 1984. – Вып.23. – С.68–71.
7. Калинин А.И., Оникиенко С.Б., Новосадов А.М., Донченко В.К. *Технология получения питьевой воды высокого качества на основе моделирования природных процессов самоочищения // В кн. Материалы Международного конгресса “Вода, экология и технология”*. – М., 6–9 сентября 1994. – Т.2. – С.402–405.
8. Власов Ю.Г. *Твердотельные сенсоры для анализа жидких сред // Российский химический журнал*. – 1994. – Т. 38. – № 1. – С.32–36.
9. *В мире науки // 1991*. – № 10. – С.42–49.
10. Корнеева Г.А. и др. // *Известия РАН. Сер. Биологическая*. – 1993. – № 2. – С. 280.
11. Патент N2109274 РФ. 1994.
12. Гвоздев В.И. и др. *Устройство для измерения диэлектрических параметров среды*.
13. Дедков Ю.М., Елизарова О.В., Кельина С.Ю. // *Журнал аналитической химии*. – 2000. Т.55. – №6. – С. 863–868.
14. Дедков Ю.М. *Российский химический журнал*. – 2002. – Т. XLVI. – №4. – С. 11–17.