

## ДИНАМИКА ПОСТУПЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА В УКРАИНСКИЕ ПРИБРЕЖНЫЕ ВОДЫ ЧЕРНОГО МОРЯ И КОМПЛЕКС ВОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ

В. С. Кресин, Е. В. Еременко, М. А. Захарченко, А. И. Юрченко –

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем, г. Харьков

Проведено аналіз надходження сполук фосфору до прибережних вод Чорного моря зі стоком головних річок України в термін з 1996 по 2006 рр. Показано, що за період з 2001 по 2006 рр. спостерігалась тенденція збільшення їх надходження. Складено баланс потоків загального фосфору до прибережних вод української частини Чорного моря. Запропоновано комплекс водоохоронних заходів щодо зменшення вмісту сполук фосфору у зворотних водах.

The analysis of arrival of phosphorus compounds into coastal waters of the Black sea with the main Ukrainian rivers run-off during 1996–2006 years is realized. It is shown that since 2001 on 2006 year the tendency of increasing of their arrival is observed. The balance of total phosphorus streams into coastal waters of the Ukrainian part of the Black sea is worked out. The complex of water protection measures mission-oriented on decrease of a contents of phosphorus compounds in waste waters is proposed.

Значительный рост поступления “биогенных веществ” – азота и фосфора – в прибрежные воды, который наблюдается в последние годы, приводит к эвтрофированию морских вод и возникновению явления гипоксии (дефицит кислорода в воде) в широких масштабах. Следует отметить особую роль соединений фосфора. С одной стороны, фосфор играет ведущую роль в процессе фотосинтеза и является материалом, необходимым для построения клеток фитопланктона, но, с другой стороны, избыток соединений фосфора ведет к развитию процессов эвтрофирования в водоемах. Для морских вод фосфор является “лимитирующим” веществом в процессе развития эвтрофирования. Чрезмерное поступление соединений фосфора в морские воды приводит к деградации прибрежных биоценозов и сказывается самым негативным образом на рыболовстве.

Целью статьи является анализ динамики поступления фосфорсодержащих веществ в прибрежные воды украинской части Черного моря и разработка комплекса мероприятий по снижению поступления фосфорсодержащих веществ в морские воды.

Под прибрежными (территориальными) морскими водами понимаются морские воды шириной 12 морских миль, которые отсчитываются от линий наибольшего отлива [1]. Площадь украинских прибрежных вод в Черном море составляет 19649 км<sup>2</sup> [2], при средней их глубине 20 м общий объем территориальных вод – 393 км<sup>3</sup>.

В морской воде соединения фосфора представлены в 4-х видах: фосфор взвешенный – органический и неорганический, фосфор растворенный – органический и неорганический. В воде Черного моря фосфор находится преимущественно в виде анионов  $HPO_4^-$  и  $H_2PO_4^-$  [3].

Основными источниками поступления соединений фосфора в прибрежные морские воды являются: речной сток, атмосферные осадки, точечные источники (сточные воды предприятий), дренажные воды оросительных систем, диффузионные источники (сельское хозяйство, разрушение берега), поверхностный сток с застроенных территорий, донные отложения, поступления соединений фосфора с глубинными водами.

Одним из главных источников поступления фосфорсодержащих веществ в прибрежные воды является сток рек. Сведения о поступлении общего фосфора со стоком главных рек Украины в прибрежные воды Черного моря за период 50-х – 90-х годов прошлого столетия, по данным [2, 3], и с 1996 по 2006 г. (с использованием данных Центральной геофизической лаборатории (ЦГЛ) г. Киева) представлены в табл. 1.

Поступление общего фосфора в прибрежные воды с использованием данных ЦГЛ рассчитывалось по формуле:

$$M = \bar{C} \cdot Q,$$

где  $\bar{C}$  – средняя концентрация общего фосфора в устьевом створе;  $Q$  – годовой расход воды в устьевом створе.

Сравнительный анализ представленных данных свидетельствует о том, что с 1996 по 2006 г. по сравнению с периодом 90-х годов наметилась тенденция к росту поступления общего фосфора со стоком главных рек Украины. В то же время поступление общего фосфора со стоком р. Дунай снизилось по сравнению с 90-ми годами. Если вклад р. Дунай в поступление общего фосфора со стоком рек Украины в 50–90 годы составлял около 88 % от общего поступления, то за период с 1996 по 2006 г.

его доля в поступлении общего фосфора уменьшилась до уровня 71,7 %. При этом существенно увеличилось поступление общего фосфора со стоком р. Днепр. Это, может быть, связано с увеличением составляющей фосфора за счет использования новых моющих и чистящих средств (с повышенным содержанием фосфора) промышленностью и населением, а также с ухудшением степени очистки бытовых сточных вод от фосфатов на очистных сооружениях коммунального хозяйства и несанкционированными сбросами неочищенных сточных вод в бассейне р. Днепр.

Динамика поступления общего фосфора со стоком главных рек Украины представлена на рис. 1–2.

Как следует из представленных данных, за период с 1996 по 2000 г. имела место тенденция снижения поступления общего фосфора в прибрежные воды Украины со стоком главных рек (Дунай, Днестр, Южный Буг). За период с 2001 по 2006 г. наблюдалась тенденция роста поступления общего фосфора в морские воды. Такой характер изменения поступления общего фосфора в морскую среду можно объяснить начавшимся в

Украине с 2000 г. подъемом промышленного производства, увеличившим антропогенную нагрузку на водные объекты.

Поступление соединений фосфора со сточными водами точечных источников (промышленные предприятия, очистные сооружения предприятий коммунально-бытового хозяйства), дренажными водами оросительных систем оказывает существенное влияние на качество морских вод в районе сбросов сточных вод. По данным отчетности по форме 2ТП-водхоз наблюдается увеличение поступления фосфора фосфатного с возвратными водами в Черное море с территории Украины. Если в 1995 г. в Черное море сбрасывалось 55,2 т фосфора минерального, то в 2005 г. – 382,1 т [4, 5]. Это повышение возможно вызвано увеличением поступления фосфорсодержащих веществ на очистные сооружения и снижением уровня очистки.

Существенным источником поступления соединений фосфора в прибрежные воды являются атмосферные осадки, включая атмосферную пыль. Следует отметить недостаточность и противоречивость данных о поступлении фосфатов в Черное море из атмосферы. В работах [6, 7] потоки фосфатов

Таблица 1

Поступление общего фосфора в прибрежные воды Черного моря со стоком главных рек Украины (Дунай, Днепр, Днестр, Южный Буг), тыс. т/год

	Периоды			
	50-е гг. [3]	1981–1985 гг. [3]	90-е гг. [2]	1996–2006 гг. УкрНИИЭП
Всего	19,5	49,5	41,4	45,3
Вклад р. Дунай	17,2/88,2%	43,7/88,4%	36,0/87%	32,5/71,7%
Вклад р. Днепр	1,7/8,7%	4,1/8,3%	4,0/9,7%	11,4/25,2%
Вклад р. Днестр	0,43/2,2%	1,23/2,5%	0,99/2,4%	0,84/1,9%
Вклад р. Южный Буг	0,19/0,97%	0,46/0,93%	0,99/1,0%	0,55/1,2%

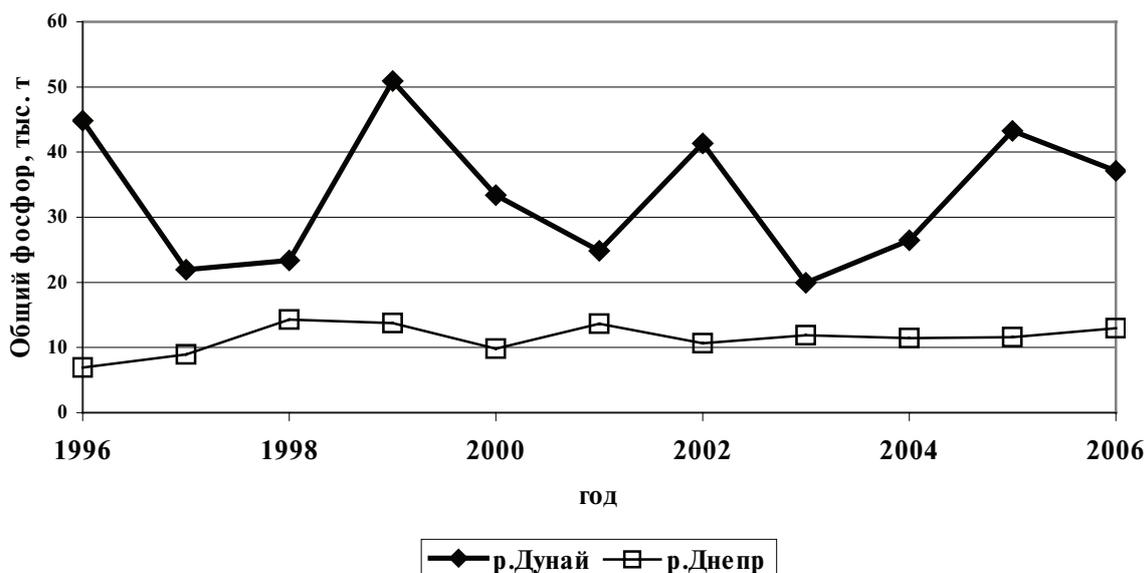


Рис. 1. Динамика поступления общего фосфора со стоком рек Дунай и Днепр в прибрежные воды Украины

в Черное море оценивались величиной 67,4 тыс. т/год (атмосферные осадки и атмосферная пыль). По данным [3] за тот же период поступление фосфатов в Черное море с атмосферными осадками оценивалось величиной 436 т/год. Среднее значение поступления фосфатов с атмосферными осадками с учетом данных [3, 6–7] составляет 33,9 тыс. т/год. Используя значение площади территориальных вод Украины, можно оценить, что в прибрежные воды Украины с атмосферными осадками ежегодно поступает 1,56 тыс. т фосфора.

Данные различных литературных источников о поступлении фосфора в Черное море с материалами абразии существенно отличаются. Так, в работе [7] поступление фосфатов за счет процессов абразии берегов северо-западной части Черного

моря оценивалось величиной 5,01 тыс. т/год, а в работе [3] аналогичное поступление фосфора оценивалось как 42 т/год.

Одним из главных источников поступления соединений фосфора в прибрежные морские воды является его приток из глубинных вод моря. По оценкам [7] приток фосфорных соединений с морскими водами из глубинной зоны в северо-западную часть Черного моря составляет 96 тыс. т/год.

Если предположить, что приток соединений фосфора из глубинных вод в прибрежные воды пропорционален объему прибрежных вод, то его поступление можно оценить величиной 16,2 тыс. т/год. Оценочные современные потоки общего фосфора в украинские прибрежные воды Черного моря представлены в табл. 2.

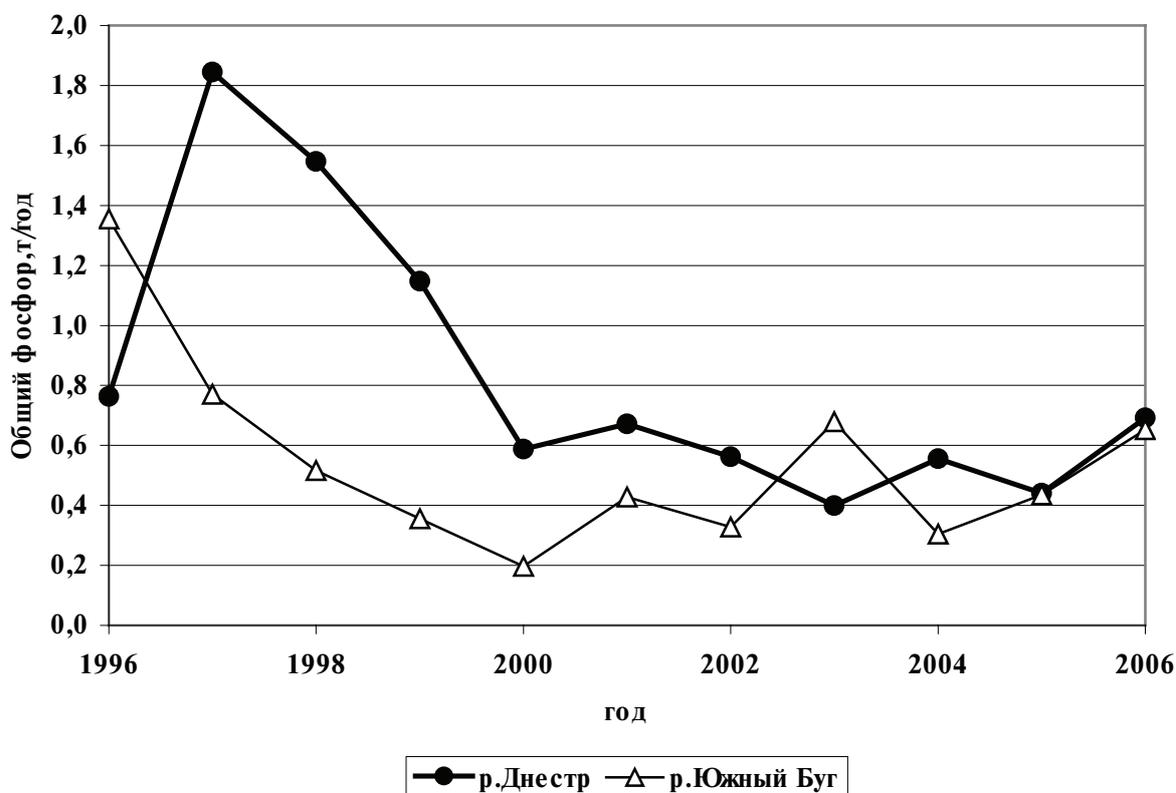


Рис. 2. Динамика поступления общего фосфора со стоком рек Южный Буг и Днестр в прибрежные воды Украины

Таблица 2

Современные потоки общего фосфора в украинские прибрежные воды Черного моря

Источник поступления общего фосфора	Приток фосфорных соединений		Потери фосфорных соединений		
	тыс.т/год	%		тыс.т/год	%
Реки	45,3	70,45	Сток в глубинные зоны	48,4	77,1
Сточные воды	1,3	2,02			
Разрушение берега [3]	0,04	0,06	В осадки	14,4	22,9
Атмосферные осадки	1,56	2,43			
Приток глубинных вод	16,1	25,04	Всего	62,8	100
Всего	64,3	100			

Приток фосфорных соединений с водами малых рек Крыма, Одесской и Николаевской областей и р. Ингул в табл. 2 не учитывался ввиду его незначительного вклада (0,086 тыс. т/год) по сравнению с притоком фосфорных соединений со стоком главных рек Украины. (По данным [8–10] среднесуточный расход малых рек Крыма, впадающих в Черное море, а также малых рек Одесской, Николаевской области и р. Ингул составляет 0,57 км<sup>3</sup>/год при средней концентрации фосфатов 0,15 мг/дм<sup>3</sup>).

Потери фосфорных соединений складываются из оттока фосфора с водами в глубинные зоны моря и осадения в осадок. Если принять соотношение между оттоком фосфорных соединений в глубинные зоны моря и в осадок 3,36 : 1 (соответствует данным потерь фосфора в северо-западной части Черного моря [7]), то отток фосфорных соединений в глубинные зоны моря может быть оценен как 48,4 тыс. т/год, а в осадки – 14,4 тыс. т/год (см. табл. 2).

Данные табл. 2 показывают, что основной вклад в приток соединений общего фосфора в украинские прибрежные воды Черного моря вносит сток рек – 70,5 %. На втором месте по величине вклада отмечен приток фосфора с глубинными водами – 25,1 %. Вклад общего фосфора со сточными водами, поступающими непосредственно в украинские прибрежные воды, составляет около 2,0 % от общего количества фосфорных соединений.

Для уменьшения поступления соединений фосфора с возвратными водами в поверхностные и морские воды предлагается существенно ужесточить значение предельно допустимой концентрации по фосфатам для водоемов рыбохозяйственного водопользования – до уровня 0,17 мг/дм<sup>3</sup>, и дополнительно ввести контроль за концентрацией общего фосфора в возвратных водах. Кроме того, следует ограничить использование стиральных порошков с высоким содержанием фосфатов (Ariel, Tide super plus). Необходимо также провести комплекс мероприятий по снижению концентрации фосфатов в возвратных водах, охватывающий основные антропогенные источники поступления фосфора в водные объекты, а именно:

1. Сточные воды очистных сооружений городов и населенных пунктов.
2. Неочищенные сточные воды небольших населенных пунктов, животноводческих комплексов и дренажные воды оросительных систем.
3. Поверхностный сток с сельхозугодий и территории городов.

Для доочистки коммунально-бытовых сточных вод, которые прошли стадию очистки на очистных сооружениях, предлагается использовать метод “повышенного биологического удаления фосфора” (“Enhanced Biological Phosphate Removal”, EBPR), который в последние годы широко используется в странах ЕС, США, России [11].

Процесс идет в три стадии. В анаэробных условиях происходит потребление части ХПК в форме ЛЖК (легких жирных кислот) с их накоплением в виде резервного питательного субстрата (РНА). Энергия, необходимая для этого процесса, обеспечивается за счет полифосфатов с удалением фосфора в раствор. В аноксических (бескислородных) условиях нитратный азот используется в качестве акцептора электронов при окислении и переходит в форму N<sub>2</sub> с удалением в атмосферу. При этом окисляются как органические вещества, которые находятся в сточных водах, так и резервный питательный субстрат. В ходе окисления РНА значительная часть энергии расходуется на накопление в биомассе полифосфатов с удалением фосфора. В аэробной стадии удаление ХПК и фосфора происходит по аналогичному механизму с использованием кислорода для окисления. Аммонийный азот при этом переходит в нитратную форму в ходе нитрификации (окисления микроорганизмами-нитрификаторами).

Этот процесс используется на очистных сооружениях с производительностью от 10 до 500 000 м<sup>3</sup>/сут. Технологически процесс может быть реализован в аэротенках обычной коридорной конструкции с выделением соответствующих зон, в аэротенках специальной конструкции (карусельная конфигурация), в реакторах контакт-процесса, в том числе с использованием загрузки. Качество очистки от соединений фосфора с использованием метода EBPR составляет на выходе 0,2 мг/дм<sup>3</sup> фосфора фосфатного (P-PO<sub>4</sub>), а эффективность очистки – не менее 90 % [11]. В первую очередь метод EBPR целесообразно использовать на крупных коммунально-бытовых очистных сооружениях таких городов как Одесса, Севастополь, Ялта, Евпатория, Керчь.

Для очистки от соединений фосфора, содержащихся в поверхностном стоке с территории крупных населенных пунктов, предлагается проведение мероприятий по перехвату наиболее загрязненной части поверхностного стока и отведению его на городские очистные сооружения.

Для очистки сточных вод небольших населенных пунктов и животноводческих ферм от загрязняющих веществ, в том числе и от соединений фосфора, предлагается использовать биоинженерные сооружения (БИС). УкрНИИЭП имеет богатый опыт по обоснованию и внедрению таких сооружений [12]. БИС представляют собой бассейны произвольной формы, в основании или бортах которых размещена фильтрующая среда (песок, щебень), в которую высажены высшие водные растения (ВВР) – осока, камыш, рогоз, тростник. Как правило, эти сооружения представляют собой каскад их 2–3-х БИС с использованием дренажа различного типа. Очищение сточных вод БИС осуществляется в корневом слое высших водных растений за счет значительного количества микроорганизмов, которые перерабатывают загрязняющие вещества.

Для БИС эффект очистки от органических соединений (по БПК<sub>5</sub> и ХПК) составляет 95–98 %, от взвешенных веществ – до 98 %, от общего азота – 70–80 %, от фосфатов – 80 %. Объем сточных вод, который целесообразно очищать на БИС, составляет от 1,0 до 3000 м<sup>3</sup>/сут. Преимуществами БИС по сравнению с другими очистными сооружениями являются отсутствие расходов на электроэнергию, химические реагенты, отсутствие сложных приборов и механизмов.

Кроме того, на основе БИС разработана технология “Экофитопоток”, которая позволяет с минимальными затратами создать систему очистки, используя природные условия объекта. Применяется она в условиях, когда сточные воды поступают в водный объект, подступы к которому блокируются зарослями высших водных растений. Инженерные решения в этом случае включают устройство дамб, фильтрующих траншей, простых приспособлений для регулирования водного потока. При помощи этой системы можно не только очищать сточные воды. Она применяется для перехвата поверхностного или ливневого стока с территории населенных пунктов, объектов производства, автодорог, для защиты рек и других водных объектов от загрязнения.

Для защиты водных объектов от загрязнения соединениями фосфора при сельскохозяйственной деятельности предлагается комплекс организационно-хозяйственных, агротехнических и специальных мероприятий.

*Организационно-хозяйственные мероприятия:* установление оптимального соотношения сельскохозяйственных угодий, рациональное использование и защита от эрозии пахотных земель путем введения полевого севооборота; повышение продуктивности, рациональное использование и охрана от эрозии природных кормовых угодий путем введения сенокосных оборотов, посева многолетних трав и др.; организация лесных полос; регулирование стока талых и ливневых вод.

*Агротехнические мероприятия:* внедрение почвозащитных севооборотов; использование научно обоснованной системы удобрения почвы.

Мероприятия в области животноводства заключаются в выполнении следующих основных правил: недопущение зарастания прибрежных полос сорной растительностью; возвращение к природному состоянию лугов в низинах малых рек, прекращение их распашки; ликвидация накопителей сточных вод, навозохранилищ в прибрежных и водоохраных зонах; отведение поверхностного стока путем планирования территорий; предотвращение переполнения полигонов навозохранилищ стоками и их перелива через гребень дамб путем их наращивания и уплотнения.

*Гидротехнические и гидромелиоративные мероприятия:* создание противоэрозийных гидро-

технических сооружений на водозаборной площади, а также в вершинах и по дну яров; создание прудов-накопителей дренажного стока; строительство биоинженерных сооружений, биологических прудов, использование биоплато, использование дренажно-сбросных вод для повторного орошения.

*Лесомелиоративные мероприятия:* создание полезащитных лесных полос, водозащитные регулирующие лесонасаждения на овражных системах, орошаемых землях, по берегам рек и каналов, около водоемов, прудов, на осушаемых землях и пастбищах; сохранение и восстановление зарослей камыша, рогоза, осоки и других растений по берегам рек и озер, около водозаборных сооружений в виде фильтрационных полос, а также создание таких полос на пути сброса сточных и дренажных вод.

Для уменьшения поступления соединений фосфора с водами рек в их устьевых участках предлагается интенсификация природных процессов очищения в дельтовых фитоценозах высшей водной растительностью с использованием приемов регулирования загрязненных потоков. Эти приемы должны быть направлены на увеличение времени контакта речных потоков с природными биоценозами. Управление водным потоком обеспечивается путем создания искусственных дамб, дренажа, систем регулирования, расчистки и незначительной трансформации части русла. При этом водный поток направляется на доочистку в подготовленные заросли камыша. Очищенная в изолированных участках вода поступает в дельту реки, что способствует улучшению ее водного режима.

Предлагаемый комплекс мероприятий по снижению поступления соединений фосфора в прибрежные воды Черного моря целесообразно использовать при выполнении второго этапа общегосударственной программы “Охрана и восстановление окружающей среды Азовского и Черного морей” [13].

## ВЫВОДЫ

1. Проведенный анализ динамики среднегодового поступления соединений фосфора в прибрежные воды Черного моря со стоком главных рек Украины показал увеличение его поступления за последние пять лет. При этом существенно возросло поступление соединений общего фосфора с водами р. Днепр.
2. Наибольший вклад в приток соединений общего фосфора в украинские прибрежные воды Черного моря вносит сток рек (до 71 %). Вторым по величине вклада в приток соединений фосфора является вторичный источник загрязнения – глубоководные воды (до 25 %).
3. Предложен комплекс мероприятий, направленный на снижение поступления соединений

фосфора в прибрежные воды, охватывающий основные антропогенные источники поступления соединений фосфора. Предлагаемые мероприятия по снижению поступления соединений общего фосфора в прибрежные воды Черного моря целесообразно реализовать при проведении второго этапа общегосударственной программы "Охрана и восстановление окружающей среды Азовского и Черного морей".

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Правила охорони внутрішніх морських вод і територіального моря України від забруднення та засмічення / Постанова Кабінету Міністрів України № 431 від 29.03. 2002 р.
2. Стан довкілля Чорного моря. Національна доповідь України 1996–2000 роки. Міністерство екології та природних ресурсів України. – Одеса: Астропринт, 2002. – 80 с.
3. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. IV, Черное море. – Вып. 2. Гидрохимические условия и океанографические основы формирования биологической продуктивности. – С.-Пб.: Гидрометеоздат, 1992. – 219 с.
4. Основні показники використання водних ресурсів в Україні за 1995 р. / Державний комітет України по водному господарству. – К., 1996.
5. Основні показники використання водних ресурсів в Україні за 2005 р. / Державний комітет України по водному господарству. – К., 2006.
6. Рождественский А.В. Геохимия и гидрохимия дунайского стока и атмосферных осадков в связи с современными седиментами Черного моря // Океанология (Болгария). – 1998. – № 2. – С. 20–25.
7. Совга Е.Е., Жоров В.А., Богуславский С.Г. Многолетняя изменчивость потоков фосфора в северо-западную часть Черного моря // Морской гидрофизический журнал. – 2000. – № 4. – С. 59–79.
8. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 6. Украина и Молдавия. – Вып. 4. Крым. – Л.: Гидрометеоздат, 1966. – 343 с.
9. Малі річки України: Довідник / За ред. А.В. Яцика. – К.: Урожай, 1991. – 296 с.
10. Справочник по водным ресурсам / Под ред. Б.И. Стрельца. – К.: Урожай, 1987. – 304 с.
11. Подорван Н.И., Глоба Л.И., Куликов Н.И., Гвоздяк П.И. Удаление соединений фосфора из сточных вод // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, № 6. – С. 591–610.
12. Біоінженерні очисні споруди: БіС (прикладі ефективного використання керованого природного процесу самоочищення водного середовища) / Гриценко А.В., Захарченко М.А., Рижикова І.А., Яковлева Л.І. – Харків: Вид-во „Фінарт”, 2006. – 36 с.
13. Закон України „Про затвердження Загальнодержавної програми охорони та відтворення довкілля Азовського і Чорного морів”, від 22.03 2001 р., № 2333-III // Офіційний вісник України. – 2001. – № 17. – С. 1–42.