

Анализ на води от река Дунав за наличие на замърсявания с петролни продукти

Красимира Замфирова, Петър Копчев, Станислав Байрямов, Виктория Телеба и Иванка Желева

Danube Water Analysis for Petroleum Product Contaminants Presence: *In the article, the results from the assays, performed on samples of the water from the river Danube, are exposed for the period: 23.05.2011 - 31.05.2011. The results reveal existence of sediments, insoluble substances and oil products. The test exponent values of the water samples from the river Danube are in the admissible norms, according to the current Regulatory base. Despite this, these exponents have to be minimized to achieve the environmental purity in the Danube region.*

В статията са изложени резултатите от проведените анализи на проби от водите на река Дунав за периода: 23.05.2011 г. до 31.05.2011 г. Резултатите показват наличие на седименти, неразтворени вещества и нефтопродукти. Стойностите по изпитваните показатели на пробите от водите на река Дунав са в допустимите норми, съгласно действащата нормативна база. Въпреки това, тези показатели трябва да се сведат до минимум, за постигане на екологична чистота в Дунавския регион.

Key words: *Water analysis methods, Danube, pH, Potentiometric analysis of water, Photoelectronic tindalometer.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Опазването на екологичната чистота на природните водоизточници, както и биоразнообразието в тях е един от основните приоритети на съвременна България, като член на Европейския съюз. С развитието на нефтената индустрия все по-голям проблем се оказва поддържането на необходимата чистота в басейните в рамките на допустимите граници, както и предотвратяването на сериозни замърсявания - потенциален причинител на евентуална регионална екокатастрофа.

С оглед предпазване от замърсяване или унищожаване на растения и животни в реките не се допускат промишлени, битови и други отпадъчни води без съответното им пречистване. Към водите за питейни, строителни, промишлени, селскостопански и други цели се поставят определени изисквания, съгласно директивите на Европейския съюз. Това налага използването на подходящи ефективни методи за определяне на чистотата на водите от съответните природни източници, както и на нежеланите замърсявания, чиито големи концентрации са недопустими за нормалното състояние и поддържане на водите. Методите за анализ на водите имат извънредно голямо значение за определяне на физичните и органолептичните качества и химическия им състав. От химическия състав на водата също така геологопроучвателите съдят за наличието на различни рудни находища, правят преценка за възможностите за използването ѝ за различни цели и за нейния геоложки произход. За анализ на водите на големите реки, наред с класическите стандартни методи, широко са застъпени и сравнително по-нови и лесноприложими бързи и точни методи за анализ с използване на комплексони, йонообменни смоли, полярография, фотометрични методи, спектрални методи за анализ и др.

ИЗЛОЖЕНИЕ

В резултат на химични и физикохимични процеси, протичащи между водата и веществата, в съприкосновение с които тя влиза, се осъществяват промени, както в състава на водата, така и в състава на тези вещества. Характерът и интензивността на реакциите зависят от редица фактори - състав на водата и на веществата, температура, налягане, наличие на светлина и др. Това се отнася и за речната вода, характеризираща се с наличие на примеси от отпадъчни продукти, както и от нефтопродукти. Тези замърсявания влияят непряко на споменатите процеси чрез

промяна в условията на протичане на реакциите. Също така те повлияват и пряко на самите реакции, които протичат с тяхно участие.

Важната роля в поддържането на региона около река Дунав екологично чист в се заключава в спазването на европейските норми по отношение на изграждането и поддържането на пречиствателни станции и съоръжения, както и в постоянния мониторинг по отношение на чистотата на даден район. Това провокира изграждането на обща стратегия за предотвратяване на технологичните рискове за замърсяване на река Дунав с петролни продукти с цел – поддържането на чист Дунав. Постоянният мониторинг се осъществява чрез анализ на водите от различни участъци. За постигането, както и за поддържането на този екофон чист е необходимо да се получи първоначална информация по отношение на степента на замърсяване в различните региони, което се осъществява с провеждането на поетапни анализи от различните места.

Тази статия е посветена на описание на взети проби от водите на река Дунав от различни места и на техния анализ, при който бяха използвани както класическите стандартни методи, така и сравнително по-нови и лесноприложими бързи и точни методи за анализ на речни води.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Екипировка за взимане на проби

Материали

Полиетиленовите, полипропиленовите, поликарбонатни и стъклени опаковки са достатъчни в повечето случаи при взимане на проби, стъклените шишета имат предимства поради факта, че условията по вътрешната им повърхност са по-явни и очевидни и те могат да бъдат стерилизирани непосредствено преди използването им и в случаите на взимане на микробиологични проби.

Стъклени шишета и опаковки трябва да бъдат използвани в случаите, когато трябва да бъдат определени органични съставки, докато полиетиленовите опаковки са за предпочитане при взимане на проби, чиито компоненти и примеси, които трябва да бъдат определени, влизат като основни съставки на стъклото (например натрий, калий, бор и силиций), и за взимане на проби за наличие на онечиствания и следи от примеси на метали. Полиетиленовите опаковки, обаче, не могат да бъдат подходящи за взимане на проби, които имат за цел – анализи на следи от някои метали (напр. живак) и тези съдове трябва да бъдат използвани, само ако предварителните тестове показват приемливи нива на замърсявания с тези метали.

При използване на стъклени шишета и съдове за съхранение на слабо буферизирана вода, трябва да се използват боросиликатни, а не натриево-стъклени шишета и съдове. Подробни указания за вида на съда за взимане на проби, който трябва да се използва за съответните стандартни процедури за анализ, както и указания за почистването на съдовете за взимане на проби са дадени в стандарта ISO 5667-3 [13].

Видове апаратура

Проби от повърхността

При много от случаите, свързани с взимане на проби за химически анализ от реки и потоци, често е достатъчно да се потопи отворения съд (напр. кофа, кана, стъклен буркан) непосредствено под повърхността с цел – взимане на пробата. В случаите, когато е необходимо да се вземе проба от точно определена и специфична дълбочина под повърхността (или когато се вземат проби за анализ на разтворени газове в пробата), е задължително да се използват други средства (уреди и апаратура) за взимане на проби (виж 4.2.2 и 4.2.3).

В случаите, когато се взимат проби за микробиологичен (особенно бактериологичен) анализ от повърхностните слоеве, могат да се използват съдове

(шишета) за взимане на проби, които са подобни на тези, използвани за взимане на проби от питейна вода. Те имат обикновено обемен капацитет поне 250 ml и са снабдени с голяма капачка на винт, матово стъкло и херметични стерилни тапи, покрити са с тънко алуминиево фолио. При използване на капачка на винт, трябва да има силиконови втулки, разположени от вътрешната страна на капачката, които да могат да издържат на автоклав при 121 °C или на стерилизация при 160 °C. При възникване на потенциален проблем в резултат на бактериологично замърсяване на пробата, идващо от ръцете, към бутилката трябва да бъде прикрепена скоба (виж 5.3.2).

Запечатани устройства за потапяне

Състоят се от запечатани съдове запълнени с въздух (или инертен газ), които се потапят и спускат с въже на необходимата дълбочина. Средството за запечатване (напр. пръстен около тапата (запушалката)) е освободено, след като съдът е запълнен с вода и въздуха (или инертния газ) е изместен. Ако подходящо шише за взимане на проби се употреби като уред или в рамките на уреда (устройство) за взимане на проби, това може да се използва за взимане на проби и от разтворен газ. Колбата на Dussart [1] е пример от този тип екипировка за взимане на проби.

Открити тръби или цилиндрични уреди и прибори

Този тип уред се състои от тръба или цилиндър с отвори и в двата края, със здрави плътно затварящи се капаци на панти или запушалки които се оставят отворени по време на потапянето на съда на необходимата дълбочина. Устройството след това се активира посредством въже така, че се освобождава пружинен механизъм, който затваря капациите или затваря тапите. Тези устройства са ефективни само когато свободния воден поток може да премине през тръбата или филтъра, когато са незапечатани. Примери от този тип устройства са: апаратура тип Rutnert [2], Kemmerer [3], Van Dornt [3] и Friedinger [4] за взимане на проби. Докато тези устройства са подходящи за взимане на проби от застояли води или от бавно течащи водоеми, устройството на Zukovsky [5, 6] за взимане на проби съгласно ISO 5667-6:1990 е по-подходящо за взимане на проби от бързо течащи реки или потоци, тъй-като системата с отворена тръба е разположена в хоризонтална, а не вертикална посока, улеснявайки и осигурявайки по този начин изокинетичното взимане на проби. По всички други показатели, тази процедура е сходна с процедурата и екипировката на Friedinger за взимане на проби.

Процедура за взимане на проби

Избор на точка (точно място) за взимане на проби

Избор на място и местоположение (местност) от което трябва да се вземе пробата

В избора на точната точка, от която трябва да се вземат пробите, два аспекта имат основна роля:

a) избор на място за взимане на проба (т.е. мястото на вземането на пробата в рамките на речен басейн, река или поток);

b) идентифициране на коткретната точката от мястото за взимане на проба.

Целта и начина за взимане на проба често се определят достатъчно прецизно от самото място, от което се взема пробата (както в случая с определяне на качеството на изтичащите отточни води). Понякога, обаче съществува само обща идея за избиране на мястото за взимане на проба за характеризирание на качеството на речния басейн.

Изборът на места за взимане на единични проби от определени и съгласувани точки е свързано с правилната оценка на терена, населеното място, наличието на промишлени зони, състоянието на бреговата ивица и други обстоятелства.

Значение на смесването

Когато ефектите от притока или оттока влияят върху качеството, по-специално обсега на основния поток, най-малко две места са необходими, едното отгоре на стичането и другото - достатъчно далеч надолу по течението за да сме сигурни, че смесването е пълно. Физичните характеристики на каналите от водните течения до голяма степен контролират разстоянията, които са необходими за пълното смесване на отточните води с общия поток. Отточните води се смесват в общия поток в три направления, а именно:

а) вертикално (от върха до дъното);

б) латерално (странично) (от едната страна към другата);

в) надлъжно (изравняване на пиковите и спадовете в концентрацията на съставките на оттока при преминаване на водата надолу по течението).

Разстоянията, в рамките на които оттоците се смесват в тези три направления, трябва да се вземат под внимание в избирането на местата и точките за взимане на проби и са в зависимост от подвижността на водата. Изотопните техники, както и техниките за анализ на следи с използване на багрила и маркери могат да бъдат приложени при изследването на процесите на смесване, освен това и кондуктивните измервания за проводимост могат също така да бъдат полезни. В рамките на един километър напълно се смесват вертикално изхвърляните отпадъчни води, което е характерно за повечето потоци.

Обикновено не е необходимо да се взема проба от потока от повече от една дълбочина, въпреки че стратификацията (напластяването) може да бъде индуцирана в бавно течащите реки и потоци чрез термални или други ефекти по отношение на плътността. В тези случаи може да бъде необходимо и дори задължително взимането на проби от различни дълбочини и предварителните тестове би трябвало да бъдат проведени за оценка степента на стратификация (детайлите са дадени в 5.1.2). Дистанцията за пълното странично смесване зависи в повечето случаи от появата на сравнително резки обратни завои, и се измерва по-често в километри, отколкото в части от километъра. Затова за да се получат представителни проби трябва да се вземе проба от потока при две или повече точки срещу неговата ширина при места надолу по веригата на заустване на отпадните води или притока. Взимането под внимание на разстоянията на надлъжното смесване може да бъде важно при взимането на решение относно честотата на взимане на проби. Препоръчва се интервалът на пълното смесване до 1% от пълното хомогенизиране да се изчисли приблизително, използвайки следната формула [12]:

$$L = \frac{0,13b^2c}{g \cdot d} (0,7c + 2\sqrt{g})$$

където:

L е дължината (в метри) на обсега на смесване,

b е средната ширина на обсега, (в метри),

c е коефициента на Chezy за обсега, (където $15 < c < 50$),

g е ускорение в резултат на гравитацията, (в метри за секунда на квадрат – m/s^2),

d е средната дълбочина на обсега, (в метри).

Трябва да се отбележи, че горният израз дава адекватни резултати за дължината на смесване при малки потоци с около 5 m ширина, както и за реки с около 50 m ширина.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

1. Пробите от река Дунав са отбрани при строго съблюдаване на изискванията от “Ръководство за вземане на проба от реки и водни течения” – действащ международен стандарт ISO 5667-6 [14].

Точките, от които са отбрани пробите са, както следва:

- Проба № 1 (601 по протокол от изпитване) – Район Силистра, км 374.5; Колектор - ляв бряг
- Проба № 2 (602 по протокол от изпитване) – Район Силистра, км 376; х-л “Дръстър” – ляв бряг
- Проба № 3 (603 по протокол от изпитване) – Район Силистра, км 376; х-л “Дръстър” – среда
- Проба № 4 (604 по протокол от изпитване) – Район Силистра, км 377; ляв бряг
- Проба № 1 (605 по протокол от изпитване) – Район Русе, км 505; остров “Люляка” – ляв бряг
- Проба № 2 (606 по протокол от изпитване) – Район Русе, км 503; остров “Люляка” / Румънски бряг - средата
- Проба № 3 (607 по протокол от изпитване) - Район Русе, км 496; Яхт клуб - Лимана
- Проба № 4 (608 по протокол от изпитване) - Район Русе, км 488; Безмитна зона
- Проба № 5 (609 по протокол от изпитване) - Район Русе, км 485; Залив между КТМ и Безмитна зона
- Проба № 6 (610 по протокол от изпитване) - Район Русе, км 484; Пристан – «РОМПЕТРОЛ БЪЛГАРИЯ» АД

2. Отбраните проби бяха разработени съгласно нормативните изисквания на Наредба № 7 от 08.08.1986 - за показатели и норми за определяне качеството на течащите повърхностни води. Издадена от председателя на Комитета за опазване на природната среда, министъра на народното здраве, ДВ, бр. 96 от 12.12.1986г 30.09.2005 год [15].

3. Показателите, по които бяха изработени отбраните проби за периода от 23.05.2011г. до 31.05.2011г. с въведени номера №№ 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610 от дата 03.06.2011г. в задължителните дневници на Акредитирана “ Изпитвателна лаборатория за води, разтворители и нефтопродукти” към “ПЕТРОЛ – КОНТРОЛ - ЕООД” – гр.Русе са:

- мътност
- количество на утаения материал
- рН (потенциометрично)
- неразтворени вещества
- съдържание на нефтопродукти

4. Наредба №7 урежда показателите и нормите за определяне допустимата степен на замърсяване на течащите повърхностни води.

4.1. За извършените анализи на горе изложените проби нормите са, както следва:

- мътност
- количество на утаения материал
- рН (потенциометрично) - 6.0 – 9.0
- неразтворени вещества - 100 мг/куб.дм
- съдържание на нефтопродукти - 0.5 мг/куб.дм

4.2. Резултатите от анализите са изложени в Таблица № 1.

Таблица № 1

№	Наименование на показателя	Единица	Норми	№ на образеца по вх.-изх. дневник									
				Резултати от изпитването									
1	2	3	4	5									
				601	602	603	604	605	606	607	608	609	610
1.	Външен вид:												
	- мътност	mg/l	-	95.8	52.9	74.3	86.9	97.5	112.3	87.3	7.6	38.6	12.7
2.	Количество на утаения материал:												
	- след 30 min	%	-	2.15	1.85	1.15	1.75	2.35	3.82	1.15	0.87	3.25	0.95
	- след 2.0 h	%	-	3.10	2.15	2.0	2.45	3.28	4.25	2.30	1.12	5.75	1.58
3.	pH, потенциометрично		6.0 - 9.0	7.25	7.10	7.22	6.88	8.12	7.65	7.78	8.25	8.22	8.35
4.	Неразтворени вещества	mg/l	max 100	1996	1630	978	1537	2976	3739	1735	58.7	178.3	39.7
5.	Нефтопродукти	mg/l	max 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0.80	0.70	9.80	2.85

Резултатите от проведените изследвания показват, че мътността е най-висока при: Район Русе, км 503; остров "Люляка" / Румънски бряг - средата (112,3 mg/l), след този район с 97,5 mg/l следва: Район Русе, км 505; остров "Люляка" – ляв бряг; Район Силистра, км 374.5; Колектор - ляв бряг (95,8 mg/l); Район Русе, км 496; Яхт клуб - Лимана – с мътност: 87,3 mg/l; Район Силистра, км 377; ляв бряг: 86,9 mg/l; Район Силистра, км 376; х-л "Дръстър" – среда: 74,3 mg/l; Район Силистра, км 376; х-л "Дръстър" – ляв бряг: 52,9 mg/l; Район Русе, км 485; Залив между КТМ и Безмитна зона – с 38,6 mg/l; Район Русе, км 484; Пристан – РОМПЕТРОЛ БЪЛГАРИЯ АД: 12,7 mg/l; и с най-ниска мътност се характеризира района на Район Русе, км 488; Безмитна зона (7,6 mg/l). Интересен е фактът, че районите с най-високо съдържание на нефтопродукти се характеризират със сравнително ниски стойности на показателя мътност.

Количеството на утаения материал (в%) след 30 мин. варира от 0,87% до 3,82%, а след 2 часа – от 1,12% до 5,75% без допустими граници по този показател.

Измерените стойности на pH по потенциометричен метод варират в границите между 6,88 и 8,35, като най-високи стойности по този показател показват измерванията в Район Русе, км 484; Пристан – РОМПЕТРОЛ БЪЛГАРИЯ АД – pH 8,35; Район Русе, км 488; Безмитна зона: pH 8,25; Район Русе, км 485; Залив между КТМ и Безмитна зона: pH 8,22. Това показва слабо алкалната реакция на водата в тези райони. С най-ниски стойности се характеризира (pH 6,88) Район Силистра, км 377; ляв бряг и реакцията на средата е в слабо киселата област. Наблюдават се най-високи стойности на pH (в слабо алкалната област) в районите с най-голямо съдържание на нефтопродукти във водата, като според нас има пряка взаимосвързаност (правопропорционална зависимост) между тези два показателя.

Стойностите на неразтворените вещества (в mg/l) варират в широки граници: от 39,7 mg/l до 3739 mg/l, при максимална стойност 100 mg/l. Проба № 608 по протокол от изпитване - Район Русе, км 488; Безмитна зона и Проба № 610 по протокол от изпитване - Район Русе, км 484; Пристан – РОМПЕТРОЛ БЪЛГАРИЯ АД показват стойности на този параметър в рамките на допустимите норми, съотв. 58,7 mg/l и 39,7 mg/l. Всички останали проби са извън границите по този показател.

От извършените анализи, по отношение на съдържанието на нефтопродукти като за един от факторите може да се направи следното заключение: пробите № 601, № 602, № 603, № 604, № 605 и № 606 по протокол от изпитването показват ниско съдържание на нефтопродукти (<0,5mg/l) при норма: max 0,5 mg/l. Проби № 607 и № 608 леко надвишават допустимите норми, докато проби № 609 и № 610

(особенно № 609, почти 20 пъти) значително надхвърлят допустимите граници по отношение на този параметър.

Район Русе, км 485; Залив между КТМ и Безмитна зона показват най-високо съдържание на нефтопродукти, което води до извода, че в заливните участъци на река Дунав се създават благоприятни условия за събиране и застояване на нефтопродукти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резултатите от анализите на пробите от водите на река Дунав позволяват да се направят следните изводи:

Стойностите не са в допустимите граници от действащата нормативна база съгласно Наредба № 7 от 08.08.1986 - за показатели и норми за определяне качеството на течащите повърхностни води, по показатели:

– „неразтворени вещества“ за проби с №№ по протоколи от изпитване 601; 602; 603; 604; 606; 607; и 609.

Това се дължи на факта, че пробите са взети при силно вълнение на река Дунав, водещо до наличието на пясъци и неразтворени вещества в състава на отбраните проби.

– „съдържание на нефтопродукти“ за проби с №№ по протоколи от изпитване 607; 608; 609 и 610.

По изискванията на Наредба № 7 от 08.08.1986 - за показатели и норми за определяне качеството на течащите повърхностни води съдържанието на нефтопродукти при допустимата норма $<0,5\text{mg/l}$, получените стойности са над тази норма - пробите са взети от места в заливни участъци на река Дунав.

Наредба № 6 от 9.11.2000г. е за емисионни норми за допустимото съдържание на вредни и опасни вещества в отпадъчните води, зауствани във водни обекти. С тази наредба се урежда допустимото съдържание на някои вредни вещества в отпадъчните води, зауствани във водни обекти – допустимото съдържание на нефтопродукти е $<10,0\text{mg/l}$ за река трета категория, която е и река Дунав.

Необходимо е да се извършва периодичен мониторинг на водите на река Дунав с цел – проследяване на състоянието им. Освен това е необходимо да се вземат проби, съгласно действащата нормативна база, от точките на заустване на колекторите на градската канализация, както и работещите промишлени предприятия с разрешителни от МОСВ с цел – установяване на евентуални замърсители на водите.

Тази работа е част от предвидените дейности по проект № 2(2i)-2.2-5, MIS ETC 653: „Обща стратегия за предотвратяване на технологични рискове от замърсяване на река Дунав с петрол и петролни продукти CLEANDANUBE”, който е финансиран по Програмата за трансгранично сътрудничество Румъния – България 2007 – 2013.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Kingsford, M. et al., Sampling of surface waters. Technical publication No.2, Water and Soil Division, Ministry of Works and Development, Wellington, New Zealand (1977).

[2] Rutner, F., Fundamentals of Liminology, University of Toronto Press, Toronto (1953).

[3] APHA/WPCF/AWA, Standard methods for the Examination of Water and Wastewater, (14th ed.) American Public Health Association, New York (L975).

[4] Gotterman, H. L. and Clym, R. S., Methods for Physical and Chemical Analysis of Freshwaters. International Biological Programme, Handbook, 8 (2nd ed.), Basil Blackwell, Oxford (1978).

[5] Zadin, W. I., Metody gidrobiologiceskogo issledovanija. Gosundarstvennoe izdatelstvo Vysshaja Shkola, Moscow (1960).

[6] Zadin, W. I., Metody Badan Hydrobiolo-gicznych. Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warsaw, (1966), p.136.

[7] ISO 3733

[8] ISO 8466 - 1

[9] ISO 6296

[10] ISO 11465

[11] EN 12880

[12] ISO 555 - 2 Liquid flow measurements in open channels – Dilution methods for measurement of steady flow – Part 2: Integration method.

[13] ISO 5667-3 Water Quality – Sampling. Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.

[14] ISO 5667-6 Water Quality – Sampling. Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams.

[15] Наредба № 7 от 08.08.1986г- за показатели и норми за определяне качеството на течащите повърхностни води”.

[16] Наредба № 6 от 9.11.2000г. за емисионни норми за допустимото съдържание на вредни и опасни вещества в отпадъчните води, зауствани във водни обекти.

За контакти:

Инж. Красимира Замфирова, Генерален Мениджър “Петрол-Контрол” ЕООД, Русе, тел.: 082-844 363, e-mail: petrolcontrol@abv.bg

Докладът е рецензиран