

УДК 543.3 : 546.18

DOI <https://doi.org/10.32851/wba.2020.1.10>

ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ФОСФАТІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ

*Біла Т.А. – к.с.-г.н., доцент,
Ляшенко Є.В. – к.х.н., доцент,
Охріменко О.В. – к.т.н., доцент,
ДВНЗ «Херсонський державний аграрний університет»
kaf.chemistry@ukr.net*

Фосфор належить до найважливіших біогенних елементів. Рослини і тварини споживають його сполуки, а при загибелі фосфоровмісні речовини знову надходять у докiлля. Сполуки фосфору потрапляють у водойми з поверхневими водами, які змивають їх з полів, де вони вносяться як добриво; зі стічними водами виробництв фосфатної кислоти, фосфатів, суперфосфату; з побутовими водами та відходами в складі миючих засобів.

В останні роки одним з головних джерел фосфорного забруднення водойм стали миючі засоби. Більшість із них містять сполуки фосфору, які дуже повільно розкладаються в навколишньому середовищі і, накопичуючись у водоймах, спричиняють бурхливий ріст водоростей та інші негативні явища. Сполуки фосфору у воді знаходяться у вигляді неорганічних орто-, мета- і поліфосфатів і конденсованих органічних фосфатів. Органічний фосфор може бути виявлений як у розчиненій формі, так і у формі частинок, пов'язаних з клітинним матеріалом рослин, тварин і бактерій. Фосфоровмісні частинки можуть складатися з мінералів фосфору (наприклад, гідроксиапатиту, фторапатиту) і можуть бути сорбовані на змішаних фазах.

Фосфати необхідні для рослин, тому використання їх рослинами зменшує вміст у воді. Під час повного їх зникнення, яке спостерігається при інтенсивному фотосинтезі, розвиток рослин зупиняється. Тому необхідно проводити хімічний контроль за якістю води. Під якістю води розуміють кількісну характеристику її хімічного складу та властивостей, що визначають її біологічну повноцінність та придатність її для конкретних видів природокористування.

У роботі розглядаються різні методи визначення фосфатів. Найбільш сучасний метод іонної хроматографії дозволяє проводити швидко вимірювання не тільки фосфатів, а й багатьох інших аніонів, але передбачає використання коштовного обладнання і небезпечних реактивів. Найпоширенішим, особливо у наших умовах, є метод, заснований на переводі фосфатів у фосфоромолібденову синь і колориметрії одержаного забарвленого розчину.

Вміст фосфатів у ставах для риборозведення Голопристанського рибгоспу Херсонської області експериментально досліджували магістри факультету рибного господарства та природокористування у навчальній хімічній лабораторії кафедри хімії та біології ХДАУ. Вміст фосфатів у поверхневих водах визначали фотоколориметричним методом з амоній молібдатом, який є більш точним і чутливим. За результатами проведених досліджень дана оцінка придатності поверхневої води ставів для риборозведення.

Ключові слова: фосфати у природних водах, кількісний аналіз, фотоколориметрія.

Постановка проблеми. Завдяки природному та техногенному забрудненню природних вод стан водних об'єктів значно погіршився. В умовах інтенсивного ведення рибництва відмічається зміна якості води, що впливає на результати вирощування риби.

Встановлено, що за останні роки простежується тенденція до збільшення обсягів скидання у поверхневі водойми неочищених або ж недостатньо очищених стічних вод, що приводить до значного забруднення і деградації водних екосистем.

Одним з найважливіших біогенних елементів є фосфор. У природних водоймах найчастіше саме сумарний вміст мінерально-органічного фосфору стає фактором, що стримує подальше зростання продуктивності, що супроводжується повною перебудовою всієї структури водойми: підвищується концентрація бактерій і солей, починають переважати гнильні процеси, внаслідок чого вода каламутніє. Одним з процесів, що в таких умовах впливають на евтрофікацію, є процвітання ціанобактерій. Багато видів синьо-зелених водоростей токсичні. Вони виробляють органічні речовини, що входять до групи отрут нервово-паралітичної дії. Виділення ціанобактерій можуть викликати дерматози і ставати причиною всіляких розладів.

Фосфор у водойму надходить з різних джерел, серед яких є і відходи деяких виробництв, але більша частина його сполук потрапляє у водойми в результаті сільськогосподарської та побутової діяльності людини. Цей елемент застосовується в складі мінеральних добрив і мийних засобів. Поверхневими стоками з одного зрошуваного гектара змивається біля півкілограма фосфору. Побутові стоки, що не піддавалися очищенню, щодня несуть по 0,003–0,006 кг фосфору від кожного мешканця.

Внаслідок зростання антропогенного навантаження на річку, погіршуються як кількісні, так і якісні показники поверхневих вод. Тому необхідно проводити якісний і кількісний аналіз води і визначати можливості застосування її для рибництва. Одним із засобів охорони водойм від антропогенного забруднення є хіміко-аналітичний контроль за якістю води [2, 3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Якість води визначається складом, концентрацією і властивостями домішок та характеризується показниками, які встановлюються за допомогою аналізу.

Найбільш сучасним методом, особливо при швидких серійних аналізах цілого набору забруднюючих іонів, є іонна хроматографія з хімічним подавленням елюентної провідності. Вона використовується для виявлення таких аніонів, як бромід, хлорид, фторид, нітрат, нітрит, фосфат і сульфат. Хоча для визначення індивідуальних аніонів доступні звичайні колориметричні, електрометричні або тітриметричні методи, тільки іонна хроматографія являє собою єдиний інструментальний метод, який можна

використовувати для їх швидкого послідовного вимірювання. Вона дозволяє ефективно розрізняти галогеніди і оксидні іони (сульфіт-сульфат або нітрит-нітрат). Цим методом можна аналізувати і деякі промислові технологічні води, такі як котельна вода або охолоджуюча вода.

Принцип методу: зразок води впорскується в потік карбонатно-бікарбонатного елюента і пропускається через серію йонообмінників. Аніони поділяються на основі їх відносної спорідненості до сильноосновного аніонообмінника. Відокремлені аніони направляються через катіонообмінну мембрану з порожнистих волокон (волоконний супресор), що безперервно омивається текучим сильнокислотним розчином (регенеруючим розчином). У супресорі відокремлені аніони перетворюються в їх високопровідні кислотні форми, а карбонат-бікарбонатний елюент перетворюється в слабопровідну вугільну кислоту. Розділені аніони в їх кислотних формах визначаються по електропровідності на основі часу затримки в порівнянні зі стандартами. Кількісне визначення проводиться шляхом вимірювання площі піку або висоти піку [4, р. 3].

З більш старих, повільних, але і більш дешевих методів найдоцільнішим є фотоколориметричний метод фізико-хімічного аналізу.

Фотоколориметричний метод визначення концентрації речовини заснований на вимірюванні інтенсивності світлового потоку (коефіцієнт пропускання), який пройшов крізь забарвлений розчин. Для вимірювання коефіцієнта пропускання використовують фотоколориметри різних моделей (ФК, КФК-26, КФО та інші). Проведення фотоколориметричних вимірювань на колориметрі фотоелектричному однопроменевому (КФК) полягає у вимірюванні співвідношення двох потоків – повного й того, що пройшов крізь вимірюване середовище.

На фотоприймач по черзі направляється світлові потоки: повний Φ_0 і пропущений крізь досліджувану пробу води Φ . Оптична густина розчину визначається як логарифм відношення відповідних фотострумів за формулою:

$$D = \lg (I_0 / I),$$

де I_0 , I – фотоструми, які відповідають, відповідно, повному світловому потоку Φ_0 і світловому потоку Φ , що пройшов крізь досліджувану воду.

Проведенню вимірів передують підбір світлофільтрів і вимірювальних кювет. Наявність комплекту світлофільтрів і кювет дозволяє підібрати такі умови для вимірювань, коли похибка у визначенні концентрації буде найменшою. Світлофільтр для роботи підбирається таким чином, щоб коефіцієнт світлопропускання мав найбільше значення. Вибір кювети здійснюється в залежності від інтенсивності забарвлення досліджуваних розчинів: більшій інтенсивності відповідає менша робоча довжина кювети.

Попередньо будується градувальний графік. Для цього готують ряд розчинів з відомими концентраціями речовин, які охоплюють

діапазон можливих змін концентрацій у досліджуваному розчині. Потім добавляють у кожний розчин всі необхідні реактиви для аналізу домішок, які визначають, вимірюють оптичну густину D і будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис відомі концентрації розчинів, а по осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини.

Градувальний графік використовують для визначення невідомої концентрації речовини в досліджуваній воді. Для цього досліджувану воду з добавленими до неї реактивами наливають у ту саму кювету, за допомогою якої побудована градувальна крива, і, увімкнувши той самий світлофільтр, вимірюють коефіцієнт пропускання. На графіку знаходять значення коефіцієнту пропускання і відповідну йому концентрацію речовини, яку визначають.

Постановка завдання. Дослідити вміст фосфатів у ставах для рибозведення Голопристанського рибгоспу Херсонської області.

Об'єкт дослідження – поверхневі води ставів Голопристанського рибгоспу.

Матеріали і методи дослідження. Фотоколориметричний метод визначення фосфатів у поверхневих водах.

Фотоколориметричний метод визначення ортофосфатів у поверхневій воді. Масову концентрацію ортофосфатів визначають у вигляді фосфоромолібдату. Це модифікація методу Деніже, заснована на одержанні молібденової сині. Основою методу є реакція утворення у кислому середовищі комплексної сполуки – жовтої солі фосфоромолібденової кислоти $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{xH}_2\text{O}$ з наступним відновленням її до сині.

Як відновники використовують SnCl_2 , Fe^{2+} , Na_2S , H_2O_2 , гідрохінон, аскорбінову кислоту, суміш Натрія сульфата і метабісульфата та інші.

До 50 мл проби, профільтрованої через щільний фільтр «синя стрічка» або до меншого об'єму проби, але розведеного до 50 мл дистильованою водою, доливають 2 мл розчину амоній молібдату, а потім 0,5 мл розчину аскорбінової кислоти з масовою часткою 10%. Суміш перемішують. Одночасно проводять «холосте визначення» з 50 мл дистильованої води. Через 15 хвилин замірюють оптичну густину розчину ($\lambda_{\text{max}} = 645$ нм) і обчислюють масову концентрацію розчинних неорганічних ортофосфатів за формулою:

$$\rho(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{\rho^0 \times 50}{V},$$

$\rho(\text{PO}_4^{3-})$ – масова концентрація ортофосфатів, мг/л;

ρ^0 – масова концентрація фосфатів, знайдена за калібровочною кривою, мг/л;

50 – об'єм, до якого розбавляють розчин, мл;

V – об'єм проби, взятий для визначення, мл.

Для побудови калібровочної кривої у ряд колб поміщають 0; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 мл робочого стандартного розчину ІІ (розбавляють 50 мл робочого розчину І до 250 мл дистильованою водою; 1 мл розчину містить 0,01 мг PO_4^{3-}) і об'єм усіх розчинів доводять до 50 мл дистильованою водою. В одержаних розчинах, концентрації яких відповідають 0; 0,02; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00 мг/л PO_4^{3-} визначають фосфати вищеописаним способом і будують графік залежності $D = f(c)$.

Результати досліджень. Загально відомо, що серед природничих дисциплін саме хімія відіграє найвагоміше значення щодо можливості формування екологічної компетентності студентів-екологів, сприяє саморозвитку студентів, формуванню їх світогляду і професійних навичок у подальшій діяльності [5, с. 114; 6, с. 172].

З метою засвоєння професійних знань, формування навичок і умінь, професійної майстерності магістри факультету рибного господарства та природокористування одержали чітко сформульовані індивідуальні завдання для самостійної роботи щодо експериментального визначення вмісту сполук фосфору у ставах Голопристанського рибгоспу Херсонської області. Дослідження вмісту фосфатів у ставах проводили у період з 26.05.2018 р. по 14.09.2018 р. фотокolorиметричним методом з молібдатом аммонія. Результати досліджень наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Концентрація фосфатів, мг Р/дм³

№ ставу	Дата								
	26.05	09.06	23.06	07.07	20.07	03.08	17.08	01.09	14.09
1	-	-	-	0,460	0,635	0,150	0,100	0,065	0,075
2	0,110	0,460	0,100	0,050	0,110	0,040	0,050	0,050	0,010
3	0,340	0,550	0,010	0,060	0,100	0,100	0,125	0,120	0,025
4	0,010	0,030	0,050	0,035	0,060	0,010	0,050	0,065	0,040
5	0,125	0,070	0,075	0,185	0,065	0,050	0,050	0,100	0,010
6	0,030	0,050	0,060	0,050	0,060	0,010	0,050	0,64	0,025
7	-	-	-	0,385	0,430	0,045	0,050	0,050	0,040
8	-	-	-	0,225	0,450	0,065	0,085	0,050	0,040
9	0,025	0,075	0,090	0,050	0,065	0,010	0,050	0,055	0,025
10	0,040	0,060	0,110	0,035	0,065	0,045	0,050	0,048	0,025
11	0,065	0,130	0,050	0,060	0,060	0,045	0,050	-	-
12	0,040	0,050	0,075	0,100	0,060	0,025	0,095	0,050	-
13	-	-	-	0,430	0,380	0,075	0,050	0,050	0,065
14	-	-	-	0,410	0,060	0,220	0,200	0,060	0,045
15	0,160	0,075	0,090	0,075	0,110	0,050	0,085	0,050	0,075
16	0,065	0,085	0,110	0,060	0,800	0,075	0,065	0,040	-
1 Р	-	-	-	0,050	0,060	0,025	0,060	0,040	-
2 Р	0,010	0,010	0,110	0,020	0,040	0,010	0,120	0,010	-
3 Р	0,040	0,030	0,040	0,020	0,040	0,010	0,050	0,050	-
4 Р	0,025	0,100	0,040	0,010	0,040	0,010	0,025	0,010	-

Сполуки фосфору у воді знаходяться у розчиненому стані солей орто- і полі-фосфатних кислот. Більша частина фосфатів, які використовуються водними рослинами та тваринами, повертається у воду у процесі життєдіяльності організмів і тільки деяка частина попадає на дно водойми. Надлишковий вміст фосфатів у воді може бути ознакою наявності у ставах домішок добрив, компонентів господарсько-побутових стічних вод.

Для коропових рибогосподарств оптимальні значення концентрації PO_4^{3-} лежать в межах 0,61–1,5 мг/л. В результаті досліджень встановлено, що вміст фосфатів у всіх пробах становив менше допустимих норм. Цей факт свідчить про те, що фосфати дуже швидко використовуються фітопланктоном, та відбувається поглинання фосфору колоїдами ґрунту.

Висновки. На основі аналізу фотоколориметричних методів визначення фосфору у природних водах можна зробити такі висновки:

1. Фотометричні методи високочутливі, дають можливість визначати як макро- так і мікрокількості фосфору у досліджуваних об'єктах.

2. Фотометричні методи забезпечують оперативність та точність вимірювання.

3. Оволодіння методиками визначення біогенних елементів та мікроелементів у природних водах (зокрема, фосфору) дає можливість вирішувати завдання, які стоять перед рибоводами при вирощуванні рибної продукції.

RESEARCH OF PHOSPHATE CONTENT IN SURFACE WATERS

*Bila T.A. – Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor,
Lyashenko E.V. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
Ohrimenko O.V. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Kherson State Agrarian University,
kaf.chemistry@ukr.net*

Phosphorus is one of the most important biogenic elements. Plants and animals consume its compounds, and when they die, phosphorus-containing substances re-enter the environment. Phosphorus compounds enter the surface water ponds by flushing from the agricultural fields where they are applied as fertilizers; with sewage of phosphoric acid, phosphates and superphosphate production; with household waters and detergents.

In recent years, detergents have become one of the main sources of phosphorus contamination of fish brooding ponds. Most of them contain phosphorus compounds, which decompose very slowly in the environment and, when accumulated in reservoirs, cause rapid growth of algae and other negative phenomena. Phosphorus compounds in water are dissolved in the form of ortho- and polyphosphates. Phosphates are necessary for plants, so using them by plants reduces their content in water. After their complete disappearance, which is observed after intensive photosynthesis, the development of

plants stops. Therefore, it is necessary to carry out the water quality chemical control. Water quality refers to the quantitative characterization of its chemical composition and properties that determine its biological value and suitability for specific uses.

Different methods of determination of phosphates are considered in the paper. The most up-to-date method of ion chromatography allows rapid measurement of phosphate concentration simultaneously with that of many other anions, but involves the use of valuable equipment and hazardous reagents. The most common, especially in our conditions, is a method based on the conversion of phosphates to phosphoromolybdenum blue and the colorimetry of the resulting colored solution.

The content of phosphates in fish breeding ponds of the Holopristan fish farm of the Kherson region was experimentally investigated by the masters of the Faculty of Fisheries and Environmental Management in the chemical laboratory of KSAU Department of Chemistry and Biology. The content of phosphates in surface waters was determined by photocolometric method with ammonium molybdate, which is proved to be accurate and sensitive. There was fulfilled the estimation of the suitability of surface water for fish farming according to the results of the researches.

Keywords: phosphates in natural waters, quantitative analysis, photocolometry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Jarvie, Helen, Withers, J. A. & Neal, Caitlin (February 2002). Review of robust measurement of phosphorus in river water: Sampling, storage, fractionation and sensitivity. *Hydrology and Earth System Sciences*, 6(1). URL: https://www.researchgate.net/publication/29627053_Review_of_robust_measurement_of_phosphorus_in_river_water_Sampling_storage_fractionation_and_sensitivity.
2. Бондар О.І., Корінько І.В., Ткач В.М., Федоренко О.І. Моніторинг навколишнього середовища: Навч. посіб. К.Х.: ДЕІ-ГТІ. 2005. 126 с.
3. Масікевич Ю.Г., Гринь С.О., Герцун Г.М. Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища. Чернівці: Зелена Буковина. 2005. 341 с.
4. Lanco Carl, Ulotu Gerald, Brakat Moatz, Taşkın Nur, Rice Eugene. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 4000 Inorganic nonmetallic constituents. URL: https://www.academia.edu/27915890/Standard_Methods_for_the_Examination_of_Water_and_Wastewater_Part_4000_INORGANIC_NONMETALLIC_CONSTITUENTS.
5. Біла Т.А., Ляшенко Є.В., Охріменко О.В. Удосконалення формування компетентної спрямованості хімічної підготовки студентів: матеріали III Міжнар. наук.-практ. інтернет-конференції «Хімія, агрохімія, екологія та освіта». Полтава. (14–15 травня 2019 р.). С. 114–118. URL: http://dspace.ksau.kherson.ua/bitstream/handle/123456789/901/poltava2_2019.pdf.
6. Біла Т.А., Ляшенко Є.В., Охріменко О.В. Роль контекстного навчання у формуванні предметної компетентності з біогеохімії у студентів-екологів: матеріали 1-ої регіональної наук.-практ.

інтернет-конференції «Наукові читання імені В.М. Виноградова». Херсон. ДВНЗ «ХДАУ». 2019. С. 172–175. URL: <http://dspace.ksau.kherson.ua/bitstream/handle/123456789/905/Vinogradov052019.pdf> (дата звернення 28.02.2020)

REFERENCES

1. Jarvie, Helen, Withers, J.A. & Neal, Caitlin (2002). Review of robust measurement of phosphorus in river water: Sampling, storage, fractionation and sensitivity. *Hydrology and Earth System Sciences*, 6(1). URL: https://www.researchgate.net/publication/29627053_Review_of_robust_measurement_of_phosphorus_in_river_water_Sampling_storage_fractionation_and_sensitivity.
2. Bondar, O.I. (2005). *Monitorynh navkolyshnoho seredovyshcha* [Environmental monitoring]. Kyiv-Kharkov: DEI-HTI. [in Ukrainian].
3. Masikevych, Yu.H., Grin, S.O. & Geretsun, G.M. (2005). *Metody vymiriuvannia parametriv navkolyshnoho seredovyshcha* [Methods of measuring environmental parameters]. Chernivtsi: Zelena Bukovyna. [in Ukrainian].
4. Lanco, Carl, Ulotu, Gerald, Brakat, Moatz, Taşkın, Nur & Rice Eugene. (n.d.). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 4000 Inorganic nonmetallic constituents. Site Academia.edu. Retrieved from: https://www.academia.edu/27915890/Standard_Methods_for_the_Examination_of_Water_and_Wastewater_Part_4000_INORGANIC_NONMETALLIC_CONSTITUENTS.
5. Bila, T.A., Lyashenko, Ye.V. & Ohrimenko, O.V. (2019). *Udoskonalennia formuvannia kompetentnisnoi spriamovanosti khimichnoi pidhotovky studentiv* [Improvement of formation of competence orientation in chemical preparation of students]. *Mater. Third International. Research Practice Internet conferences "Chemistry, agrochemistry, ecology and education"*, pp. 114–118. URL: http://dspace.ksau.kherson.ua/bitstream/handle/123456789/901/poltava2_2019.pdf. [in Ukrainian].
6. Bila, T.A., Lyashenko, Ye.V. & Ohrimenko, O.V. (2019). *Rol kontekstnoho navchannia u formuvanni predmetnoi kompetentnosti z bioheokhimii u studentiv-ekolohiv* [The role of contextual learning in the formation of environmental students subject competence in biogeochemistry]. *Mater. I regional science-practical Internet conference «Scientific Readings named after V.M. Vynohradova*, pp. 172–175. URL: <http://dspace.ksau.kherson.ua/bitstream/handle/123456789/905/Vinogradov052019.pdf>. [in Ukrainian].