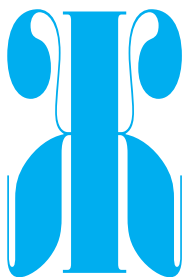


PHOSPHORIC FAILURE: POSSIBLE TOXICOLOGICAL AND ECOLOGICAL DANGER FOR OPEN WATERS

Kolinkovsky A.N., Psareva T.S., Shaposhnikova T.A., Bilecka O.B.

ФОСФОРНА АВАРІЯ: МОЖЛИВА ТОКСИКОЛОГО-ЕКОЛОГІЧНА НЕБЕЗПЕКА ДЛЯ ВОДОЙМ



**КОЛІНКОВСЬКИЙ О.М.,
БІЛЕЦЬКА О.Б.,
ПСАРЬОВА Т.С.,
ШАПОШНИКОВА Т.О.**

Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького, Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Львів

овтий (білий) фосфор є високотоксичною речовиною з небезпечними властивостями при надходженні у навколишнє середовище. Фосфор може потрапляти у довкілля у випадку аварій на підприємствах і транспорті, при застосуванні його як військової зброї під час збройних конфліктів, а також під час військових навчань у мирний час.

У 1990-х роках описана та вивчена екологічна катастрофа річки Ігл (Аляска), в яку безпосередньо потрапив білий фосфор (Racine С.Н., 1992). Оскільки білий фосфор за нормальних умов не розчиняється і не реагує з водою, він осідає на дно водойми, пізніше мігрує у рослини, організми молюсків та риби, що призводить до їх масового отруєння разом з водоплавними птахами.

У результаті залізничної аварії 16.07.2007 р. біля с. Ожидів Буського району Львівської області відбулося пошкодження та самозаймання шести 50-тонних цистерн з жовтим фосфором. Безпосереднього потрапляння фосфору у водойми не відбулося, проте для пожежогасіння застосовувалися великі об'єми води та піноутворюючих засобів (фото 1). За відсутності своєчасно влаштованого захисного земляного валу довкола місця аварії частина рідких продуктів, що утворилися під час пожежогасіння, потрапила у навколишні поверхневі водойми. Відомо, що у процесі горіння фосфору відбувається утворення оксидів фосфору. Вони мають надзвичайно виражені гідрофільні властивості, тому поглинають всю присутню у повітрі вологу, утворюючи фосфорні кислоти (Brazell R.S., 1984). Кінцевими продуктами взаємодії продуктів горіння фосфору у довкіллі є солі фосфорних кислот (рис. 1). Також (за даними МР "Фосфатні руди", 2007) приховану небезпеку мають домішки — небезпечні токсиканти F, As, Sr, Hg, Cd, U, що можуть бути присутніми у масі жовтого фосфору, окрім оксидів та червоного фосфору, які надають йому жовтого забарвлення (табл. 1).

Метою роботи був аналіз можливих небезпечних наслідків для водойм та їх забруднення сполуками фосфору у зв'язку з аварією.

Матеріали дослідження:

□ проби рідини, що утворилася на місці пожежогасіння (фото);

□ проби води з меліоративного каналу біля місця аварії;

□ проби джерел питного водопостачання (криниць, свердловин), розташованих у зоні аварії (рис. 2 — **вміщено на 3 стор. вкладки**);

□ результати моніторингових

ФОСФОРНАЯ АВАРИЯ: ВОЗМОЖНАЯ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ВОДОЕМОВ

Колинковский А.Н., Псарева Т.С., Шапошникова Т.А., Билецкая О.Б.

В результате железнодорожной аварии 16.07.2007 г. у с. Ожидов Бужского района Львовской области произошло вытекание из цистерн и горение желтого фосфора. Часть жидких продуктов, образовавшихся при пожаротушении, попала в окружающие поверхностные водоемы. Исследования воды на содержание общих фосфатов (27.07.2007) показали, что высокие концентрации общих фосфатов содержались на месте пожара — 2000 мг/дм³ и в меліоративном канале неподалеку от места аварии — 114 мг/дм³, который впадает в р. Солотвину (приток р. Западный Буг). Результаты рентгенфлюорисцентных исследований проб, отобранных непосредственно с места аварии и ближайших участков распространения продуктов горения, показали отсутствие (<10⁻⁴ мг/кг) соединений токсикологически опасных химических элементов (F, As, Hg, Cd, U и др.).

Кратковременное повышение уровня фосфатов в воде водоемов не несет опасности прямого отравления для человека и животных, однако существует риск роста эвтрофикации водоемов вследствие попадания фосфатов. В случае подобных аварий можно рекомендовать проводить пожаротушение сухим способом; оперативно создавать защитные валы вокруг места выбросов; своевременно эвакуировать остатки с места пожаротушения.

© Колінковський О.М., Білецька О.Б., Псарьова Т.С., Шапошникова Т.О. СТАТТЯ, 2010.

досліджень, проведених лабораторіями санітарно-епідеміологічної служби та екологічного нагляду.

Методи дослідження. Рентгенфлюоресцентний аналіз (на приладі СЕР-01). Якісний аналіз виконували прямим набором спектрів. Кількісні визначення здійснювали за методом введення у пробу внутрішніх стандартів з подальшим регресійним аналізом. Дослідження методом рентгенфлюорис-



ЯКІСТЬ ДОВКІЛЛЯ І ЗДОРОВ'Я НАСЕЛЕННЯ

Схема утворення продуктів горіння жовтого фосфору

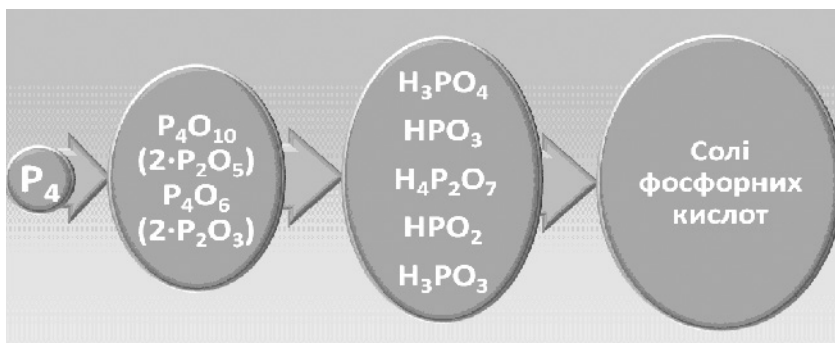


Рисунок 1

центного аналізу провадили на приладі СЕР-01 (спектрометр енергії рентгенівського випромінювання) виробництва ООО "Елватех" з програмним забезпеченням ElvaX (ООО "Елва-

Таблиця 1

Вміст домішок хімічних елементів у білому фосфорі, що реалізується для промислових потреб (Yen R.L., 1983)

Атом хімічного елемента	Вміст, мкг/г фосфору
Бор	715
Кадмій	0,88
Магній	3,60
Цинк	0,88
Кремній	377
Мідь	1,22
Нікель	0,96
Марганець	0,58
Кальцій	18,3
Молібден	0,09
Кобальт	0,57
Алюміній	20,0
Ванадій	4,2
Хром	0,49
Залізо	94,0
Свинець	1,28
Барій	0,45
Натрій	9,50
Арсен	84,0

тех"). Вимірювання здійснювали у такому режимі: напруга, що подається на рентгенівську трубку, — $U=45$ В, інтенсивність — 2000-2300, час експозиції — 300 сек. Пробопідготовка полягала у концентруванні водних розчинів методом випаровування.

Фотометричні методи (ДСТУ ISO 6878:2003). Методи ґрунтуються на визначенні фосфат іону у розчинах при взаємодії з молібденовокислим амонієм у присутності відновника. Кількісна оцінка провадиться за густиною оптичного поглинання блакитного молібденово-фосфатного комплексу.

Результати дослідження. Дослідження води на вміст загальних фосфатів (від 27.07.2007 р.) показали, що високі концентрації загальних фосфатів утримувалися на місці пожежі (2000 мг/дм³) та у меліоративному каналі поруч з місцем аварії (114 мг/дм³), який впадає у р. Солотвину (притока р. Західний Буг). Для більшості джерел питного водокористування поблизу місця аварії (радіус 2 км) фосфати визначались у малих кількостях (на межі чутливості методів дослідження). Наприклад, у свердловині (100 м глибина) у с. Ожидів — 0,01 мг/дм³, у накритій криниці (15 м глибина) с. Ожидів — 0,02 мг/дм³.

Незначне перевищення фосфатів у накритій криниці с. Янгелівка (4,2 мг/дм³) складно пов'язувати з фактом аварії, оскільки при відборі проб було наявне порушення гігієнічних норм утримання криниці (не було належної відстані до місця скидання побутових стоків).

За результатами рентгенфлюорисцентних досліджень у рідині, що утворилася на місці пожежогасіння, відсутні токсичні хімічні елементи (арсен, кадмій, свинець, кобальт тощо), які можуть бути супутніми домішками жовтого фосфору (табл. 2).

За результатами моніторингових досліджень екологічного нагляду та санітарної служби у Львівській області не встановлене забруднення джерел питного водокористування фосфатами понад рівень ГДК (3,5 мг/л) (табл. 3). Найвищі концентрації були встановлені санітарною службою у с. Стремільче (Радехівського району) (табл. 3).

Фосфорна кислота за токсичністю при надходженні пероральним шляхом належить до помірно небезпечних речовин.

Таблиця 2

Середній вміст хімічних елементів у пробах з місця пожежогасіння, %

Хімічний елемент	Вміст, %
Si	0,008±0,003
P	0,481±0,211
S	0,618±0,320
Cl	0,096±0,067
K	5,003±0,055
Ca	87,773±0,980
Fe	5,604±0,460
Cu	0,107±0,056
Zn	0,039±0,002
Br	0,031±0,011
Sr	0,230±0,006

PHOSPHORIC FAILURE: POSSIBLE TOXICOLOGICAL AND ECOLOGICAL DANGER FOR OPEN WATERS

Kolinkovsky A.N., Psareva T.S., Shaposhnikova T.A., Bilecka O.B.

16.07.2007 near v. Ozhdiv Busk district of the Lvov area the following from cisterns and burning of yellow phosphorus happened as a result of railway failure. Part of liquid products which appeared during the fire extinguishing got in surrounding open waters. Researches of water on maintenance of general phosphates (27.07.2007) revealed, that the high concentrations of general phosphates had been contained in place of fire – 2000 mg/l and in a reclamative channel next to the place of failure – 114 mg/l, which falls as

r. Solotvina (an influx is Western Bug). The results of X-ray fluorescent researches of tests, selected directly from the scene of accident and the nearest areas of distribution of products of burning, rotined absence ($<10^{-4}$ mgs/kg) of connections toxicologically dangerous chemical elements (F, As, Hg, Cd, U et al.). The brief increase of level of phosphates in water of open waters does not carry a direct toxic hazard for a man and animals; however there is a risk of growth of eutrophication of reservoirs because of hit of phosphates. It is possible to recommend in the case of similar failures to conduct fire working as a dry-process; to create protective billows quickly round the place of extras; in good time to evacuate tailings from the place of extinguishing of fire.

ЛД₅₀ (середня смертельна доза) для мишей та щурів становить 1250 мг/кг маси тіла (Сигова Н.В., 1983). Середні смертельні дози солей фосфорної кислоти з більшістю лужних та лужно-земельних металів при пероральному надходженні для мишей та щурів виявляються більшими від 1 г/кг маси тіла і лише за умов одночасного введення концентрованого розчину (M.L. Weiner, 2001). Отже, при споживанні води, забруд-

неної сполуками фосфору на рівнях, які спостерігалися у поверхневих водоймах, небезпека отруєння практично відсутня. Для порівняння, за даними офіційного сайту виробника, у напої Соса-Сола міститься фосфорна кислота і фосфати у кількості 55 мг фосфору на 330 мл. Таким чином, випиваючи лише одну пляшку цього напою, пересічний споживач одержує 169 мг фосфатів. За такого вмісту поліфосфатів вода стає непридатною для споживання за органолептичними властивостями (утворення каламуті, специфічний смак). Гранично допустиму концентрацію поліфосфатів 3,5 мг/л було встановлено не за токсикологічною лімітуючою ознакою.

Проте дослідження, які стали основою для встановлення стандартів Канади, свідчать, що фосфати у водоймах слід нормувати на рівні не вище 0,2 мг/дм³ (за PO₄) за критерієм впливу на фотосинтезуючі організми. При підвищенні вмісту неорганічних сполук фосфору процеси евтрофікації стрімко посилюються, що супроводжується суцесією видів водоростей, зниженням вмісту кисню у водоймі та повторним додатковим підвищенням анаеробної евтрофікації

водойм з накопиченням токсичних продуктів (рис. 3). Це може бути причиною замору риби, робить водойми небезпечними і непридатними для відпочинку. Споживання такої води може викликати захворювання у тварин та людини (Кирпенко Ю.А., 1977).

Таким чином, результати рентгенфлюорисцентних досліджень проб, відібраних безпосередньо з місця аварії та найближчих ділянок поширення хмари продуктів горіння, показали відсутність ($<10^{-4}$ мг/кг) сполук токсикологічно небезпечних хімічних елементів (F, As, Hg, Cd, U та інших), пов'язаних з аварійним викидом фосфору у довкілля. Внаслідок аварії за результатами моніторингових досліджень не встановлено забруднення джерел питного водокористування фосфатами, що перевищувало рівень ГДК (3,5 мг/л). Короткочасне (до 1 тижня) підвищення рівня фосфатів у воді водойм не несе небезпеки прямого отруєння для людини та тварин, оскільки токсична доза є у десятки раз вищою за ту, яку можна одержати при споживанні води з вмістом фосфатів на рівні ГДК.

Деякі закордонні екологи та гігієністи наполягають, що фосфати у водоймах слід нормувати на рівні не вище 0,2 мг/дм³ (за PO₄) за критерієм впливу на фотосинтезуючі організми, тому що при підвищенні вмісту неорганічних сполук фосфору процеси евтрофікації стрімко посилюються.

У разі подібних аварій можна рекомендувати проводити

пожежогасіння сухим способом;

вчасно створювати захисні

Таблиця 3
Вміст поліфосфатів в окремих точках у районах поблизу місця аварії за даними санітарної служби та екологічного нагляду у Львівській області, мг/дм³

Місце відбору	Дата	19.07	01.08	08.08	10.08
РАДЕХІВСЬКИЙ Р-Н					
с. Нивці			0,52	0,52	
с. Трійця			0,92	0,65	
с. Лопатин			0,28	0,16	
с. Березівка			0,14	0,057	
с. Сморгів			0,8		0,6
ЗОЛОЧІВСЬКИЙ Р-Н					
Загалом			0,01	0,01	
К.-БУЗЬКИЙ Р-Н					
с. Незнанів			0,21		0,19
с. Грядя			0,62		0,5
с. Полонина			0,58		0,46
БРОДІВСЬКИЙ Р-Н					
Загалом			0,01		0,01
МІСЦЕ АВАРІЇ					
с. Ожидів			0,9		0,65
с. Янгелівка	1,7		1,5		
с. Закомар'я	0,67		1,2		
с. Сидори			1,0		
с. Соколівка			0,54		

Місце пожежі станом на 25.07.2007. На місці пожежогасіння ведуться роботи з підняття пошкоджених цистерн та збір фосфорних решток. На фото — ліквідатори та велика калюжа продуктів горіння жовтого фосфору з водою та засобами, що застосовувалися для пожежогасіння (Сніжок-1, Софір, ПО-6К, ТЭАС). 11 пожежних поїздів щодоби виливали близько 60 тонн засобів для пожежогасіння.



Фото

5. Brazell J.H., Mon-eyhun W., Holmbera Y.L. The Chemical and Physical Characterization of Phosphorus Smokes for Inhalation Exposure and Toxicology Studies Chemical Characterization and Toxicologic Evaluation of Airborne Mixtures Final Report R.S. — 1984. — Project Order Nos. 9600. — 0027, MD 21701 — 61 p.

6. Walsh M.E., Collins C.M., Calkins D.J., Roeb B.D. Waterfowl mortality in Eagle River Flats, Alaska: The role of munitions compounds. Report Racine, C.H. — 1992. — № CRREL-92-5, U.S. A Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH.

7. Кирпенко Ю.А., Сиренко Л.А., Орловский В.М., Лукина Л.Ф. Токсины синезеленых водорослей и организм животного. — К., 1977. — 252 с.

Надійшла до редакції
07.04.2009.

Рисунок 3

вали довкола місця викиду;

□ своєчасно евакуювати залишки з місця пожежогасіння.

ЛІТЕРАТУРА

1. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Фосфатные руды. — МПР России от 03.04.2007 № 11-17/0044-пр. — 42 с.

2. Yen R.L., Wentzel R.S., Bane J.M. Programmatic life cycle environmental assessment for smoke/obscurants: red, white and plasticized white phosphorus // Journal: NTIS Report. — 1983. — A11-A135910, № 2. — 74 p.

3. Сигова Н.В. Токсикологическая характеристика фосфорной кислоты и некоторых ее хромовых солей, используемых в качестве связующих в производстве огнеупоров // Гигиена труда и проф. патология в цветной и черной металлургии. — М., 1983. — С. 65-69.

4. Weiner M.L., Salminen W.F., Larson P.R. et al. Toxicological review of inorganic phosphates // Food Chemistry and Toxicology. — 2001. — № 39. — P. 759-786.

Фосфати та евтрофікація

Дослідження, які стали основою для встановлення стандартів Канади, свідчать, що фосфати у водоймах слід нормувати на рівні не вище 0,2 мг/дм³ (за PO₄) за критерієм впливу на фотосинтезуючі організми

