

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАУКОВА РОБОТА

для участі у Всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт
з природничих, технічних і гуманітарних наук
у галузі «Екологія»

Тема: Екологічна безпечність сучасних безфосфатних мийних засобів для
водних екосистем

Шифр роботи: «Безфосфатні засоби»

АНОТАЦІЯ

Конкурсна наукова робота: 33 с., 18 рис., 2 табл., 30 джерел.

Об'єкт дослідження – вплив мийних засобів на водні екосистеми.

Предмет дослідження – визначення безпечності впливу сучасних безфосфатних мийних засобів на водні екосистеми методами біотестування.

Метою роботи було дослідження екологічної безпечності впливу сучасних мийних засобів на гідробіонтів, проведене в умовах експерименту.

Методи дослідження: аналітичні, хімічні, токсикологічні, статистичні методи обробки даних.

Актуальність. Серед різних поширених забруднень мийні засоби мають значні ризики для природних екосистем. Найбільш поширеними є ті з них, що містять фосфати, про шкідливість яких є багато свідoctв. Потрапляючи у водойми зі стічними водами, вони уражають водяну фауну і флору. Евтрофікація, піноутворення, зміна поверхневого натягу та рН води, помутніння, зменшення біорізноманіття - такі їх наслідки потрібно контролювати. Тому виробництво сучасних мийних безфосфатних засобів є важливим і розвинені країни давно віддають їм перевагу. Однак їх вплив на водні екосистеми залишається мало вивченим і є на сьогодні актуальним завданням для дослідників.

Наукова новизна: зроблено аналіз впливу сучасних безфосфатних мийних засобів на дафній та два види водоростей в експериментальних умовах.

Практичне значення: результати дослідження впроваджені для розробки та реалізації комплексної програми ТОВ «Науково-виробничий центр «ІНГЕОКОМ», спрямованої на захист водних екосистем та зниження вмісту фосфатів у водних об'єктах України.

Особистий внесок авторів: аналіз наукової літератури за темою роботи, проведення експериментальних досліджень на базі Інституту гідробіології НАН України, опрацювання та аналіз отриманих результатів, підготовка до впровадження результатів дослідження.

ЗАБРУДНЕННЯ ВОДИ, БЕЗФОСФАТНІ МИЙНІ ЗАСОБИ, БІОТЕСТУВАННЯ, ВОДОРОСТІ, ДАФНІЇ, ВОДНІ ЕКОСИСТЕМИ

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1. ВПРОВАДЖЕННЯ БЕЗФОСФАТНИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ - ПЕРСПЕКТИВА ЗМЕНШЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ.....	5
1.1. Сучасні мийні засоби як джерела забруднення водногосередовища.....	5
1.2. Вплив мийних засобів на біоту водних екосистем	
1.3. Шляхи вирішення проблеми забруднення довкілля мийними засобами в розвинених країнах	10
2.МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МИЙНИХ ЗАСОБІВ НА ПРІСНОВОДНИХ ГІДРОБІОНТІВ.....	16
2.1.Характеристика складу та властивостей мийних засобів.....	16
2.2.Представники прісноводної біоти як тест-об'єкти досліджень.....	18
2.3.План проведення експериментальних досліджень.....	19
2.4.Визначення вмісту загального фосфору	19
3.ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕЧНІСТЬ СУЧАСНИХ БЕЗФОСФАТНИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ ДЛЯ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ.....	20
3.1.Визначення екологічної безпечності мийних засобів методом біотестування на <i>Daphnia magna</i>	
3.2. Оцінка безпечності мийних засобів для водних екосистем з використанням водоростей.....	
3.3.Порівняльна характеристика впливу мийних засобів на прісноводних гідробіонтів та їх екологічної безпечності.....	23
ВИСНОВКИ.....	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	31
Додаток 1. Участь авторів роботи у експериментальних дослідженнях.....	31
Додаток 2. Участь авторів роботи у Всеукраїнській акції“СТОП ФОСФАТИ”	32

ВСТУП

Застосування мийних (МЗ) засобів для підтримання чистоти приміщень, одягу і особистої гігієни людини є безперечним досягненням цивілізації. Швидкий розвиток хімічної промисловості викликав появу величезної кількості різноманітних товарів побутової хімії, які отримали широке визнання. Побутова хімія супроводжує нас всюди: на кухні, у ванній, в туалеті, в офісних приміщеннях, в кафе і ресторанах. Вона необхідна для підтримання чистоти, для прання білизни, для видалення забруднень, освіження повітря, миття посуду. Двадцять перше століття внесло в прибирання нове значення: якщо раніше домашня робота забирала багато сил і часу, то тепер з допомогою сучасних МЗ, результат досягається з мінімальними їх витратами. Однак, підтримуючи чистоту з допомогою МЗ, ми недооцінюємо шкоду, яку вони приносять. Велика частина пральних порошків містять поліфосфати, небезпечні не тільки для здоров'я людини, але і для навколишнього середовища. Поверхнево активні речовини (ПАР), хлор, вуглекислий газ, оксиди азоту, фенол, формальдегід, ацетон, аміак, ензими, відбілювачі, абразивні речовини, ароматизатори - ось далеко не повний список хімічних речовин, які містяться в повсюдно використовуваній побутовій хімії. Всі ці компоненти біологічно агресивні. Потрапляючи в потік стічних вод, мийні засоби можуть мати далекосяжні наслідки для навколишнього середовища, насамперед, водних екосистем [1]. Надмірне надходження фосфору до водойм внаслідок антропогенного забруднення, а саме, використання фосфатів у мийних засобах, викликає евтрофікацію, і, як наслідок, накопичення біотоксинів, погіршення якості води та загибель гідробіонтів. Проявляючи різноплановий вплив на фізіолого-біохімічні процеси у водяних тварин, фосфати можуть суттєво впливати на метаболізм та репродукцію, модифікувати адаптивні реакції, викликані абіотичними чинниками, ускладнюючи таким чином пристосування до навколишнього середовища, що постійно змінюється [1,2]. Це впливає на здатність водних екосистем до самоочищення, якість питної води та на людину, як кінцевого споживача.

На сьогодні всі розвинені країни переходять на заміну фосфатних мийних засобів безфосфатними. В той же час, актуальною задачею є з'ясування їх впливу на водні екосистеми, який ще не вивчений достатньо, щоб визначити їх екологічну безпечність.

В роботі розглянуто проблему впливу сучасних безфосфатних мийних засобів на водні екосистеми та визначення їх екологічної безпечності.

1. ВПРОВАДЖЕННЯ БЕЗФОСФАТНИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ - ПЕРСПЕКТИВА ЗМЕНШЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ

1.1. Сучасні мийні засоби як джерела забруднення водного середовища

Серед промислових забруднень значна увага приділяється екологічним проблемам, що виникають внаслідок виробництва та застосування мийних засобів. Термін "мийний засіб" почали застосовувати для позначення синтетичних замінників мила, але сьогодні це будь-який компонент, який можна використовувати в такій якості. Мийні засоби широко використовуються у промислових та побутових цілях. Проблема седиментації звичайного мила в жорсткій воді призвела до розвитку синтетичних органічних хімічних речовин, структурні характеристики яких подібні до мила, хоча їх хімічні характеристики відрізняються і вони мають здатність відмивати забруднення у воді різної жорсткості [3].

Сучасні мийні засоби - це величезний спектр різноманітних товарів, які в даний час випускає хімічна промисловість. Виробництво синтетичних компонентів для них засновано на дешевій сировинній базі, часто на продуктах переробки нафти і газу. Вони, як правило, не утворюють малорозчинних у воді солей кальцію і магнію. Синтетичні мийні засоби (СМЗ) – це, насамперед, натрієві солі кислих складних ефірів вищих спиртів і сірчаної кислоти. Мийні засоби працюють, оскільки вони амфіфільні: частково гідрофільні (полярні) і частково гідрофобні (неполярні). Їх подвійна природа полегшує змішування гідрофобних сполук (таких, як олія та жир) з водою.

Оскільки повітря не є гідрофільним, миючі засоби також є піноутворювачами різної міри. Головним компонентом МЗ є поверхнево-активні речовини (ПАР). Інші складові можуть включати відбілюючі фактори (що вивільнюють хлор або кисень), соду, рідке скло (солі кремнієвої кислоти), наповнювачі, піноутворювачі, стабілізатори, речовини, що помякшують воду (фосфати, цеоліти та полікарбонатові кислоти), парфумерні та суспендуючі речовини, ферменти, барвники, оптичні відбілювачі, бактерицидні речовини (четвертинні сполуки амонію) та інші матеріали [3-5] ,(рис.1).

ПАР - це молекули, які мають амфіфільну природу з гідрофобним вуглеводневим хвостом і гідрофільною групою - головою. Полярна частина, або гідрофільний компонент, містить функціональні групи: -ОН, -СООН, -SO₃H, -О- і т.п., або, частіше, їх солі -ONa, -COONa. Гідрофільна головна групова визначає мийний засіб як аніонний, катіонний, неіоногенний або амфотерний; всі вони можуть бути використані в рецептурах. Найчастіше як ПАР застосовується лінійний алкілбензолсульфонат (LAS) - аніонний детергент, токсичний для водних організмів та людини [4-5].

ПАР використовуються для посилення змочувальних, піноутворюючих, диспергуючих та емульгуючих властивостей мийних засобів. Фосфати додають для пом'якшення жорсткої води. Важлива властивість ПАР - поверхнева активність, тобто здатність молекул адсорбуватися на кордоні поділу фаз і знижувати поверхневий натяг рідини, щоб змочити забруднену поверхню. Молекули розчинених речовин, вклинюючись між молекулами води, роблять поверхневу плівку менш міцною. Мило різко - більш ніж в два рази - знижує поверхневий натяг. Це означає, що мильна вода може проникати в найвіддаленіші куточки, в найдрібніші пори. Мийна дія ПАР обумовлена ще й тим, що детергенти утворюють високостійкі піни, гідрофобні бульбашки яких флотують частки забруднень. Поступаючи зі стічними водами в річки і водойми, ці речовини утворюють на поверхні води «гори» стійкої піни. В цьому випадку страждають всі організми, що знаходяться в цих водоймах.

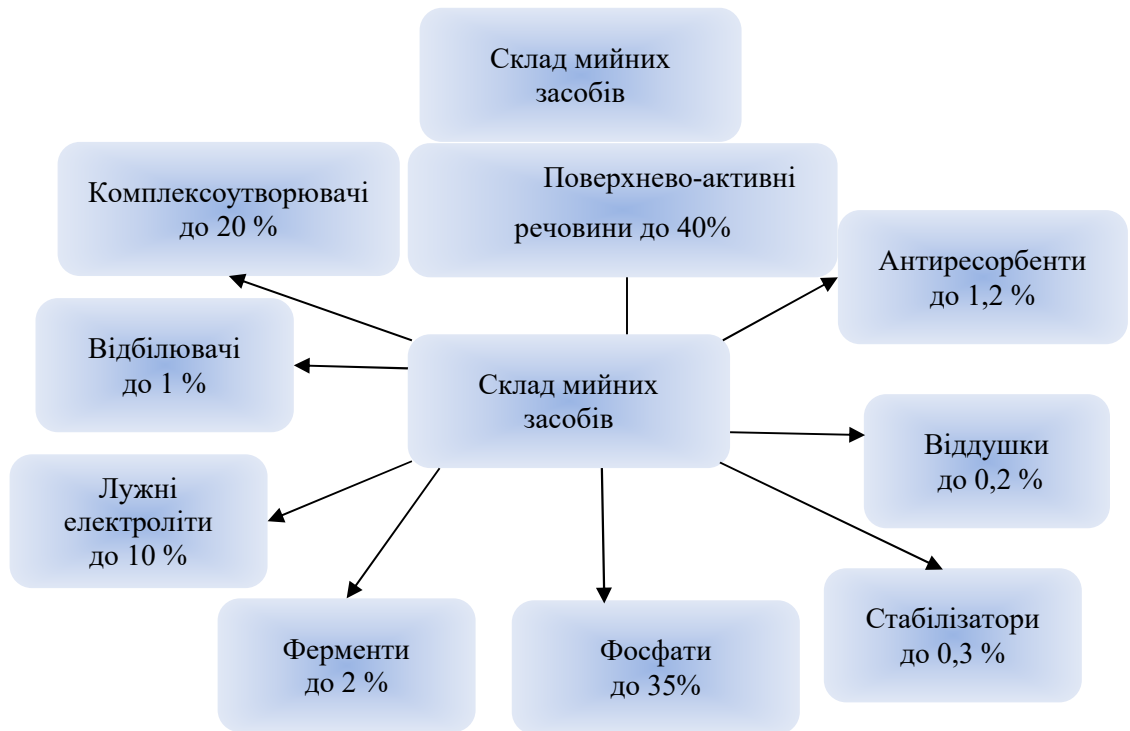


Рис.1.1. Склад мийних засобів

Наприклад, в річці Темзі загинуло все живе, і навіть було утруднено судноплавство через піну, що скупчилася в межах Лондона [4].

Один з основних негативних ефектів ПАР в навколишньому середовищі - зниження поверхневого натягу. У водоймах зміна поверхневого натягу призводить до зниження показника утримування CO₂ і кисню в масі води[5]. Так як майже всі ПАРмають позитивну адсорбцію на частинках землі, піску, глини, осадах, то вони можуть вивільняти іони важких металів, утримувані цими частинками, тим самим підвищуючи ризик надходження цих речовин в біоту.Дію аніонних ПАР(найбільше використовуваних у складі МЗ)на водянні організми пов'язують з їх впливом на проникність клітинних мембран, а також інгібуванням ферментативних систем мікроорганізмів. Неіоногенні ПАР практично не мають такої дії.Постійне зростання споживання неіонних поверхнево-активних речовин в останні роки обумовлене тим, що вони менше забруднюють навколишнє середовище (розкладаються на100%) і виявляють мийну дію навіть у жорсткій воді [6,7].

Великою проблемою для довкілля стало використання у мийних засобах значної кількості сполук фосфору. Сучасні мийні засоби можуть містити до

30-50% пентанатрійди- або трифосфату (наприклад, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) і деяку кількість поліфосфатів. Вони міцно пов'язують дво- і тривалентні іони металів, що пом'якшує воду та усуває бруд, який складається з важкорозчинних сполук. Крім того, поліфосфати підсилюють дію поверхнево-активних речовин [6-8]. Адсорбуючись на волокнах, молекули поліфосфатів відокремлюють частки бруду з поверхні тканини і внаслідок електростатичного відштовхування сприяють їх розподілу в мийному розчині. Однак вони мають і істотний недолік - забруднюють навколишнє середовище. Продукти гідролізу поліфосфатів накопичуються в стічних водах, потрапляють у природні водойми, а оскільки фосфор - необхідний компонент для живлення рослин, то створюється небажана концентрація цих поживних речовин, що викликає таке велике лихо, як евтрофікація водойм.

Потрапляючи після прання разом зі стічними водами у водойми, фосфати діють як добрива. «Урожай» водоростей в водоймах починає рости не по днях, а по годинах. Водорості, розкладаючись, виділяють в величезних кількостях метан, аміак, сірководень, які знищують все живе у воді і порушують екосистему водойм [9]. В багатьох країнах законодавчо заборонили застосування фосфатних СМЗ. Евтрофікація призводить до масового розвитку не тільки мікроскопічних водоростей, але й інших мікроорганізмів, бактерій, що розкладають органічну речовину. При цьому витрачається значна кількість кисню, а в воду виділяються токсичні продукти розпаду, що призводить до погіршення умов проживання гідробіонтів. СМЗ ще й сильні дезоксигенатори, тобто речовини, активно руйнують розчинений у воді кисень. Тому вони небезпечні для всього живого у воді навіть в дуже малих концентраціях. Наприклад, встановлено, що вміст у 1 л води 1 мг МЗ токсичний для риби [10].

Більшість розвинених країн знайшли фосфатам безпечніші альтернативи. Найбільш популярна заміна триполіфосфатам (ТПФ) - біологічно і екологічно інертні мінерали цеоліти. З хімічної точки зору, вони відносяться до алюмосилікатів. Цеоліти мають високі іонообмінні властивості - здатні вибірково поглинати і віддавати різні іони і молекули. Вони не викликають

"налипання" ПАР на тканину, в результаті чого та легко виполіскується. В той час як при пранні стандартними фосфатними порошками ПАР повністю не вимиваються навіть після 10 полоскань в гарячій воді, залишаючись на деяких тканинах, наприклад, на шерсті, в потенційно небезпечних концентраціях аж до чотирьох діб. Але, як виявилось, пральні порошки на базі цеолітів, поряд з підвищеною екологічною безпекою, мають істотні гігієнічні недоліки: високий вміст силікатів, що викликає знежирення шкіри; вміст більше 7% аніонних ПАР, замість гігієнічної норми 5%.

Одним з основних критеріїв екологічної безпечності є здатність до біорозкладу ПАР, які входять до складу МЗ. Більшість ПАР, які використовуються в даний час, містять компоненти, які швидко і ефективно розкладаються. Наприклад, алкілсульфати і мила, отримані з жирів, тому що вони містять нерозгалужені вуглеводневі ланцюги, які по «зубах» багатьом бактеріям. А ось алкіларілсульфонати, які входять в певних кількостях практично в усі СМЗ, розкладаються гірше, їх розгалужені ланцюги бактерії «переварити» не можуть [9-11]. Забруднення водою мийними засобами ускладнюється ще й тим, що навіть їх біологічне руйнування не є вирішенням проблеми, так як самі продукти такого руйнування в деяких випадках є токсичними. Мікроорганізми, пропускаючи через себе воду і отримуючи таким чином поживні речовини, разом з ними отримують і дозу забруднювача. Забруднення поширюється по харчовому ланцюгу, концентрація такої речовини на одиницю ваги кожного наступного консумента зростає.

Хімічні компоненти: хлор, відбілювачі, консерванти, дезінфектори практично не розщеплюються. Потрапляючи в стічні води, вони знищують життя водою. Узагальнена схема впливу мийних засобів на довкілля представлена на рис.1.2.

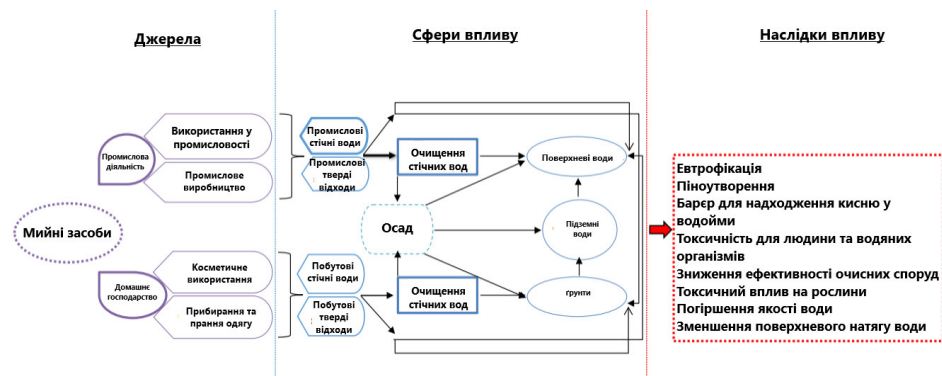


Рис. 1.2. Вплив мийних засобів на довкілля

1.2. Вплив мийних засобів на біоту водних екосистем

Основний негативний вплив мийних засобів на водні екосистеми сьогодні пов'язують з фосфатами та ПАВ. 1 грам фосфатів провокує ріст від 5 до 10 кілограмів синьо-зелених водоростей.

Вивчення процесу гідролізу мийних засобів на основі поліфосфатів (ПФ) показало, що період їх напіврозпаду в стічних водах становить 7,3 год при 15 °C і 3,0 год при 20 °C [12]. Потрапивши у воду, сполуки фосфору включаються в біохімічні цикли внутрішньоводоймних процесів його колообігу і вже практично не залишають її; результатом є надлишкова продукція автотрофів, особливо водоростей і ціанобактерій. Синьо-зелені водорості під час розмноження утворюють на поверхні води щільне «покриття», що не пропускає сонячне світло і кисень. Ця висока продуктивність призводить до зростання бактеріальної популяції і високих темпів дихання, що спричиняє гіпоксію або аноксію в погано перемішуваних придонних водах, а також в поверхневих водах вночі в тихих, теплих умовах. Низький рівень розчиненого кисню викликає загибель водяних тварин і вивільнення багатьох речовин, зазвичай зв'язаних донними відкладами, у тому числі різних форм P. Це, в свою чергу, підсилює евтрофікацію [9,10]. При відмиранні цих водоростей у водоймах розвиваються гнилісні процеси. Бактерії, що окислюють органічні сполуки водоростей, активно споживають кисень, тому у водоймах починає його бракувати. Це призводить до кисневого голодування і загибелі риби та іншої

фауни у водоймах. Підвищені концентрації фосфору впливають на життєдіяльність безхребетних тварин. Так, при збільшенні концентрації фосфору у воді різко зростає смертність дафній, коловерток, діаптомусів, що впливає на здатність водойм до самоочищення внаслідок діяльності організмів-фільтраторів[9-13].

Оскільки фосфор, як один із основних елементів фосфатної буферної системи, відіграє важливу роль у механізмі підтримання кислотно-лужної рівноваги в крові та інших біологічних рідинах організму риб, то його надлишок призводить до порушення фізіологічної рівноваги і загибелі. При підвищенні концентрації фосфатів у воді є загроза розвитку ацидемії (зростання кислотності біологічних рідин). Завдяки цьому може порушуватися підтримання балансу кислих і лужних елементів у крові, а відповідно і кислотно-лужної рівноваги в організмі риб[9,14]. Окрім того, всі мийні засоби руйнують зовнішні шари слизу, які захищають рибу від бактерій та паразитів. Показано, що накопичення ПАР у воді за короткий час може порушувати зір риб, а також ушкоджує зябра [15].

Отже, для підтримання екологічної рівноваги у водних екосистемах необхідно контролювати вміст фосфатів у воді і не допускати його перевищення.

1.3. Шляхи вирішення проблеми забруднення довкілля мийними засобами в розвинених країнах

Багато європейських країн ще два десятиліття тому запровадили законодавче обмеження використання фосфатів. Відтоді вони досягли значних результатів, що покращило екологічний стан водойм.

На сьогоднішній день в Німеччині, Італії, Австрії, Норвегії, Швейцарії та Нідерландах діє законодавство, яке забороняє використання фосфатів у пральних порошках. У цих країнах навіть шампунь для автомобілів виробляється на безфосфатних основі. У Бельгії більше 80% порошків не містять фосфатів, у Фінляндії і Швеції - 40%, в Великобританії та Іспанії – 25%, у Данії – 54%, Франції – 30%, Греції та Португалії – 15%. У Японії вже у 1986

році фосфатів у пральних порошках не було взагалі. Закони про заборону фосфатів у прально-мийних засобах діють у Корейській Республіці, на Тайвані, в Гонконгу, Таїланді, ПАР. У США такі заборони охоплюють понад третину штатів [16]. У Німеччині після введення обмежень на вміст фосфатів в миючих засобах та внесення змін в технологію їх виготовлення, концентрація фосфатів у стічних водах, що поступають на станції аерації, зменшилася до 8-12,5 мг/л. Фосфати є одними з найбільш агресивних забруднювачів води. З огляду на це світова спільнота встановила дуже жорсткі вимоги до вмісту фосфатів у стічних водах, питній воді і продуктах харчування. Зокрема, у західних країнах вміст фосфатів у поверхневих водах не має перевищувати 1 мг/дм³, у питній воді — бути на рівні 0,03 мг/дм³ [17]. Слід зазначити, що в Україні гранично допустимі концентрації (ГДК) фосфатів у воді для рибного господарства та питній воді становить 3,5 мг PO₄/дм³, або 0,2 мг P/дм³ [5]. В той же час відомо, що дія сильних аніонних ПАР сприяє сильним порушенням білкового, жирового і вуглеводного обміну, імунітету, ураженням мозку, печінки, легенів. Ці речовини впливають на значне зниження бар'єрної функції шкіри [18]. Тільки по цих факторах в Європі визначили всю шкоду миючих засобів і заборонили використання аніонних ПАР при виготовленні пральних порошків. Проникаючи в мікросудини шкіри, вони всмоктуються в кров і поширюються по всьому організму.

Світова гігієнічна наука визначила три основних напрямки щодо зниження токсичності пральних порошків. Перше з них - це заміщення фосфатів, пом'якшення води іншими речовинами. Відомі фірми "Henkel" (Німеччина) і "P & G" (США) розробили рецептуру на базі цеолітів, патент виданий в 1973 році. Однак знадобилося ще дев'ять років, щоб в 1982 році було розпочато масове їх виробництво. В даний час безфосфатні порошки на базі цеолітів займають провідне місце в більш ніж 50 розвинених країнах світу [19-22]. Інший напрямок щодо зниження токсичності пральних порошків - введення законодавчих обмежень щодо застосування особливо небезпечних для навколишнього середовища речовин у складі МЗ. Третій напрям - повне

заміщення фосфатів і цеолітів у МЗ, розробка рецептур і виробництво принципово нових пральних порошоків третього покоління, які перевершували б по споживчими властивостями, гігієнічним і екологічним показникам пральні порошки на базі цеолітів, оскільки цеоліти, на жаль - не панацея. Найбільш гігієнічно і екологічно безпечні пральні порошки не повинні містити наступні хімічні компоненти: фосфати, цеоліти, хлор, сульфати, силікати, аміак, бор. Суворо обмежена кількість аніонних ПАР - не більше 2%; неіоногенних ПАР одного виду - не більше 3%; солей токсичних кислот - не більше 1%; катіонних ПАР - не більше 2%; синтетичних ароматизаторів - не більше 0,01% , або ідеально - без запаху; пилу –не більше 0,5%. Встановлено також нормативи щодо забезпечення високого ступеня виполіскування МЗ з тканин.

Сьогодні спостерігається позитивна динаміка зростання кількості засобів побутової хімії з поліпшеними екологічними характеристиками, пов'язана з прийняттям у 2008 році Технічного регламенту мийних засобів, адаптованого до вимог ЄС (Регламент № 648/2004 Європейського Парламенту та Ради ЄС від 31 березня 2004 р. про мийні засоби), згідно з яким обмежується вміст сполук фосфору на рівні 0,05% з 2017 року та встановлюються вимоги до біорозкладності ПАР на рівні 70% за 28 днів (за загальним органічним карбоном).

Отже, контроль на державному рівні за складом сучасних МЗ ,особливо кількості фосфатів та ПАР, що використовуються у них, має важливе значення для покращення якості води, забезпечення охорони довкілля і громадського здоров'я [22,23].В Україні необхідна послідовна політика уряду, щоб стимулювати виробників мийних засобів розроблювати і пропонувати населенню екологічно безпечні товари, а також заборонити продаж імпортової продукції, що не відповідає екологічним та гігієнічним вимогам.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МИЙНИХ ЗАСОБІВ НА ПРІСНОВОДНИХ ГІДРОБІОНТІВ

Наукова робота виконувалась на базі Інституту гідробіології НАН України на основі договору про співпрацю.

2.1. Характеристика складу та властивостей мийних засобів

Для дослідження були обрані пральні порошки, представлені на ринку України, які користуються широким попитом різних верств населення. Для порівняння впливу на гідробіонтів визначені 4 види пральних порошоків, з яких 3 були безфосфатними, а один містив фосфати. З метою запобігання звинувачень у рекламі або антирекламі певних брендів, тут не наводяться назви використаних пральних порошоків. Були використані наступні МЗ:

МЗ-1- безфосфатний, на основі глюконату натрію, середньої цінової категорії (Україна); склад : аніонні та неіоногенні ПАР<5%, натрій глюконат, мило рідке, бікарбонат та карбонат натрію, електроліти, антиресорбенти, силікати, антиресорбент, оптичний відбілювач, ароматизатор;

МЗ-2 –безфосфатний, на основі сесквікарбонату натрію, середньої цінової категорії (Україна); склад: аніонні ПАР<4%, неіоногенні ПАР<1%, сесквікарбонат натрію та бікарбонат натрію <35%, електроліти, антиресорбенти, силікати, інгібітор переносу барвника, інгібітор інкрустації тканини, ензими, парфумерна композиція;

МЗ -3- безфосфатний , середньої цінової категорії (Німеччина); склад: аніонні та неіоногенні ПАР<5%, відбілювальні кисневі сполуки, оптичні відбілювачі<5%, регулятор піни, ензими, ароматизатор.

МЗ-4 – фосфатний, низької цінової категорії (Україна); склад: аніонні ПАР- 5%, неіоногенні ПАР<5%, фосфати, фосфонати – 9,2 % Р , полікарбоксилати, ензими, оптичні підбілювачі, ароматизатори.

Аналіз складу обраних безфосфатних мийних засобів, наведений за доступною нам від виробників інформацією, дозволяє визначити основні їх відмінності:

МЗ-1 містить глюконат натрію як комплексоутворювач для пом'якшення води (нешкідлива для навколишнього середовища речовина), до складу порошка

МЗ-2 входить сесквікарбонат натрію (аналог природного мінералу, “єгипетська сіль”) з метою також пом’якшення води; стосовно порошка МЗ -3 не повідомлено про особливі речовини, МЗ-4 містить сполуки фосфору та дещо більшу кількість ПАР, а всі інші компоненти у складі порошків були подібними.

Слід відзначити, що детальний кількісний склад рецептур пральних порошків виробники не розголошують, оскільки ця інформація захищена авторським правом розробника. В той же час відомо, що при розробленні безфосфатних мийних засобів для заміни фосфатів як комплексоутворювачів застосовують глюконат натрію, полікарбоксилат, похідні етилендіамінтетраоцтової кислоти, сесквікарбонат натрію, які знижують жорсткість води, зв’язуючи катіони металів і не допускають повторного осідання частинок бруду на очищену поверхню. Оптимізація системи комплексоутворювачів підвищує мийну здатність, зменшує осадження мінеральних речовин, стабілізує ензими, знижуючи їх протеолітичне розкладання. Уведення аніонних і неіоногенних ПАР у співвідношенні 1: 2 в складі МЗ дозволяє досягнути ступеня мийної здатності на рівні 98%. При цьому частка допоміжних складових усіх рецептур (барвник, ароматизатор, оптичний відбілювач, консервант) має складати менше 1%, для позиціонування продукції як екологічно прийнятної.

Для дослідження готували розчини мийних засобів концентрацій концентрацією від 0,01 до 100 мг/л, в яких проводили вимірювання рН (табл.2.1). Як видно з результатів вимірів, рН відповідає лужному середовищу, підвищується в межах 0,2-0,7 одиниць зі збільшенням концентрації і незначно відрізняється для різних МЗ в межах однакової концентрації.

Таблиця 2.1.

Результати вимірювання рН в розчинах МЗ

Назва порошку	МЗ -2	МЗ-1	МЗ -3	МЗ -4
Концентрація				
100	8,56	8,65	8,23	8,74
10	8,07	8,11	8,03	8,09
1	8,0	8,03	8,05	8,03
0,1	8,0	8,01	8,02	8,0
0,01	8,6	8,01	8,03	7,95
Контроль	7,95			

2.2. Представники прісноводної біоти як тест-об'єкти досліджень

Екологічна оцінка безпечності мийних засобів проводилася шляхом біотестування розчинів у діапазоні концентрацій від 0,01 до 100 мг/л в експериментальних еколого-токсикологічних дослідження з використанням у якості тест-об'єктів гіллястовусих безхребетних ракоподібних *Daphnia magna* та водоростей видів *Microcystisaeruginosa* та *Desmodesmus brasiliensis*.

Вибір даних водяних організмів був обумовлений тим, що вони є характерними представниками прісноводних екосистем і використовуються в стандартизованих методиках біотестування для оцінки токсичності водного середовища [9,21].

Daphnia magna - вид невеликих планктонних ракоподібних розмірами від 0,2 до 5 мм, постійні мешканці стоячих і слабопроточних водойм. За способом харчування дафнії - активні фільтратори. Аклімацію дафній до лабораторних умов проводили з підтримкою кисневого та температурного режиму водного середовища, при температурі $25\pm 1^\circ\text{C}$ впродовж 7 діб. Дафній

годували щоденно хлорелою, концентрацію мікрководоростей підтримували в діапазоні 0,1–0,7 мг С/дм³ (мг водоростевого органічного вуглецю) [12]. Для дослідів використовували синхронізовану, генетично однорідну культуру *Daphnia magna*.

Microcystis aeruginosa відноситься до ціанобактерій, або синьо-зелених водоростей, вважається головним учасником цвітіння води, що при масовому розмноженні викликає масові замори риби й отруєння тварин і людей, наприклад, при цвітінні води у водосховищах України. Продукує токсин мікроцистин, який і являється причиною отруєнь.

Desmodesmus brasiliensis – представник зелених водоростей, поширених у прісноводних водоймах України, що також розмножується у великих кількостях при евтрофікації водойм внаслідок забруднення.

2.3. План проведення експериментальних досліджень

Для визначення токсичності дафній поміщали у скляні стакани з розчинами мийних засобів визначених концентрацій 0,01, 0,1, 1,0, 10 та 100 м/л відповідно 10 особин; контролем була чиста вода (рис.2.1)[9].



Рис.2.1. Підготовка досліді біотестування токсичності мийних засобів на тест-обекті *Daphnia magna*

На кожную концентрацію речовини досліді проводилися в 5-х повторах. Через 24, 48, 72 та 96 годин проводили підрахунок виживаності особин *Daphnia magna*

за ДСТУ 4166-2003, КНД 211.1.4.054-97. Для оцінки токсичності мийних засобів були проведені гострі (24 години) і хронічні (96 годин) дослідження. Статистичну обробку отриманих даних проводили описаними загальноприйнятими методами [21].

Дослідження впливу мийних засобів на водорості *Microcystisaeruginosa* та *Desmodesmusbrasilensis* проводилися на розчинах визначених концентрацій 0,01, 0,1, 1,0, 10 та 100 м/л, з насичення киснем – 100%, при температурі 23⁰С та освітленні (рис.2.4,2.5). Розраховані концентрації порошоків одержували шляхом внесення відповідних кількостей у середовище для культивування, склад якого наведений в табл.2.2. Тест-культури водоростей розміщували у скляних кюветах, вимірювали кількість клітин за густиною у п'яти повторностях для кожної концентрації мийного засобу. При проведенні біотестування час експозиції складав 1,4 і 7 діб.

Умови утримання тест-культури:

1. Температура: 24±2⁰С.
2. Середовище для культивування готується на дистильованій воді(табл. 2.5). Для уникнення утворення осаду в розчині, кожний його компонент заздалегідь готується в концентрованому вигляді окремо в 100 см³ дистильованої води. Отримані розчини концентрованих солей кип'ятять кожний по 10-15 хвилин, охолоджують, після чого вони можуть бути придатні для приготування розчину.
3. Чистота тест-об'єкту. Оскільки водорості розмножуються вегетативним шляхом, то популяції рослин є клонами (генетично однорідні).
4. Контрольний розчин. Перед тестуванням колонії водоростей поміщають в контрольний розчин на 2 доби. Контрольний розчин готується як поєднання дистильованої води (1/2) і живильного середовища. Загальний об'єм складає 200 мл [9].

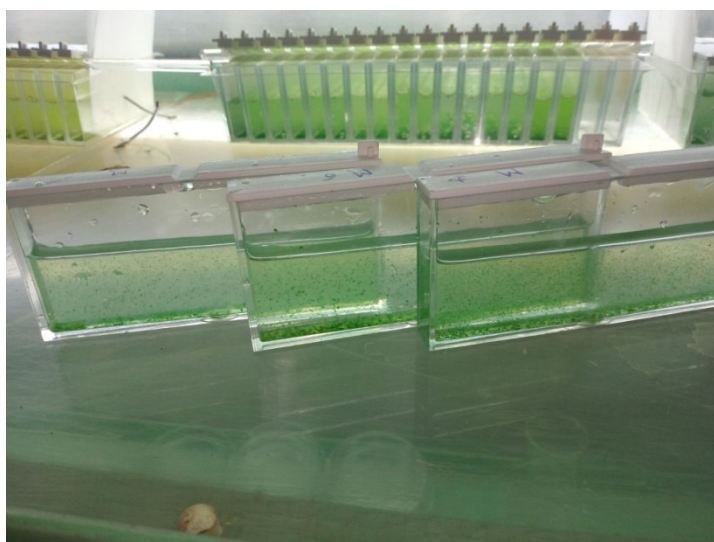


Рис.2.2. Підготовка дослідів біотестування токсичності мийних засобів на тест-об'єктах *Microcystis aeruginosa* та *Desmodesmus brasiliensis*

Таблиця 2.2. Склад живильного середовища для культивування водоростей

Мікроелементи	Молярна маса	мг/дм ³
KNO ₃	101,12	350,0
Ca(NO ₃) ₂ x 4H ₂ O	236,15	295,0
KH ₂ PO ₄	136,09	90,0
K ₂ HPO ₄	174,18	12,6
MgSO ₄ x 7H ₂ O	246,37	100,0
H ₃ BO ₃	61,83	120,0
ZnSO ₄ x 7H ₂ O	287,43	180,0
Na ₂ MoO ₄ x 2H ₂ O	241,92	44,0
MnCl ₂ x 4H ₂ O	197,84	180,0
FeCl ₃ x 6H ₂ O	270,21	760,0
Трілон Б*	372,24	1500

Примітка: *стерильний розчин етилендіамінтетраоцтової кислоти натрієвої солі в концентрації 0,037 г/дм³.

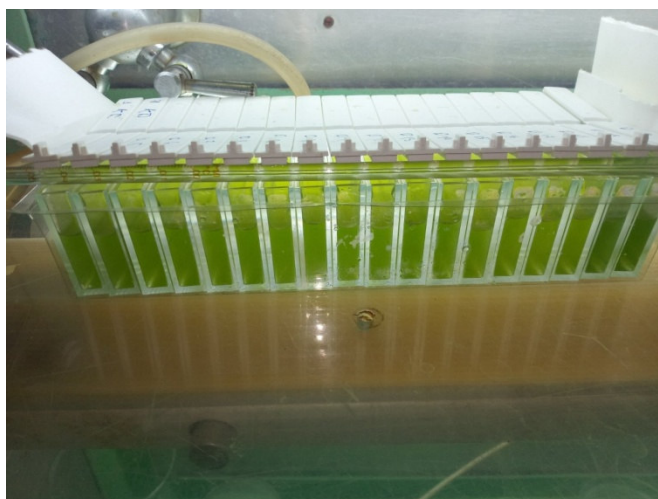


Рис.2.3. Ріст культури *Desmodesmus brasiliensis* у розчинах мийних засобів



Рис.2.4. Ріст культури *Microcystis aeruginosa* у розчинах мийних засобів

2.2. Визначення вмісту фосфору у розчинах мийних засобів

Визначали загальний фосфор у розчинах мийних засобів, перераховуючи на вміст у порошку, який розчиняли. Для визначення використовували колориметричний метод із застосуванням молібдату і солі сурми, а комплексні сполуки, що утворюються, відновлювали з допомогою аскорбінової кислоти. Реакцію проводили при кімнатній температурі. При цьому поліфосфати не гідролізуються, а органічні фосфати не розкладаються. Для аналізу відміряли в стакан чи іншу посудину з хімічно стійкого скла 50 мл нефільтрованої, добре

перемішаної проби. До цієї проби додавали 0,15 мл (3 краплі) перекису водню і точно 1,0 мл 37% розчину сірчаної кислоти. Паралельно проводили холостий дослід з 50 мл дистильованої води. Суміш нагрівали до 160° С, і випаровували протягом 6 год. Мінералізована проба повинна бути чистою і безколірною. Після охолодження пробу доводили до об'єму 30 мл дистильованою водою, деякий час кип'ятили, охолоджували і кількісно переносили в колбу, доводячи об'єм до 50 мл. Після цього починали визначати ортофосфат-іони. Для цього до проби додавали 2 мл розчину аскорбінової кислоти. Суміш перемішували. Далі вимірювали оптичну густину в проміжку часу від 5 до 15 хв. Вміст загального визначали, використовуючи калібрувальний графік.

Результати аналізу пральних порошоків на визначення масової частки фосфору (Рзаг., %) показали відсутність його у МЗ-1, МЗ -2, МЗ-3; у МЗ -4 цей показник становив 9,2%.

3. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕЧНІСТЬ СУЧАСНИХ БЕЗФОСФАТНИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ ДЛЯ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ

3.1. Застосування методу біотестування на *Daphnia magna* для визначення екологічної безпечності мийних засобів

Результати біотестування на *Daphnia magna* представлені на рис.3.1-3.4.

Основною метою проведення експерименту була перевірка впливу безфосфатних мийних засобів на гідробіонтів, порівняння з впливом фосфатного засобу, а також встановлення, як покращення екологічних характеристик сучасних безфосфатних МЗ впливає на виживаність дафній, при умові надходження у водне середовище їх існування цих засобів у діапазоні концентрацій від 0,01 до 100 мг/л. Дослід на гостру токсичність (рис.3.1.) показав, що найбільша виживаність дафній спостерігалась у розчинах безфосфатного МЗ -1 при всіх досліджених концентраціях, навіть при 100 мг/л – 90% живих особин. Найбільша смертність спостерігалася у розчинах фосфатного мийного засобу широкого попиту.

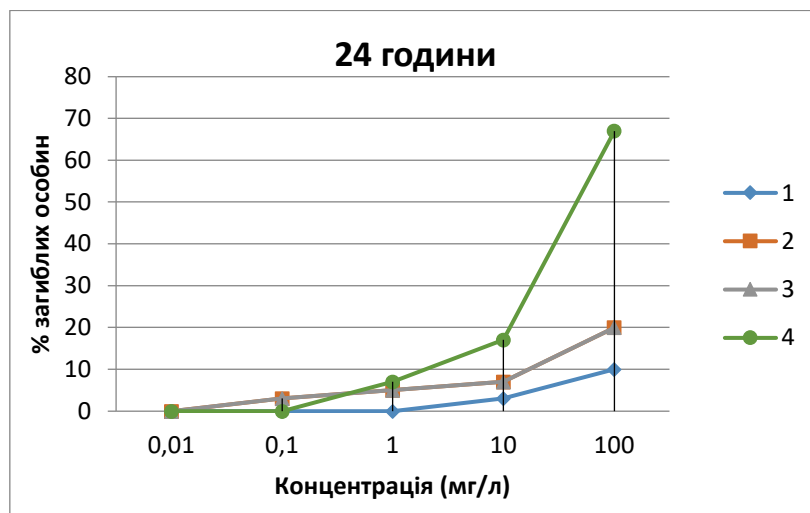


Рис.3.1. Вплив мийних засобів на виживаність *Daphnia magna* після 24 годин впливу (гостра токсичність). Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 –МЗ-3; 4 –МЗ-4. Безфосфатні порошки виробництва Німеччини та України МЗ-3 та МЗ-2 у цьому випадку показали однаковий непоганий результат – 80% живих особин популяції при концентрації 100 мг/л. Як показали дослідження, ця тенденція зберігалася і після 48 та 78 годин впливу (рис.3.2., 3.3).

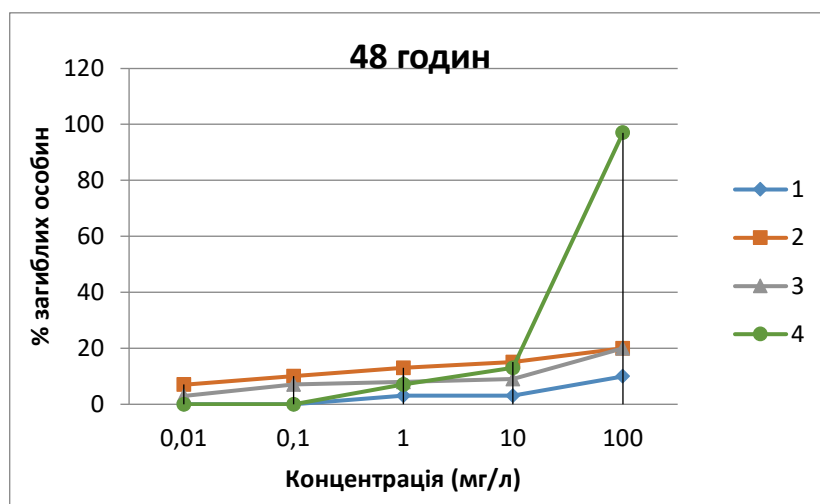


Рис.3.2. Вплив мийних засобів на виживаність *Daphnia magna* після 48 годин впливу. Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 – МЗ-3; 4 –МЗ-4

В той же час, при більш тривалому впливі (96 годин) смертність дафній значно зростає для всіх МЗ, за винятком безфосфатного мийного засобу виробництва Німеччини. Поясненням цьому факту може бути наявність стійких до розкладу токсичних компонентів пролонгованої дії у складі засобів у

випадку високої смертності та більша швидкість їх біорозкладу у випадку низької смертності (27%) дафній у розчині МЗ-3 при концентрації 100 мг/л (рис.3.4.).

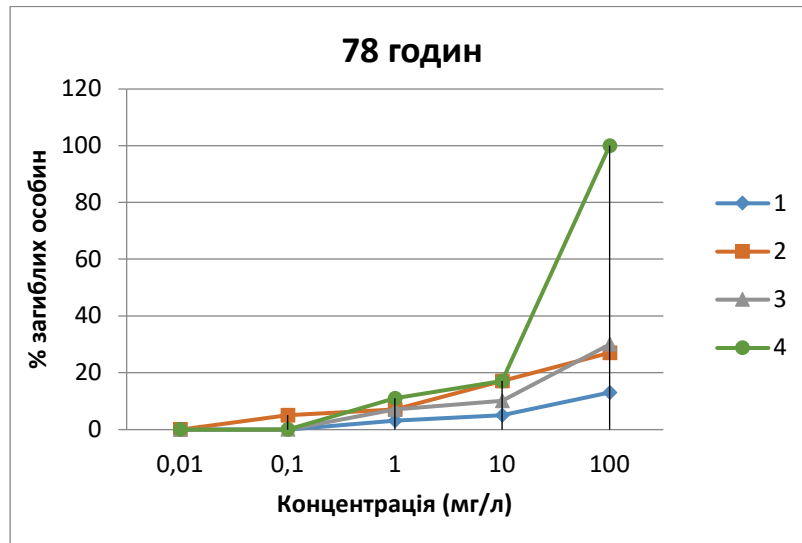


Рис.3.3. Вплив мийних засобів на виживаність *Daphnia magna* після 78 годин впливу. Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 – МЗ-3; 4 –МЗ-4

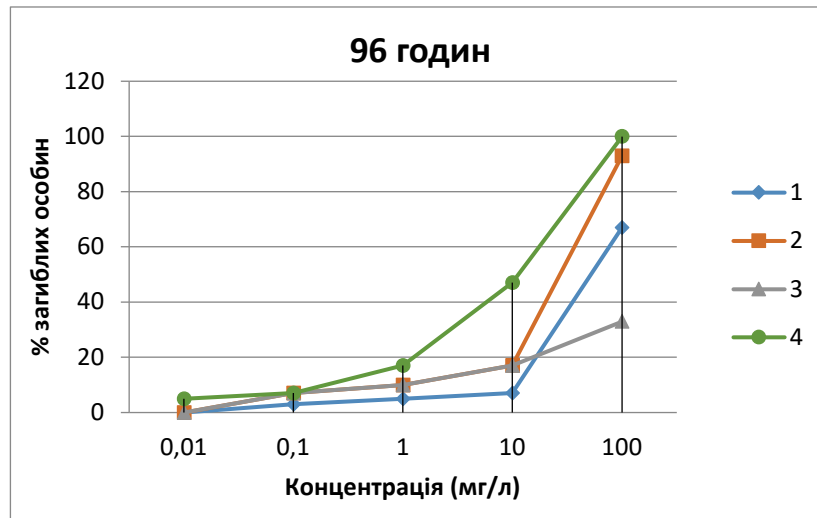


Рис.3.4. Вплив мийних засобів на виживаність *Daphnia magna* після 96 годин впливу. Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 – МЗ-3; 4 –МЗ-4

Результати дослідження показали, що концентрації пральних порошків до 10 мг/л були малотоксичними для дафній при експозиції до 78 годин, в той же час, при продовженні експерименту до 96 годин смертність дафній збільшувалась в розчині МЗ-4. Концентрація 100 м/л фосфатного мийного засобу призводила до загибелі практично 100% дафній вже при 48 годинах експозиції, а всі досліджені без фосфатні МЗ показували низьку смертність (до

20%) до 78 годин експозиції. Можна зробити висновок, що токсичність безфосфатних пральних порошків суттєво нижча в порівнянні з фосфатним, а кращі показники виживаності *Daphnia magna* серед них показав МЗ-1.

3.2. Оцінка екологічної безпечності мийних засобів для водних екосистем з використанням водоростей

Дослідження впливу обраних мийних засобів на культивування водоростей у розчинах у діапазоні концентрацій від 0,01 до 100 мг/л в порівнянні з контролем (тільки поживне середовище) показало наступні результати. При усіх досліджених концентраціях зелені водорості *Desmodesmus brasiliensis* виявили на четверту добу приріст клітин майже у 100 разів для розчинів усіх МЗ, однаковий з контролем (рис.3.5 -3.8.). Після цього з 4 по 7 добу спостерігалось зниження продукції водоростей на 15-20% як у розчинах МЗ, так і для контролю. З цього можна зробити висновок, що ми не спостерігаємо токсичного впливу на культуру водоростей *Desmodesmus brasiliensis* МЗ в обраному діапазоні концентрацій, а ті зміни, що відбуваються, відображають ріст культури в замкненому просторі при наявності поживних речовин. При їх вичерпанні розмноження клітин логічно зменшується.

Децю інша ситуація спостерігалась для синьо-зелених водоростей *Microcystis aeruginosa*: ріст культур спостерігався рівномірно протягом усього періоду культивування у розчинах всіх досліджених МЗ, паралельно з контролем, хіба що з меншою інтенсивністю (рис.3.9.-3.12.).

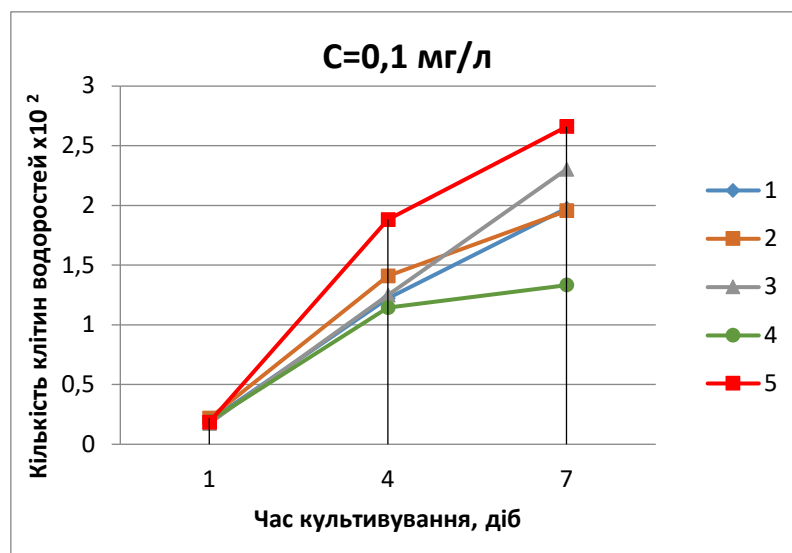


Рис.3.5. Вплив мийних засобів на культивування водоростей *Desmodesmus brasiliensis* при концентрації 0,1 мг/л. Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 – МЗ-3; 4 –МЗ-4, 5 – контроль.

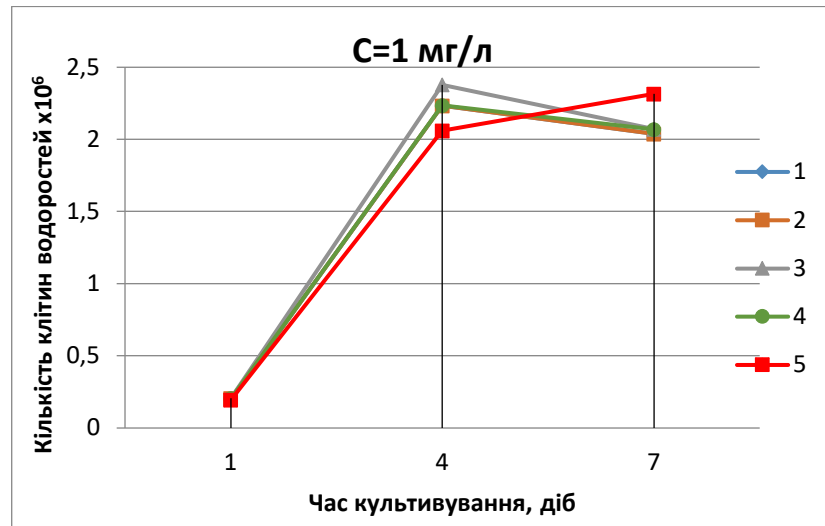


Рис.3.6. Вплив мийних засобів на культивування водоростей *Desmodesmus brasiliensis* при концентрації 1 мг/л. Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 – МЗ-3; 4 – МЗ-4, 5 – контроль.

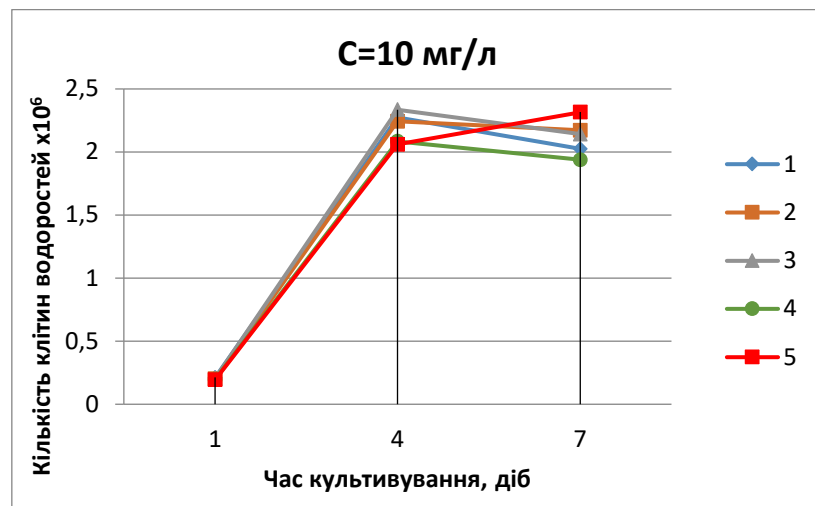


Рис.3.7. Вплив мийних засобів на культивування водоростей *Desmodesmus brasiliensis* при концентрації 10 мг/л. Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 – МЗ-3; 4 –МЗ-4, 5 – контроль.

Очевидно, що поживні речовини середовища в даному разі ще не вичерпалися і культура продовжувала рости. Довший час спостережень міг би привести до того ж результату, що і випадку з зеленими водоростями, які просто швидше використали резерви. Висновок по експерименту з обраними водоростями показав їхню недостатню чутливість для визначення токсичності впливу різних

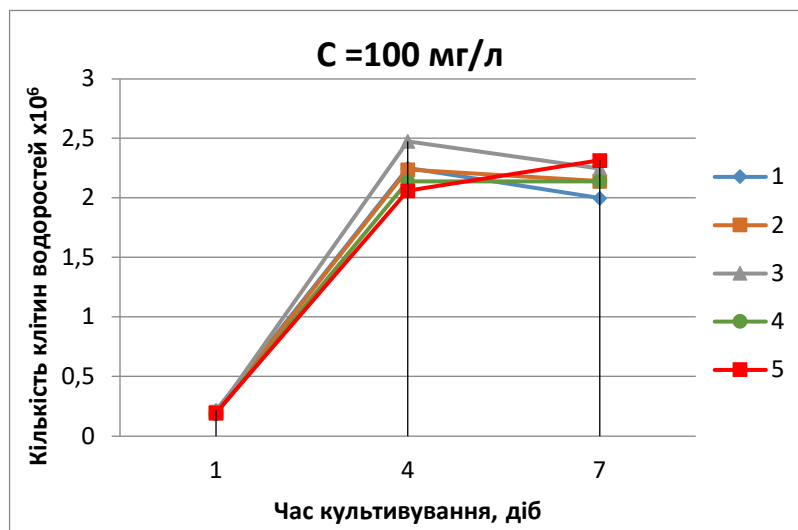


Рис.3.8. Вплив мийних засобів на культивування водоростей *Desmodesmus brasiliensis* при концентрації 100 мг/л. Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 – МЗ-3; 4 –МЗ-4, 5 – контроль.

МЗ, у всякому випадку, що стосується обраного діапазону концентрацій. В той же час, дафнії виявилися чутливими і можуть бути інформативним тест-об'єктами для визначення токсичності та екологічної безпечності мийних засобів.

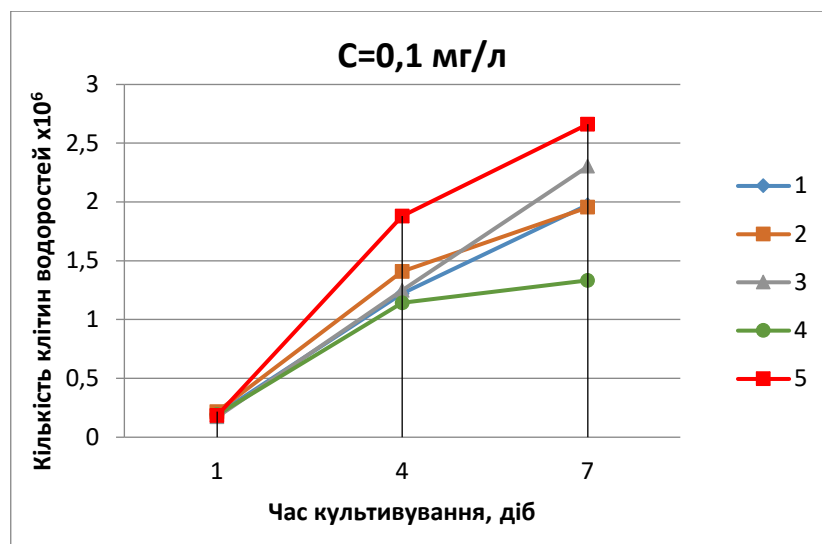


Рис.3.9. Вплив мийних засобів на культивування водоростей *Microcystis aeruginosa* при концентрації 0,1 мг/л. Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 – МЗ-3; 4 –МЗ-4, 5 – контроль.

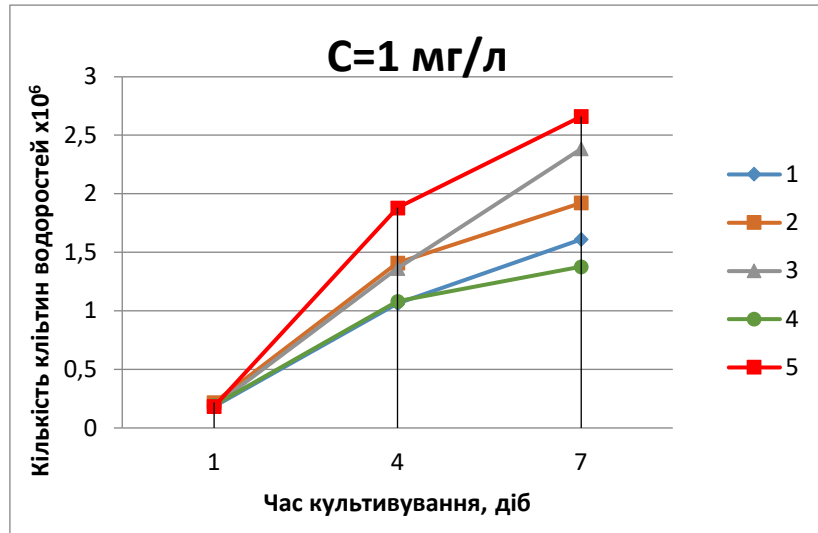


Рис.3.10. Вплив мийних засобів на культивування водоростей *Microcystisaeruginosa* при концентрації 1 мг/л. Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 – МЗ-3; 4 –МЗ-4, 5 – контроль

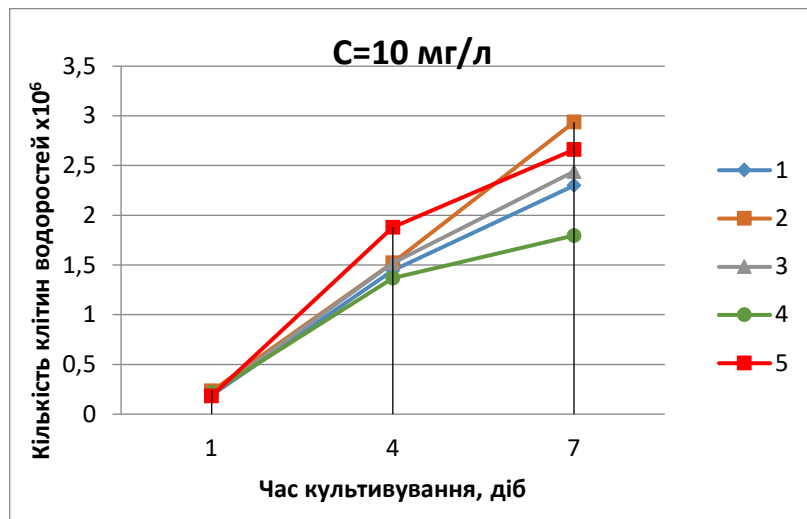


Рис.3.11. Вплив мийних засобів на культивування водоростей *Microcystis aeruginosa* при концентрації 10 мг/л. Позначення: 1- МЗ-1; 2 – МЗ-2; 3 – МЗ-3; 4 –МЗ-4, 5 – контроль.

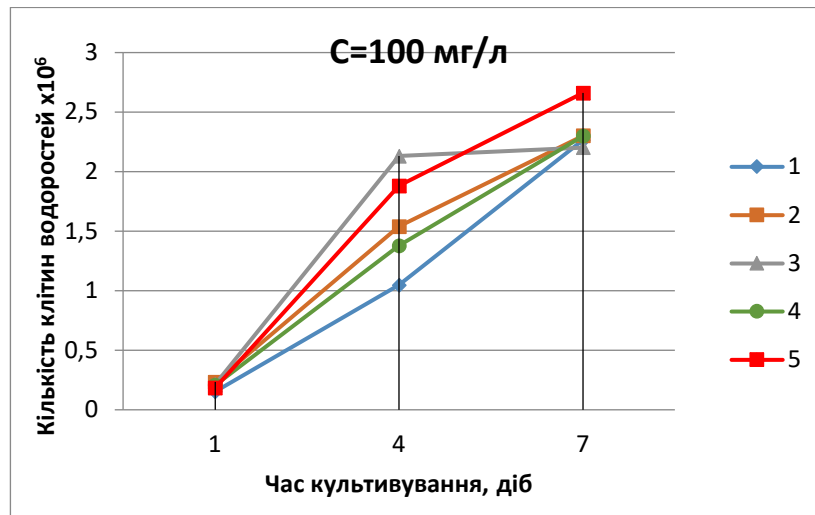


Рис.3.12. Вплив мийних засобів на культивування водоростей *Microcystis aeruginosa* при концентрації 100 мг/л, 5 – контроль.

3.3. Порівняльна характеристика впливу мийних засобів на прісноводних гідробіонтів та їх екологічної безпечності

Загальновідомим є факт визначної ролі організмів-фільтраторів у очищенні води від ряду забруднювачів як природного, так і антропогенного походження, що має велике значення для природних водних екосистем[1]. В той же час, токсичність ксенобіотиків може перевищувати толерантність до них організмів, що викликає їх загибель і вплине на здатність екосистем до самоочищення[25-30]. Проведені дослідження токсичності на *Daphnia magna* показали суттєву безпечність безфосфатних синтетичних мийних засобів, у складі яких замість фосфатів у якості комплексоутворювачів використовувалися нешкідливі для організмів речовини. При цьому найбільша виживаність дафній спостерігалась у розчинах безфосфатного МЗ -1 на основі глюконату натрію при всіх досліджених концентраціях. Безфосфатні порошки виробництва України та Німеччини МЗ-2 та МЗ-3 показали дещо нижчі практично однакові результати. Найбільша смертність спостерігалася у розчинах фосфатного мийного засобу МЗ-4.

Культивування водоростей у розчинах МЗ показало інгібуючий ефект фосфатного МЗ-4 на ріст *Desmodesmus brasiliensis* тільки при концентрації

0,1 мг/л, а на *Microcystis aeruginosa* – при всіх концентраціях. Інші мийні засоби такого ефекту практично не виявляли. Слід відмітити, що для визначення порівняння токсичності впливу різних МЗ обрані види водоростей показали недостатню чутливість, у всякому випадку, що стосується обраного діапазону концентрацій.

Отримані результати узгоджуються з літературними даними про пригнічення росту діатомової водорості *Thalassiosira pseudonana* при концентраціях вище 10 мг / л під впливом СМЗ. Концентрації 0,1 та 1 мг / л в той же час стимулювали ріст водоростей. Було показано, що *T. pseudonana* може адаптуватися до високих концентрацій миючих засобів[28].

Відмічено, що синтетичні миючі засоби знижували фотосинтетичну активність, вміст АТФ та вміст хлорофілу у водоростях, особливо у при концентраціях вище 10 мг / [28] Синтетичні миючі засоби, що містять фосфати та не містять фосфатів, показали ті ж самі інгібуючі ефекти, що підтверджують і наші дослідження. Очевидно, що спостережені ефекти пояснюються впливом інших компонентів МЗ, в першу чергу, ПАР.

Узагальнюючи результати проведених експериментів, можна сказати, що для збереження водних екосистем необхідна заміна фосфатів у пральних порошках на екологічно безпечні компоненти як перспективний захід запобігання забрудненню, а також суворе обмеження вмісту ПАР (яким на даний час немає заміни).

Таким чином, заходи, якими можна покращити стан довкілля, - це запровадження більш жорстких стандартів, які зменшують використання токсичних речовин та фосфатів, що входять до складу пральних порошків, законодавче регулювання та стимулювання виробників до створення і впровадження сучасних безфосфатних екологічних мийних засобів.

Слід зазначити, що автори роботи особисто проводили експериментальні дослідження в еколого-токсикологічній лабораторії , а також брали участь у ряді заходів, які проводилися Київською міською адміністрацією та ПрАТ "АК

Київводоканал" по обговоренню проблеми забруднення поверхневих вод фосфатами та пошуку шляхів її вирішення, зокрема, у акції СТОП ФОСФАТИ.

Фотоінформація про це представлена у Додатках 1 та 2.

ВИСНОВКИ

1. Показано на основі аналізу наукових джерел, що забруднення поверхневих вод фосфатами значною мірою відбувається через надходження стічних вод, що містять фосфати та інші шкідливі речовини як компоненти синтетичних мийних засобів. Це викликає евтрофікацію, виділення токсинів, загибель гідробіонтів та деградацію водних екосистем. Пральні порошки, що реалізуються на території України, містять 5–40% фосфатних речовин, які не видаляються застарілими технологіями очистки. Для вирішення цієї проблеми необхідно вводити обмеження на використання фосфоровмісних мийних засобів на державному рівні, як це зробили більшість розвинених країн.
2. Еколого-токсикологічна оцінка мийних засобів шляхом біотестування на *Daphniamagna* показала суттєву безпечність безфосфатних МЗ: найбільша виживаність дафній спостерігалась у розчинах безфосфатного МЗ -1 при всіх досліджених концентраціях, навіть при 100 мг/л – 90% живих особин. Безфосфатні порошки виробництва України та Німеччини МЗ-2 та МЗ-3 у цьому випадку показали однаковий непоганий результат – 80% живих особин популяції при концентрації 100 мг/л. Як показали дослідження, ця тенденція зберігалась і 78 годин впливу. Найбільша смертність спостерігалась у розчинах фосфатного мийного засобу широкого попиту МЗ – 4 призводив до 100% загибелі гіллястовусих ракоподібних фільтраторів вже через 48 годин.
3. Експеримент з водоростями *Desmodesmusbrasilensis* та *Microcystisaeruginosa* показав їхню недостатню чутливість для визначення токсичності впливу різних МЗ, у всякому випадку, що стосується обраного діапазону концентрацій. В той же час, дафнії виявилися чутливими і можуть

бути інформативними тест-об'єктами для визначення токсичності та екологічної безпечності мийних засобів.

4. Створення і впровадження сучасних безфосфатних мийних засобів, які містять для заміни фосфатів як комплексоутворювачів глюконат натрію, сесквікарбонат натрію, полікарбоксилат, похідні етилендіамінтетраоцтової кислоти, що знижують жорсткість води, - це перспективний шлях покращення їх екологічних характеристик і підвищення рівня безпечності для водних екосистем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Дудник С.В., Євтушенко М.Ю. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування [Монографія] / С.В.Дудник, М.Ю.Євтушенко. – К.: Вид-во Українського фітосоціологічного центру, 2013. – 297 с.
2. Гандзюра В.П. Концепція шкочинності в екології / В.П.Гандзюра, В.В.Грубінко – Київ-Тернопіль: Вид-во ТНПУ ім. В.Гнатюка, 2018. – 144 с.
3. Черных Н.А. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере / Н.А.Черных, С.Н.Сидоренко – М.: Изд-во РУДН, 2013. – 430 с.
4. Bashar, R., Gungor, K., Karthikeyan, K. G., and Barak, P. Cost effectiveness of phosphorus removal processes in municipal wastewater treatment. Chemosphere, V. 7, 2018.-P. 195-217.
5. Беспалова Л.Е. Водна токсикологія: навчальний посібник / Л.Е.Беспалова, В.В.Оліфіренко, А.В.Рачковський – Херсон: ВЦ «Колос», 2015. – 131 с.

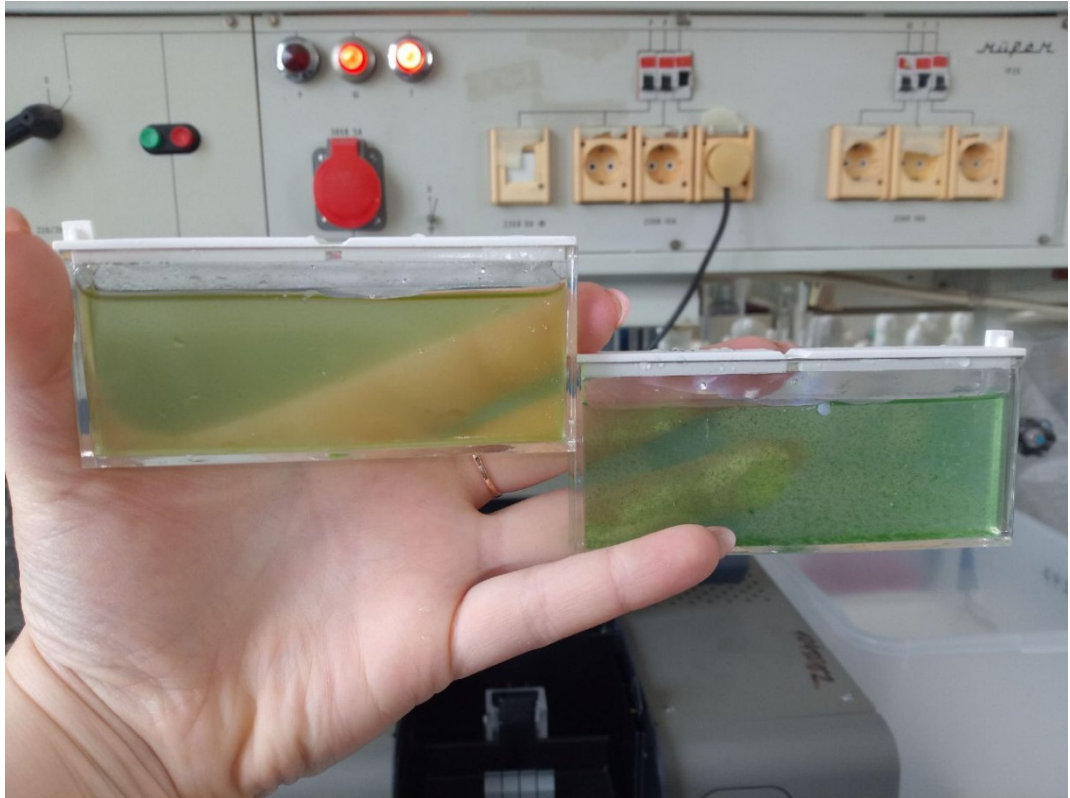
6. Морозова А. О. Режим завислої речовини, фосфору та заліза в водоймах гирлової області р. Дніпра та Південного Бугу: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. географ. наук : спец. 11.00.07 «Гідрологія суші, водні ресурси, гідрохімія» / А. О. Морозова. – К., 2000. – 18 с.
7. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты / Т.И.Моисеенко. – М.: Наука, 2009. – 400 с.
8. Cornel, P., and Schaum, C. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Sci. Technol.* 59, 2009. – P. 1069–1076. Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works / EPA-821-R-09-009, 2009. – 85 P.;
9. Даценко Ю. С. Евтрофирование водохранилищ. Гидролого-гидрохимические аспекты. – Москва: ГЕОС, 2007. – 252 с.
10. Романенко В.Д. Основи гідроекології / В.Д.Романенко - К.: Обереги, 2001. – 726 с.
11. Куценко С.А. Основы токсикологии / С.А.Куценко – Санкт – Петербург, 2002. – 395 с.
12. Остроумов С.А. Биологические эффекты поверхностно-активных веществ в связи с антропогенными воздействиями на биосферу / С.А.Остроумов - М.: МАКС-Пресс, 2000. – 116 с.
13. Вергейчик Т.Х. Токсикологическая химия: учебник / Т.Х.Вергейчик – М.:МЕДпресс-информ, 2012. – 432 с.
14. Єфремова О. О. Біотестування. Сучасний стан практичного використання / О. О. Єфремова, І. П. Крайнов // ВісникКременчуцького державного політехнічногоуніверситету. – 2006. – №6. – С. 27 – 30.
15. Ohmen, A., Lemos, P. C., Carvalho, G., Yuan, Z., Keller, J., Blackall, L. L., et al. Advances in enhanced biological phosphorus removal: from micro to macro scale. *Water Res.* 41, 2015.- P. 2271–2300.
16. Arias, C. A., and Brix, H. Phosphorus removal in constructed wetlands: can a suitable alternative media be identified? *Water Sci. Technol.* 51, 2014. -267–273.

17. Cydzik-Kwiatkowska, A., Zielinska, M. Bacterial communities in full-scale wastewater treatment systems. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 32, 2016.- P. 113-119.
18. Chen, L., Gu, Y., Cao, C., Zhang, J., Ng, J. W., and Tang, C. Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment. *Water Res.*, 2014. - P. 213-239.
19. Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M., Peakall D.B. *Principles of Ecotoxicology/* - L.: Taylor and Francis, 2001. – 307 p.
20. Azad, H. S., and Borchardt, J. A. Variations in phosphorus uptake by algae. *Environ. Sci. Technol.* 4, 1970.-P. 737–743.
- 21 . *Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод / О.М. Арсан, О.А. Давидов, М.Ю. Євтушенко, В.М. Жукинський ; Ред., вступ.ст. В.Д. Романенко . – Київ : Логос Україна, 2006 . – 406 с.*
22. *Екологічне оздоровлення Дніпра (досвід міжнародної співпраці) / В.Шевчук, О.Мазуркевич, В.Навроцький та ін. — К., 2017. — 267 с.*
23. Остроумов С.А. Сохранение биоразнообразия и качество воды: роль обратных связей в экосистемах / С.А.Остроумов - М.: ДАН. 2012.- Т. 382. № 1. - С. 138-141.
24. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. *Энциклопедический справочник / Г.С.Фомин – М., 2000. – 848 с.*
25. Pattusamy V, Nandini N, Bheemappa K. Detergent and sewage phosphates entering into lake ecosystem and its impact on aquatic environment. *Int J Adv Res* 1(3).- 2013.- P. 129–133.
26. Rejeki S, Rahmat A. Chronic effects of detergent surfactant (linear alkylbenzene sulfonate i las) on the growth and survival rate of sea bass (*Lates calcalifor Bloch*) larvae. *J Coast Devel* 8(3).- 2013.- P.207–226
27. Brandt K., Hesselso M., Roslev P., Henriksen K., Sorensen J. Toxic effects of linear alkylbenzene sulfonate on metabolic activity, growth rate, and microcolony formation of *Nitrosomonas* and *Nitrosospira* strains. *Appl Environ Microbiol* 67(6).- 2001.- P.2489–2498.

28. Pandey P., Gopal B. Effect of detergents on the growth of two aquatic plants: *Thalassiosira pseudonana* and *Hydrilla verticillata*. *Environ We Int J Sci Technol* 5.- 2010.- P.107–114.
29. Krause-Jensen D, Middelboe AL, Carstensen J, Dahl K. Spatial patterns of macroalgal abundance in relation to eutrophication. *MarBiol* 152(1).- 2007 .- P.25–30.
30. Jha B, Singh D. Applications of fly ash zeolites: case studies. *FlyAsh Zeolites*, Springer, Singapore.- 2016.- P. 191–202.

Додаток 1. Участь авторів роботи у експериментальних дослідженнях





Додаток 2. Участь авторів роботи у Всеукраїнській акції “СТОП ФОСФАТИ”







