

2. ЕКОЛОГІЯ ТА ДОВКІЛЛЯ

УДК 502/504:661.185

*Проф. М.С. Мальований¹, д-р техн. наук;
заст. директора Л.М. Дедик²; пров. наук. співроб. С.Б. Мараховська²;
аспір. В.Т. Шандрович¹; інж. А.О. Мараховська¹;
ст. викл. С.І. Гуглич¹, канд. техн. наук*

ПРОБЛЕМА НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН І СИНТЕТИЧНИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ НА ГІДРОСФЕРУ

Розглянуто негативний вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) на навколишнє середовище, спричинений їхніми фізичними властивостями (функціональною дією) та наслідки шкоди, реальної чи потенційної, яку завдає довкіллю скидання у водні об'єкти використаної продукції побутової хімії, зокрема синтетичних мийних засобів, які містять фосфати та інші фосфоровмісні сполуки, зокрема і ПАР.

Проаналізовано законодавство Євросоюзу та України щодо використання синтетичних мийних засобів і ПАР. Наведено дані експериментальних досліджень здатності до повного біологічного розкладу у водному середовищі деяких неіоногенних, аніонних та амфотерних ПАР. Розроблено рекомендації щодо мінімізації забруднення гідросфери.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, синтетичні мийні засоби, біологічний розклад, забруднення гідросфери.

Актуальність теми. Поверхнево-активні речовини (ПАР) у більшості країн світу і до сьогодні є одними із найважливіших інгредієнтів, що використовуються для виробництва мийних засобів, незважаючи на велику кількість досліджень, метою яких є розроблення альтернативних рецептур. Водночас ПАР є одними з найпоширеніших забруднювачів поверхневих і підземних джерел водопостачання.

Охорона водних ресурсів від забруднення, зокрема від синтетичних ПАР, є однією з найважливіших господарських проблем у всіх розвинених країнах. Це зумовлено тим, що збільшення забруднення водою поєднується зі зростаючою потребою в чистій воді для постачання населення, промисловості та сільського господарства. Адаже щорічно синтезуються не тільки окремі нові ПАР, а й цілі групи та класи сполук, які широко застосовують у багатьох галузях національного господарства, але є недостатньо вивченими у біохімічному плані. Не визначено також прогноз і потенційну небезпеку фосфоровмісних ПАР для людини та довкілля, відсутні дані про гігієнічну регламентацію цих сполук у водних об'єктах. Все це утруднює прогнозування можливого несприятливого впливу ПАР на гідросферу та здоров'я населення, а низька ефективність очищення води від ПАР на сучасних водопровідних очисних спорудах є причиною появи їх у питній воді.

Біологічне значення ПАР, як фактора забруднення гідросфери, значною мірою визначається їх фізичними властивостями: спроможністю знижувати по-

верхневий натяг, високою здатністю до піноутворення, емульгування та стабілізації у воді інших забруднювальних речовин. ПАР не тільки негативно впливають на якість води, але й підсилюють дію багатьох інших речовин, зокрема інгредієнтів стічних вод, у певних концентраціях сприяють інтенсивному розвитку мікрофлори, зокрема і сапрофітної [1].

Щодо негативного впливу ПАР на навколишнє середовище, спричиненого їх функціональними властивостями, слід зауважити, що зменшення поверхневого натягу у разі потрапляння ПАР у водойми призводить до зниження вмісту вуглекислого газу та кисню у воді. ПАР разом із жирами, нафтопродуктами та маслами утворюють на поверхні води плівку, яка перешкоджає газообміну між водою та атмосферою, що додатково знижує ступінь насиченості води киснем. ПАР також адсорбуються на поверхні частинок піску, глини чи ґрунту, внаслідок чого їх біологічний розклад значно сповільнюється. Побічною дією такої адсорбції є одночасна десорбція іонів важких металів, адсорбованих цими частинками, у водне середовище.

Основним наслідком збільшення концентрації фосфатів у поверхневих водах є евтрифікація водою – неконтрольований розвиток синьо-зелених водоростей, який спричиняє "цвітіння" води. Стратегію мінімізації вмісту фосфату у мийних засобах або створення безфосфатних форм реалізують всі передові країни світу. На сьогодні в таких країнах як Німеччина, Австрія, Швейцарія, Норвегія, Нідерланди, домогосподарки користуються мийними засобами без вмісту фосфатів. У деяких країнах безфосфатні мийні засоби займають частину ринку: Бельгія – 80 %; Данія – 54 %; Фінляндія – 40 %; Швеція – 40 %; Франція – 30 %. У США в третині усіх штатів діють закони про заборону використання мийних засобів, які містять фосфати. Ось уже 15 років в Японії припинили використання мийних засобів. Аналогічна ситуація і в Республіці Корея, Тайланді, Гонконзі, Тайвані та в багатьох інших державах [2]. Така стратегія зменшує навантаження на муніципальні очисні споруди, зокрема на блок очищення побутових стоків від фосфатів (який, на жаль, відсутній на очисних спорудах, що експлуатуються в Україні), забезпечуючи максимальне очищення.

Мийні засоби є не єдиним і не найбільшим джерелом забруднення побутових стоків фосфатами. Зокрема істотний вклад у забруднення стічних і поверхневих вод фосфатами вносять фекальні стоки та змив мінеральних добрив із сільськогосподарських угідь. А усунути ці види забруднень гідросфери фосфатами складно. Якщо відносно сільськогосподарських змивів і є деякі технологічні рішення (крапельне живлення рослин добривами, використання капсульованих добрив і добрив пролонгованої дії), то відносно фекальних стоків таких рішень не існує і навряд чи вони з'являться. Тому лімітуючою умовою зменшення концентрації фосфатів у поверхневих водах України є не відмова від фосфатовмісних мийних засобів (хоча це завдання і важливе, але воно не вирішує проблему), а звільнення від сполук фосфору на всіх станціях очищення муніципальних стоків (що не запроваджено на жодній з муніципальних очисних споруд України), як це прийнято у цивілізованому світі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сучасну класифікацію ПАР, що ґрунтується на хімічній будові сполук, і номенклатуру речовин, було

¹ НУ "Львівська політехніка";² СЦ "ГАЛСЕРТ"

прийнято на III Міжнародному конгресі з ПАР і рекомендовано Міжнародною організацією стандартизації (ISO) в 1960 р. [3]. Залежно від структури гідрофільної частини молекул і здатності до дисоціації у водних розчинах розрізняють чотири основні класи ПАР: аніонні, катіонні, неіоногенні та амфотерні (амфолітні). Найширше застосовують у мийних засобах аніонні, неіоногенні та амфотерні ПАР, які і були предметом нашого дослідження.

Правила, розроблені у країнах Євросоюзу з метою досягнення вільного руху мийних засобів та ПАР для мийних засобів на внутрішньому ринку, які б водночас забезпечували високий ступінь захисту навколишнього середовища та здоров'я людини, регламентовані регламентом ЄС "Про мийні заходи" [4], згідно з яким на всі ПАР поширена вимога щодо їх здатності до первинного біологічного розкладу, тобто до такої біологічної трансформації (структурної зміни) під дією мікроорганізмів, що призводить до втрати їх поверхнево-активних властивостей. Для мийних засобів, що містять ПАР, у яких рівень аеробної здатності до повного біологічного розкладу є нижчим, ніж зумовлений регламентом [4], виробники промислових або побутових мийних засобів, що містять ПАР, та/або ПАР для промислових або побутових мийних засобів застосовують процедуру часткового скасування, яка дає змогу обмежувати або забороняти продаж на ринку та використання ПАР як інгредієнтів у мийних засобах, залежно від результатів додаткового оцінювання ризиків.

Забезпечуючи гармонізацію регуляторної політики України з вимогами ЄС, постановою Кабінету Міністрів № 717 від 20 серпня 2008 р. запроваджено Технічний регламент мийних засобів (із змінами і доповненнями, внесеними постановами Кабінету Міністрів України від 6 червня 2012 р., № 499, від 8 квітня 2013 р., № 235, від 12 червня 2013 р., № 408) [5], згідно з яким введення в обіг мийних засобів та ПАР можливе тільки тоді, коли вони не загрожують безпеці навколишнього природного середовища, відповідають вимогам щодо рівня біологічного розкладу ПАР і обмеженням щодо вмісту фосфатів та інших сполук фосфору у мийних засобах.

Рівень повного біологічного розкладу ПАР, що входять до складу мийного засобу, повинен становити за 28 днів не менш як 60 % (за двоокисом вуглецю) або 70 % (за загальним органічним вуглецем). На деякі мийні засоби поширюються обмеження щодо вмісту в них фосфатів та інших фосфорних сполук, зокрема загальний вміст фосфору не повинен становити чи перевищувати 0,5 г у рекомендованій кількості та/або дозуванні прального порошку для використання в основному циклі процесу прання у жорсткій воді для стандартного завантаження пральної машини та 0,3 г у стандартній дозі мийного засобу для використання в основному циклі миття для завантаження посудомийної машини.

Встановлення таких обмежень мало б забезпечити збільшення ступеня екологічної безпеки гідросфери від забруднення сполуками фосфору та ПАР, але прогноз їх ефективності повинен бути зроблений на основі аналізу даних експериментальних досліджень.

Постановка завдання. *Мета дослідження* – встановити кінетику біологічного розкладу ПАР різних класів у водному середовищі та розробити рекомендації щодо мінімізації впливу ПАР на довкілля.

Виклад основного матеріалу. Досліджено три класи ПАР відповідно до наведеної вище класифікації: неіоногенні, аніонні та амфотерні. Інформація про ПАР, вибрані для досліджень як найбільш характерні для відповідного класу та як такі, що найбільше використовуються, наведено в табл. 1.

Табл. 1. Найхарактерніші для відповідного класу та найбільш використовувані поверхнево-активні речовини

№ ПАР	Хімічна назва	Хімічна формула
Неіоногенні ПАР		
1	Алкілполіглюкозид (C8-C10, C10-C16) (Alkyl Polyglucoside)	Не визначена
2	Алкіглюкозид (C8-C10) (Alkyl glucoside)	Не визначена
3	Етоксильований жирний спирт (C13-C15), EO8 (Alkoxyated fatty alcohol)	Не визначена
4	Етоксильований спирт (C9-C11), EO8 (Alcohol ethoxylate)	Не визначена
Аніонні ПАР		
5	Додецилбензолсульфокислота (Dodecylbenzene sulfonic acid)	C ₁₈ H ₃₀ SO ₃
6	Натрію лаурет сульфат (Sodium laureth sulphate)	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na
Амфотерні ПАР		
7	Динатрій кокоамфодіпропіонат (Disodium cocoamphodipropionate)	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ Na ₂ O ₅
8	N-алкіламінопропіл гліцин (N-Alkyl aminopropyl glycine)	Не визначена

Для оцінювання здатності ПАР до повного аеробного біологічного розкладу у водному середовищі використано стандартизований метод [6], що узгоджується з європейським [7] і міжнародним стандартами [8].

Суть методу. Розчин випробовуваної органічної сполуки (у нашому випадку – ПАР) у певному мінеральному середовищі, як єдине джерело вуглецю та енергії, інокують відносно малою кількістю мікроорганізмів і зберігають у заповнених доверху закритих склянках у темряві за постійної температури. З метою оцінювання здатності до повного аеробного біологічного розкладання органічних сполук у водному середовищі впродовж 28 діб у склянках аналізували біохімічне споживання кисню (БСК).

Біохімічне споживання кисню (*biochemical oxygen demand – BOD*) – це масова концентрація розчиненого кисню, витраченого за певних умов на біологічне окиснення органічної сполуки у воді, виражене у міліграмах спожитого кисню на міліграм (або грам) досліджуваної сполуки. Для контролювання масової концентрації розчиненого кисню застосовували стандартизований метод [9], гармонізований з європейським [10]. Додатково для контролювання використовували киснемір *senslonb* [11].

Ступінь (або рівень) біологічного розкладу у відсотках обчислюють як відношення БСК до теоретичного споживання кисню (ТСК). Теоретичне споживання кисню (*theoretical oxygen demand – ThOD*) – це сумарна кількість кисню, необхідного на окиснення хімічної сполуки цілком, розраховане за молекулярною формулою і виражене у міліграмах кисню на міліграм (або грам) сполуки.

Якщо ТСК неможливо визначити, використовують вимірюване значення хімічного споживання кисню (ХСК). Хімічне споживання кисню (*chemical oxygen demand – COD*) – кількість кисню, витраченого на окиснення сполуки

дихромовою кислотою, виражене у міліграмах кисню на міліграм (чи грам) сполуки. ХСК досліджуваних ПАР визначено стандартизованим методом [12], що узгоджується з європейським [13].

Умови проведення досліджень:

1. Як інокулянт використовували проби стічної води з вторинних відстійників Львівських міських очисних споруд, без пластівців мулу, з оптимальною кількістю активних клітин від 10^3 до 10^5 в $см^3$;
2. Як стандартну сполуку (відома органічна сполука, здатна до повного біологічного розкладу у середовищі випробувань) використовували ацетат натрію (CH_3COONa);
3. Температура інкубування становила $21 \pm 0,5$ °C;
4. Аналізували біохімічне споживання кисню в склянках періодично через 7, 14, 21 та 28 діб.

Результати експериментальних досліджень наведено у табл. 2 і 3 та на рис. 1-3.

Табл. 2. Біохімічне споживання кисню

Номер ПАР	БСК, mgO_2/mg				ХСК (ТСК), mgO_2/mg
	7 доба	14 доба	21 доба	28 доба	
Ацетат натрію	50,73	63,25	64,78	67,90	0,7805
1	42,77	79,76	89,01	102,88	1,1560
2	62,88	90,03	105,75	124,33	1,4291
3	116,44	182,25	207,57	212,63	2,5313
4	125,18	144,95	166,90	182,28	2,1961
5	122,45	179,93	209,92	227,41	2,4990
6	69,75	103,97	100,02	110,55	1,3161
7	22,29	24,96	33,87	34,32	0,4457
8	31,27	96,22	163,57	165,98	2,4055

Табл. 3. Рівень біологічного розкладу

Номер ПАР	Рівень біологічного розкладу, %			
	7 доба	14 доба	21 доба	28 доба
Ацетат натрію	65	81	83	87
1	37	69	77	87
2	44	63	74	90
3	46	72	82	84
4	50	66	76	83
5	49	72	84	91
6	53	79	76	84
7	50	56	76	77
8	13	40	68	69

За результатами експериментальних даних можна зробити висновок, що рівень біологічного розкладу ПАР, вибраних для досліджень, відповідає вимогам Технічного регламенту мийних засобів, тобто становить більше ніж 60 % за двоокисом вуглецю. Неіоногенні та аніонні ПАР зазнають біологічного розкладу швидше, ніж амфотерні. Кінетика біологічного розкладу аніонних ПАР найбільш інтенсивна; вже через 14 днів досягається 70-80 %, для неіоногенних цей показник становить 60-70 %, а для амфотерних – 50-60 %. Проте на 28-й

день ступінь біологічного розкладу неіоногенних, і аніонних ПАР перебуває в межах 80- 90 %, тоді як для амфотерних – 70-80 %.

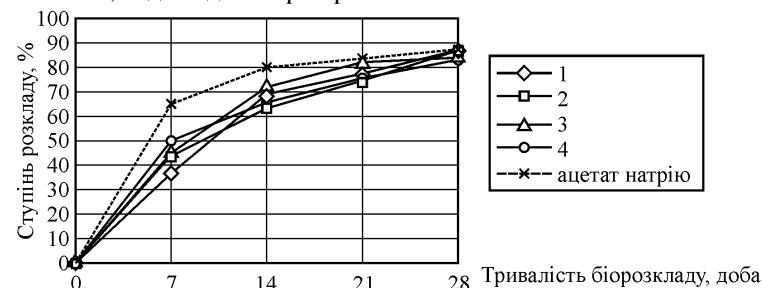


Рис. 1. Кінетика біологічного розкладу неіоногенних ПАР

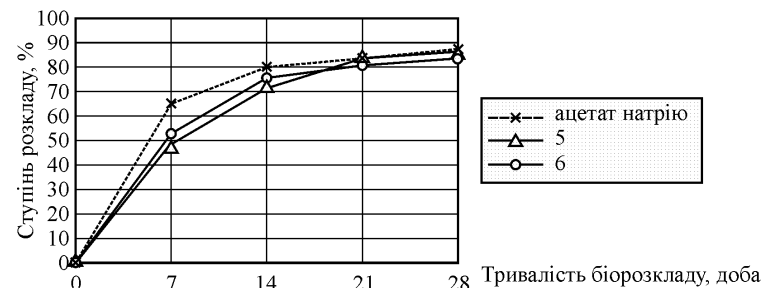


Рис. 2. Кінетика біологічного розкладу аніонних ПАР

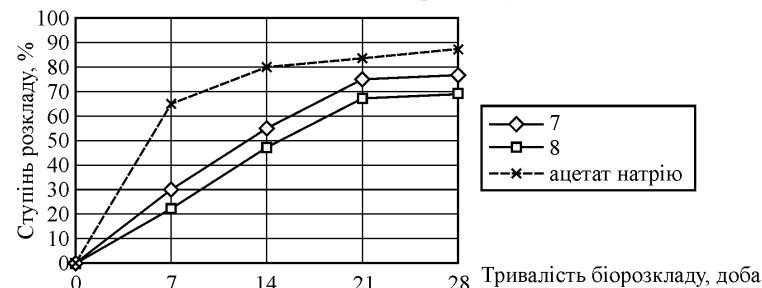


Рис. 3. Кінетика біологічного розкладу амфотерних ПАР

Висновки. Лімітним заходом забруднення поверхневих вод фосфатами є не обмеження їх вмісту в мийних засобах, а введення на всіх муніципальних очисних спорудах України стадії очищення від фосфатів. За інтенсивністю біологічного розкладу всі досліджувані неіоногенні, аніонні та амфотерні ПАР відповідають нормативним вимогам України щодо рівня (ступеня) біологічного розкладу, проте для очищення стічних вод у реальних умовах очисних споруд цього недостатньо. Тому, на нашу думку, раціональним є встановлення локальних очисних споруд для первинного розкладу ПАР на спорудах, куди потрапляють стоки, що містять ПАР у великих об'ємах (пральні, мийки, заклади громадського харчування). Для цього ефективно можна використовувати відомі методи озонування або деструктивної руйнації.

Література

1. Болдін А.А. Хімічне забруднення природних вод / А.А. Болдін // Світ хімії : зб. наук. праць. – 2004. – № 9. – С. 123-128.
2. Фосфатні чи безфосфатні пральні порошки? Вибір за Вами!. [Електронний ресурс]. – Доступний з <http://hmarka.ua/uk/articles/fosfatni-chi-bezfosfatni-poroshki-vibir-za-vami/>
3. Нікітченко Ю.С. Отримання поверхнево – активних речовин на основі вторинної сировини перероблення відходів / Ю.С. Нікітченко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 10 (70), т. 4. – С. 26-30.
4. Регламент (СЄ) N 648/2004 Європейського Парламенту та Ради "Про миючі засоби" від 31 березня 2004 року. [Електронний ресурс]. – Доступний з http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/994_961
5. Технічний регламент мийних засобів. [Електронний ресурс]. – Доступний з http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/717_2008-%D0%BF
6. ДСТУ 4175:2003. Оцінювання здатності до повного аеробного біологічного розкладання органічних сполук у водному середовищі. Метод із застосуванням аналізу біохімічного споживання кисню (метод закритої склянки) (ISO 10707:1994, MOD). – К. : Вид-во Держспоживстандарт України, 2004. – 12 с.
7. ISO 10707:1994 Water quality – Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" aerobic biodegradability of organic compounds – Method by analysis of biochemical oxygen demand (closed bottle test). [Electronic resource]. – Mode of access http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=18796
8. OECD 301D Ready Biodegradability: Closed Bottle Test. [Electronic resource]. – Mode of access <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk.../1948209...>
9. ДСТУ ISO 5813:2004 Якість води. Визначання розчиненого кисню. Йодометричний метод (ISO 5813:1983, IDT). – К. : Вид-во Держспоживстандарт України, 2005. – 8с.
10. ISO 5813:1983 Water quality – Determination of dissolved oxygen – Iodometric method. [Electronic resource]. – Mode of access http://www.iso.org/iso/ru/catalogue_detail.htm?csnumber=11599
11. Фірма "Hach". [Електронний ресурс]. – Доступний з <http://www.hach.com/sension6-dissolved-oxygen-meter-with-do-probe-15-meter-cable-115-vac-docking-station/product?id=7640486673>
12. ДСТУ ISO 6060:2003 Якість води. Визначання хімічної потреби в кисні (ISO 6060:1989, IDT) К. : Вид-во Держспоживстандарт України, 2004. – 6С.
13. ISO 6060:1989 Water quality – Determination of the chemical oxygen demand. [Electronic resource]. – Mode of access http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=12260

Мальований М.С., Дедык Л.М., Маракховская С.Б., Шандрович В.Т., Маракховская А.О., Гуглич С.И. Проблема негативного впливу поверхностно-активних речовин і синтетических моючих засобів на гидросферу

Рассмотрено негативное влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на окружающую среду, вызванное их физическими свойствами (функциональной активностью) и вред, реальный или потенциальный, который наносит окружающей среде сброс в водные объекты использованной продукции бытовой химии, в частности синтетических моющих средств, содержащих фосфаты и другие фосфорсодержащие соединения, в том числе и фосфорсодержащие ПАВ. Проанализировано законодательство Евросоюза и Украины относительно использования синтетических моющих средств и ПАВ. Приведены данные экспериментальных исследований способности к полному биологическому разложению в водной среде для некоторых неионогенных, анионных и амфотерных ПАВ. Разработаны рекомендации по минимизации загрязнения гидросферы.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, моющие средства, биоразложение, загрязнение гидросферы.

Malovanyu M.S., Djedyk L.M., Marakhovska S.B., Shandrovych V.T., Marakhovska A.O., Huhlych S.I. The Problem of the Impact of Surface-active Agents and Synthetic Detergents on the Hydrosphere

The analysis of the surface-active agents (SAA) impact on the environment caused by their physical properties (functional effect) and of the real or potential harm due to the

discharge of the used home chemical products in water objects, containing phosphates and other phosphate compounds, including phosphate-rich SAA was done. The European Union and Ukrainian legislation on the use of synthetic detergents and SAA was also analyzed. The data of experimental investigations on the ability of some nonionogenic, anion and amphoteric SAA to complete biodegradation in water are presented. Some recommendations on the minimization of the hydrosphere pollution are developed.

Key words: surface-active agents (SAA), synthetic detergents, biodegradation, hydrosphere pollution.

УДК 551.521 Проф. В.П. Краснов, д-р с.-г. наук; доц. Т.В. Курбет, канд. с.-г. наук; доц. З.М. Шелест, канд. біол. наук – Житомирський ДТУ

ПРОБЛЕМИ РЕАБІЛІТАЦІЇ ЛІСІВ ПОЛІССЯ УКРАЇНИ, ЗАБРУДНЕНИХ РАДІОНУКЛІДАМИ

Наведено результати дослідження мозаїчності радіоактивного забруднення лісів Полісся України у перші роки після аварії на Чорнобильській АЕС та через 28 років. Показано, що варіювання величини щільності радіоактивного забруднення ґрунту у лісових насадженнях на сьогодні може сягати 50 %. Відзначено значне зниження рівнів радіоактивного забруднення лісів, що дає змогу здійснювати реабілітацію лісокористування та лісогосподарських заходів. Обґрунтовано потребу додаткового обстеження лісів. Зроблено аналіз нормативних документів, які регламентують реабілітацію лісів і лісогосподарського виробництва.

Ключові слова: радіонукліди, радіоактивне забруднення, щільність радіоактивного забруднення ґрунту, лісокористування, реабілітація лісів, лісогосподарські заходи.

Вступ. В Україні протягом 1986-1992 рр. здійснювалось поетапне обстеження лісів на радіоактивне забруднення. Влітку 1986 р. спеціалісти лісовпорядних підприємств здійснили обстеження лісів 30-кілометрової зони ЧАЕС шляхом вимірювання експозиційної дози гамма-випромінювання за 16 азимутами, які рівномірно відходили від зруйнованого ректора. У 1987-1989 рр. співробітники галузевих радіологічних лабораторій здійснили обстеження лісів державних підприємств північної частини Житомирської, Київської та Чернігівської обл. Роботи полягали у вимірюванні знову ж таки експозиційної дози гамма-випромінювання, з наступним перерахунком (згідно із встановленими нормами) на щільність радіоактивного забруднення ґрунту. Останній етап обстеження лісів проведено протягом 1991-1992 рр. і полягав у безпосередньому відборі зразків у лісових кварталах у всіх забруднених радіонуклідами лісогосподарських підприємствах України.

Вже на перших етапах обстеження лісів встановлено значну нерівномірність їх радіоактивного забруднення. Дослідники відзначили значну його мозаїчність у межах лісогосподарських підприємств, лісництв, лісових кварталів і таксаційних виділів [4]. Було також визнано, що ці обставини дещо нервували працівників лісового господарства та ускладнювали вжиття лісогосподарських заходів, оскільки майже всі не розуміли механізму поширення радіонуклідів і їх осідання на земну поверхню. З часом, матеріали останнього обстеження лісів досить добре було опрацьовано у лісогосподарських підприємствах, а науковці розробили "Рекомендації з ведення лісового господарства в умовах радіоактивного забруднення", які регламентували всі лісогосподарські заходи на території-