

ОГЛЯДИ

УДК 574.5:556.114.6(546.18:574.91)

М.О. САВЛУЧИНСЬКА, Л.О. ГОРБАТЮК

Інститут гідробіології НАН України
пр-т Героїв Сталінграду, 12, Київ, 04210

ФОСФОР У ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМАХ

В оглядовій статті проаналізовано наявні у фаховій літературі відомості щодо вмісту фосфору у водоймах, шляхи їх забруднення, форми фосфору та його перетворення і міграцію у водних екосистемах.

Забрудненню поверхневих вод фосфором сприяє надходження побутових стічних вод, що містять фосфати як компоненти синтетичних миючих засобів, фотореагентів та пом'якшувачів води. Важливим чинником також є змив фосфорних добрив та пестицидів із сільськогосподарських угідь, стоки тваринницьких ферм і промислових підприємств. За умов надмірного надходження фосфору у водойми, він викликає їх евтрофікацію, і, як наслідок, накопичення біотоксинів, погіршення якості води, загибель гідробіонтів тощо. Вагома частка фосфору надходить у водойми у складі триполіфосфату натрію мийних засобів, що підвищує біологічне навантаження на водні екосистеми.

Оцінивши глобальну небезпеку надходження фосфатів у водойми, в світі вживаються заходи по зменшенню забруднення водних екосистем фосфатовмісними синтетичними миючими засобами, з метою оздоровлення їх екологічного стану та покращення якості питної води.

Ключові слова: фосфор, фосфати, триполіфосфат натрію, міграція, трансформація, джерела надходження, евтрофікація

Фосфор (P) є важливим елементом живлення для всіх форм життя. Він має найвищий коефіцієнт біоаккумуляції та визначає трофічний стан прісноводних екосистем [27, 41]. Саме тому вивченню міграції і трансформації його сполук у водоймах на сьогоднішній день приділяється особлива увага. Напрямки досліджень в цій галузі досить різноманітні. Так, окремі автори [9, 16, 42, 47,] вивчали закономірності та елементи глобального потоку P, інші — окремі ланки та механізми його трансформації у водоймах (експериментальні дослідження та їх узагальнення про перетворення сполук P в процесах метаболізму гідробіонтів узагальнені в роботах [7, 8, 11, 18, 29, 30, 37]), про обмінні процеси між водою та донними відкладами – в працях [17, 31].

Окремо слід звернути увагу на дослідження цього питання співробітниками відділу гідрохімії Інституту гідробіології НАН України. В основу їх робіт [13, 14, 15, 32, 33, 34] покладено дослідження стоку загального P у зависях річок та водосховищ України і Чорного моря.

За умов надмірного надходження P у водойми, він викликає їх евтрофікацію, і, як наслідок, накопичення біотоксинів, погіршення якості води, загибель гідробіонтів тощо [59, 61]. Використання мийних засобів на основі поліфосфатів теж зробило свій внесок у цю проблему, підвищуючи біологічне навантаження на водні екосистеми [62, 63, 71]. Оцінивши глобальну небезпеку надходження фосфатів у водойми, світова спільнота під егідою ООН

проводить широкомасштабну роботу із запобігання екологічної катастрофи водойм та покращення якості питної води [56, 60, 67, 70].

В цій статті ми спробували проаналізувати та узагальнити наявні у фаховій літературі відомості щодо шляхів забруднення водойм Р та його перетворення у водних екосистемах; розглянути його сполуки та їх використання, а також заходи різних країн світу в напрямку зменшення забруднення Р водних екосистем.

Джерела забруднення прісноводних екосистем фосфором.

Р постійно надходить у водойми природним шляхом в результаті процесів життєдіяльності і розкладу решток гідробіонтів, вивітрювання і розчинення гірських порід та мінералів тощо. Забрудненню поверхневих вод Р сприяє надходження побутових стічних вод, що містять фосфати як компоненти синтетичних миючих засобів, фотореагентів та пом'якшувачів води. Важливим чинником також є змив фосфорних добрив та пестицидів із сільськогосподарських угідь, стоки тваринницьких ферм і промислових підприємств.

Вклад кожного з цих джерел забруднень Р водних екосистем складає (середні за даними ЄС) [1, 48, 56, 59, 60]:

- комунальні стоки – 1,1%;
- мийні засоби – 38,8%;
- сільськогосподарська діяльність (добрива, засоби захисту с/г рослин) – 18,0%;
- ерозія ґрунтів – 4,7%;
- сезонна регенерація з донних мінералізованих органічних відкладів – 12,0%;
- промислова діяльність – 3,1%;
- інші джерела надходження – 5,5%.

Частка кожного джерела забруднення води Р може відрізнитись від середньоевропейських, виходячи з конкретних природно-кліматичних умов та рівня впливу життєдіяльності людини.

В Україні з наукових джерел [35] відомо, що основним джерелом надходження Р у водойми гирлової області Дніпра і Південного Бугу є поверхневий стік з площі водозабірною басейну річки, життєдіяльність гідробіонтів та внутрішньоводоймні біохімічні і фізико-хімічні процеси. Основними чинниками, які визначають вміст і режим Р є метеорологічні умови регіону (режим вітру, температура) об'єм та режим скидів води, біологічні цикли розвитку водних організмів і антропогенні стоки. Ці чинники визначають значну амплітуду коливань вмісту Р в часі та по акваторії водойм: від 0,001 до 20,500 мг Р/дм³.

Крім того, за даними [14] водний стік із загальним Р у зависі, проходячи через гирлову ділянку річок Дніпра та Південного Бугу, зазнає значних змін по мірі його просування до Чорного моря. Це зумовлено специфічністю внутрішньоводоймних процесів, а саме процесом змішування двох різних водних мас – річкової та морської, що надходять в лиман з Чорного моря. Значний вплив на вміст та величину стоку загального Р у зависі здійснюється також внутрішньорічковим розподілом річкового стоку та визначається рівнем розвитку і життєдіяльності гідробіонтів, що населяють водойму.

Розрахунки стоку загального Р у зависі (органічного та мінерального) в створі нижнього б'єфу замикаючого каскад Дніпровських водосховищ Каховської ГЕС, основних рукавів дельти Дніпра (Рвач, Бакай, Конка) та Дніпровсько-бузького лиману в Чорне море за період 1986 - 1988, 1992, 1993 рр. представлені в роботах [14, 15] та вказано на те, що стік загального Р у зависі в греблі Каховського водосховища становить 13,3 тис. т./рік; з дельти Дніпра в Дніпровсько-Бузький лиман – 19,1 тис. т./рік; максимальним стоком Р у зависі характеризувався Бакай – 9,6 тис. т./рік; рукави Рвач та Конка в Дніпровсько-Бузький лиман постачають відповідно 5,9 та 3,6 тис. т./рік.

Поряд з цим, джерелом постійного поповнення мінеральних сполук Р у воді може бути висока інтенсивність деструкційних процесів в її товщі, що часто перевищує продукцію фітопланктону [11]; регенерація Р зоопланктоном. Визначено [8], що за рахунок регенованого зоопланктоном Р може надходити у водойми від 10 до 20% від його загального вмісту.

Зв'язок між формами заліза та концентрацією Р у воді показаний в роботах [28, 32, 35, 52]. Крім того, в роботі [32] зазначається як формування режиму та динаміки Р у зависі в воді Київського водосховища визначається дією чинників переважно природного характеру. В той

же час, антропогенні чинники меншою мірою впливають на просторово-часову мінливість вмісту Р у воді Київського водосховища.

Сезонна динаміка у вмісті та розподілі Р у водоймах України висвітлена в роботах [19, 35, 36, 38]. Зокрема вказується [35], що в Дніпровсько-Бузькому лимані навесні концентрація Р у воді значною мірою залежить від об'єму та режиму попусків води з Каховського водосховища; влітку – обумовлена інтенсивним розвитком гідробіонтів, осолоненням водойм, устанавленням стійкої стратифікації шарів води. Восени вміст Р у зависі збільшується через підвищення первинної продукції, активною циркуляцією водної маси, нагони морської води поверхневого шару Чорного моря.

За даними інших робіт [25] основними джерелами надходження сполук Р в прибережні води Чорного моря є: річний стік, атмосферні опади, окремі джерела (стічні води підприємств, дренажні води зрошувальних систем), дифузійні джерела (сільське господарство, руйнування берегів), поверхневі стоки із забудованих територій, донні відклади, надходження сполук Р з глибинними водами. При цьому встановлено [40, 44, 45], що найбільший вклад належить саме річковому стоку (до 71%) та глибинним водам (до 25%).

Форми існування сполук фосфору у водних екосистемах

Найпоширенішою формою існування Р у воді є його сполуки з киснем – фосфати. Вони у природних водах зустрічаються у формі суспензійних частинок і мають мінеральне та органічне походження.

Починаючи з 1969-1970 рр. в роботі [21] вказується, що основною причиною евтрофікації водойм є збагачення поверхневих вод азотом та Р. При цьому основним джерелом надходження Р у водойми були мінеральні добрива за рахунок яких у річки надходило біля 3 тис т Р. Також зазначалося, що в річках Полісся кількість мінерального Р становив від 0,001 до 0,230 мг Р/дм³, а в окремих випадках сягав 0,6 мг Р/дм³; тоді як органічного Р від 0,010 до 0,415 мг Р/дм³.

В роботах [6, 15] вказується, що в складі річкового потоку в більшості випадків кількість Р у зависі більше у воді, ніж розчинного.

Надходження поліфосфатів пов'язано з використанням синтетичних миючих засобів, а також застосуванням емульгаторів та пестицидів. Поліфосфати легко розкладаються, а їх концентрація у воді швидко знижується.

Поява органічних фосфатів у природних водах обумовлена процесами життєдіяльності та розкладом гідробіонтів, а також господарсько-побутовими стоками та стоками від тваринницьких ферм. У водоймах, вільних від надходження стічних вод, рівень органічного Р у воді вказує на розвиток життя та на швидкість бактеріального розкладу метаболітів, які виділяють водяні тварини та рослини. Присутність фосфатів у воді істотно впливає на розвиток водної рослинності.

Вміст сполук Р в природних водах наведені в роботах [2, 35]. За даними [26] на початку 90-х років ХХ ст. середньорічна концентрація Р у воді становила 0,25 – 0,40 мг Р/дм³. Основними формами існування Р у воді річок, згідно даних [13] були: розчинний неорганічний, зважений неорганічний та розчинний органічний.

Аналіз розчинених і зважених форм Р у воді [50], проведений методом ЯМР, показав, що більша частина Р була у формі ортофосфату. Органічні форми включали фосфонати, міоінозитолгексакисфосфати і диефіри ортофосфату.

Дослідження останніх років свідчать про те, що окремі розчинні форми Р, які зазвичай не визначають, або які раніше було важко визначати, є біологічно легкодоступними і можуть вплинути на екосистеми [65]. Так, методом ЯМР показано, що пірофосфат може складати більше 50% пулу Р в деяких прибережних седиментах і що ґрунтові мікроорганізми легко засвоюють пірофосфат. Ці дані спростовують уявлення про обмеженість поживних речовин в прибережних естуаріях і відкритому океані.

Більшість водних екосистем і їх основні продуценти відчувають природний дефіцит біологічно доступного Р [71]. Біодоступні форми Р знаходяться в розчині (наприклад, йони ортофосфату), або легко розчиняються чи можуть бути елюйовані з вільних сполук. Більшість інших форм, включаючи фосфати лужноземельних металів, алюмінію та заліза навряд чи доступні взагалі. Йони ортофосфату, сорбовані оксидами і гідроксидами металів, зазвичай також недоступні, окрім як через слабку дисоціацію (десорбцію). Біодоступний фосфат

вивільняється при розчиненні окисно- чи лужночутливих гідроксидів металів, але ці процеси є незначним внеском у збагачення вод поживними речовинами [69].

Фосфати в складі мийних засобів

Існує велика кількість форм фосфатів, які використовуються у харчовій промисловості, металургії, при хімічному синтезі та в інших галузях. Однак, для виробництва мийних засобів використовуються саме фосфат натрію, кальцію та калію [49].

У 1947 були запроваджені перші синтетичні мийні засоби для домашнього вжитку. В основу цих нових композицій був покладений триполіфосфат натрію (ТПФ) як компонент, чия основна роль полягала у пом'якшенні води і оптимізації умов для інших активних інгредієнтів [1]. Вміст ТПФ в пральних порошках коливається від 15 до 40%. Ця речовина сама по собі не є токсичною для людини, проте становить небезпеку для водних екосистем. Так, за даними [22] показники вмісту фосфатів зворотних вод на прикладі Дніпродзержинського водосховища перевищують у 3 рази нормативи гранично допустимих концентрацій (ГДК). Через свої хімічні особливості ТПФ легко проходить крізь традиційні системи очищення. Тому особливу увагу науковців наразі викликає необхідність вирішення проблеми очистки стічних вод від фосфатів [4, 39].

Слід зазначити, що гранично допустимі концентрації фосфатів у питній воді та воді для побутових потреб в Україні становить $3,5 \text{ мг PO}_4/\text{дм}^3$, а для води рибного господарства ГДК фосфатів становить також $3,5 \text{ мг PO}_4/\text{дм}^3$, або $0,2 \text{ мг P}/\text{дм}^3$ [2, 10].

Вплив фосфору на водні екосистеми, його трансформація і міграція.

Потрапивши у воду, сполуки Р, включаються в біохімічні цикли внутрішньоводоймних процесів його колообігу і вже практично не залишають її.

Єдиною формою Р, яку можуть засвоювати автотрофи, є ортофосфат. Позаклітинні ферменти гідролізують органічні форми Р до фосфатів. Надмірна концентрація Р є однією з найпоширеніших причин евтрофікації прісноводних озер, водосховищ, річок та верхів'їв гірлових систем, результатом чого є надлишкова продукція автотрофів, особливо водоростей і ціанобактерій. 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 [3, 23, 24, 46] і вивільнення багатьох речовин, зазвичай зв'язаних донними відкладами, у тому числі різних форм Р. Це, в свою чергу, підсилює евтрофікацію [54].

Як зазначалося вище, вагома частка Р надходить у водойми у складі ТПФ мийних засобів. Вивчення процесу гідролізу ТПФ мийних засобів показало, що період його напіврозпаду в стічних водах становить 7,3 год при $15 \text{ }^\circ\text{C}$ і 3,0 год при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Основним чинником деградації ТПФ в стічних водах, вважається саме ферментативний гідроліз [57].

Встановлено [58], що гідролізу триполіфосфату до ортофосфату сприяє суспензія аморфного діоксиду марганцю. Швидкість гідролізу зростає із підвищенням рН. Присутність йонів кальцію в природних водах збільшує як швидкість гідролізу ТПФ, так і ступінь сорбції ортофосфату. У деяких випадках цей абіотичний механізм може відігравати значну роль у гідролізі ТПФ у водному середовищі.

Циркуляція Р включає в себе комплекс взаємопов'язаних фізико-хімічних і біологічних процесів, які, зрештою, зберігають Р в органічних і неорганічних формах. При цьому необхідно розглядати як короточасне збереження Р, яке відбувається опосередковано шляхом асиміляції рослинами, мікроорганізмами, перифітоном і детритом, так і тривале збереження частинками ґрунту, і чистий приріст органічної речовини [69].

Перенесення Р та його рециркуляція у водоймах не заважають повільній гравітації Р на донний субстрат [52, 71]. Утримання Р донними відкладами залежить від їх хімічного складу. Поки оксид-гідроксид зв'язуюча здатність поверхневих відкладів зберігається, вони вловлюють Р і регулюють його колообіг. В цих умовах найбільш ефективні осади, збагачені залізом і/або глиною, а також, певною мірою, вапняні осади. Евтрофікація може призвести до виснаження фосфорозв'язуючої здатності осадів.

В роботі [28] представлені експериментальні дані кінетики десорбції сполук фосфору з донних відкладів в аеробних і анаеробних умовах та за наявності у воді гумусових речовин. Так, авторами показано, що в анаеробних умовах концентрація PO_3^- збільшується у воді в 25-30 разів порівняно з початковим його вмістом у природній воді. Міграція фосфат-іонів з

донних відкладів за наявності у воді гумусових речовин підсилюється у 1,3-1,5 рази порівняно з його надходженням з донних відкладів за відсутності гумінових речовин. Додаткове внесення в експериментальні системи фульвокислот ще більше впливає на десорбцію фосфат-іонів - у 2,0-2,5 рази. Зростання надходження фосфат-іонів з донних відкладів зумовлено одночасно впливом таких чинників як дефіцит розчиненого кисню у воді та комплексоутворення за рахунок гумінових речовин.

Утилізація Р є найшвидшою на мілководді (де відклади легко зрушуються течією, дією вітру та через біотурбацію) [71]. Повільне вивітрювання мінералів (переважно апатитів), роль хімічного зв'язування в ґрунтах, а також включення і збереження лісовими екосистемами суші сприяють мінімізації витоку Р з дренажними водами. Очищення і оранка ґрунту послаблюють здатність водозборів зберігати Р. У міграції Р від орних земель до дренажних як і раніше домінують зв'язані фракції, які є ледь біодоступними.

В роботах [5] показано, що суттєвий вплив на зміну концентрації загального Р у воді Куйбишевського водосховища в просторовому та часовому вимірах відіграють типи донних відкладів на кожній ділянці водосховища та річна водність водосховища. Крім того, в роботі [34] вказано на те як вища водна рослинність впливає на вміст та режим Р у зависі водойм.

За результатами Савенко В. С. [43], який вивчав вміст сполук Р у поверхневій плівці води Можайського водосховища, кількість мінерального та валового фосфору у поверхневій плівці в 2-4 рази перевищує його рівень у товщі води на глибині 0,5 м. Основним чинником збільшення концентрації валового фосфору пов'язують з адсорбцією поверхнево-активних фосфоровмісних сполук на межі поділу «повітря-розчин».

В роботі [12] представлено результати експериментального визначення виносу Р з донних відкладів у воду в різних озерних біотопах з розподілом абіотичних та біотичних складових потоку та аналізом фактів, які визначають інтенсивність обмінних процесів. Валовий потік Р у різних озерних біотопах коливається від -4,6 (перевага сорбції та біотичного споживання над виносом) до 74,4 мг Р/м² за добу, біотична компонента становила 22-86% загального потоку. Інтенсивність потоку визначається температурою, пористістю седиментів та чисельністю інфауни. Розраховані коефіцієнти виносу фосфору змінюються від $3,1 \cdot 10^{-6}$ до $92,5 \cdot 10^{-6}$, у 1,5-25 рази перевищуючи стандартну величину дифузії.

Деякі вчені [55] вивчали рівень Р в седиментах та його біодоступність в затоці Цзяочжоувань. Ними встановлено, що в седиментах затоки переважають неорганічні сполуки фосфору, а органічні складають лише незначну частину загального фосфору. Велику роль відіграє структура седиментів, температура, рН, вміст органічного вуглецю. Встановлено, що рівень біодоступного Р зростає зі зниженням розміру частинок седименту. Він позитивно корелює з чисельністю фітопланктону та вмістом фосфатів у товщі води.

В 8 озерах [64] Британської Колумбії вивчали пул Р в планктоні епілімніону та швидкість його колообігу. Дослідження проводили протягом 2 років. Встановлено, що основну роль в колообізі Р відігравав піко- та нанопланктон. Він містив більше 60% планктонного пулу фосфору, споживав більше 90% фосфатного фосфору та регенерував більше 50% розчинного Р. Ефективність колообігу в планктоні фосфору зростає з підвищенням концентрації загального Р в озері. Визначено, що на колообіг Р в озері та його ефективність впливає комплекс чинників, в тому числі біомаса та склад планктону, а також співвідношення окремих елементів (С, N, Р).

Зміна інтенсивності виносу Р значною мірою залежить від мінливості вертикальної гідрологічної структури водної маси плеса внаслідок змін синоптичних умов на водоймі [9]. Це, в свою чергу, вказує на те, що в роки з різними погодними умовами внутрішньоводоймне біогенне навантаження суттєво відрізняється, а співвідношення зовнішнього та внутрішнього літнього навантаження ще більше змінюється з року в рік. В холодне та дощове літо спостерігається підвищений потік Р у водосховища та послаблена його регенерація з донних відкладів. І навпаки, в спекотне літо роль внутрішнього навантаження різко зростає.

Р є нутрієнтом з обмежених і не поновлюваних джерел, швидкість експлуатації яких у даний час набагато вище, ніж відсоток повернення Р до свого природного циклу. Передбачається, що відомі і доступні джерела Р скоро будуть вичерпані з серйозними і незворотними економічними, соціальними та екологічними наслідками. Отже, контроль внутрішніх стоків, особливо кількості ТПФ, що використовується у миючих засобах, має важливе значення для покращення якості води, забезпечення охорони довкілля і громадського здоров'я [68].

Таким чином, рівень Р свідчить про якість водного середовища, вказує на процеси, які відбуваються в екосистемах, а також вказує на джерела забруднення водою фосфатами.

Заходи із запобігання надходження фосфору у водойми

В 70-ті роки ХХ-го століття для зменшення вмісту Р в стічних водах в світі почали застосовувати спеціальні очисні системи для його вловлювання на каналізаційних очисних спорудах, що дозволяло знизити його концентрацію на 30-35%.

В 80-90-ті роки почали встановлювати системи з очисткою стічних вод від Р на 50%, а з кінця 90-х років в Європі та США — на 99%. Однак, такі системи досить затратні.

Так, в США на очистку стічних вод від Р в 70-ті роки щорічно витрачали по 10 млрд. \$, в 80-ті роки по 20 млрд. \$, тоді як починаючи з 2000 р. – по 60 млрд. \$. В наш час нові країни – члени ЄС - не мають фінансових можливостей для будівництва та впровадження в експлуатацію очисних систем для вилучення Р із каналізаційних стоків [66].

В Англії та Уельсі з 41 кілотонни збагачених Р стічних вод 15 кілотонн видаляється в осаді, а решта скидається в річки. 60% стокового осаду використовується як добриво, і ця частка, без сумніву, буде зростати в майбутньому [53]. Загальне використання осаду, проте, становить лише близько 5% від поточного річного використання Р стічних вод. Зазначається, що зараз не існує загальних економічних стимулів для більш ефективного використання Р у стічних водах. Видалення Р є дорогим, і становить близько 50% усіх витрат на очищення стічних вод. У деяких випадках, але рідко, Р вилучається, але не для його збереження, а щоб звести до мінімуму проблеми, які він створює для довкілля.

Одним із варіантів зменшення надходження Р в стічні води є іммобілізація його в ґрунті або вловлювання, коли він рухається крізь ландшафт, за допомогою хімічно активних речовин з великою здатністю утримувати Р, наприклад залізного шламу або піску із залізним покриттям [51].

Крім вищезазначеного, в 60-ті роки ХХ століття цивілізовані країни світу почали вживати заходи із запобігання забруднення водою фосфатовмісними миючими засобами, в першу чергу – пральними порошками, а саме:

1. Законодавче обмеження та заборона на застосування фосфатних пральних засобів [56, 60].
2. Добровільне обмеження на виробництво пральних порошків фірмами виробниками та укладання відповідних Угод з урядом.
3. Введення штрафних санкцій та податку за порушення норм вмісту Р в стічних водах, що пов'язані з застосуванням фосфорних пральних засобів та їх реалізацією в певних країнах.
4. Будівництво додаткових очисних систем для очистки від Р стічних вод в особливо забруднених регіонах.
5. Зростання наукових досліджень з метою створення безпечних миючих засобів та гарантій із забезпечення фінансової підтримки з боку держав.

Так, в Австрії прийнято два законодавчих акти в 1985 р. – обмежено вміст фосфору до <6% у пральних порошках, в 1987 р. – до <5%, а з 1995 р. – без фосфатів.

В Бельгії в 2001 р. прийнято закон про заборону пральних порошків, що містять більше 0,5% фосфору.

В Данії за добровільною домовленістю в 1992 р. в країні застосовувалось 50% безфосфатних миючих засобів, а в 2002 р. – 90%.

В Німеччині у 1984 р. прийнято закон про зменшення вмісту фосфатів в порошках на 50%, а з 1986 р. – Закон про заборону застосування фосфатних пральних порошків. Одночасно було скорочено на 30% застосування фосфатних добрив.

В Італії в 1981 р. прийнято закон, в якому зазначалося про вміст Р в порошках не більше 5%, а з 1988 р. – зазначається не більше 1% Р в синтетичних миючих засобах (СМЗ). З 2002 р. в Італії використовуються СМЗ повністю без фосфатів.

В Ірландії за добровільною згодою сторін з 2002 р. виробляють лише безфосфатні СМЗ.

Франція була світовим лідером із виробництва ТПФ, тому Секретаріат Охорони середовища законодавчо обмежує вміст фосфатів в порошках до 6,2% в 1991 р. та до 5% з 01.07.1991 р.. В 2002 р. в країні застосовувалось 66% безфосфатних пральних засобів.

У Фінляндії в 1992 р. промисловість добровільно зупинила виробництво фосфатних СМЗ і сьогодні в країні застосовується 95% безфосфатних СМЗ.

В Нідерландах з 1990 р. використовуються лише безфосфатні СМЗ та застосовується ефективна система очистки стічних вод від Р.

В Японії завдяки комбінації Законодавчих актів та суспільної добровільної відмови від використання фосфатних СМЗ з 1986 р. повністю обмежено використання фосфатних мийних засобів.

В Україні сьогодні норма фосфатів в порошках становить 5,4% (22% в перерахунку на P_2O_5). Розроблено екологічні норми вмісту фосфатів в стічних водах та розміри штрафних санкцій за їх перевищення, однак за невідомих причин вони не діють. Внаслідок цього в останні роки влітку спостерігається масова евтрофікація водойм та водосховищ, не менш напружена ситуація склалася і в Чорному та Азовському морях. За якістю питної води Україна займає 87 місце в світі. В зв'язку з цим, з 2012 р. розробляється проект закону «Про державне регулювання синтетичних миючих засобів та товарів побутової хімії», згідно якого передбачається поступово зменшити та повністю припинити до 2020 р. використання на території України СМЗ на основі фосфатів.

В країнах, де обмежено застосування фосфатовмісних СМЗ, на ринок було введено безфосфатні миючі засоби на основі цеолітів і сополімерів. Проте виявилось, що їх також не можна вважати цілком безпечними для здоров'я людини і довкілля. Провідні виробники миючих засобів ЄС визнали свою неспроможність в теперішній час надати суспільству безпечну побутову хімію з високими робочими характеристиками. Хоча програма по обмеженню надходження фосфатів у водойми в окремих країнах дала дуже позитивні результати, але в світі в цілому ця проблема залишається актуальною і надалі.

1. *Американский рынок стиральных порошков на 01.06.2001.* ID: LA 186843 DOI. — С. 85. — Режим доступа: <http://dx.doi.org>.
2. *Брагинский Л. П.* Гидробиологические проблемы установления ПДК токсических веществ в водной среде // *Научные основы установления ПДК в водной среде и самоочищение поверхностных вод* / Л.П. Брагинский — М.: Наука, 1972. — С. 12—15.
3. *Брагинский Л. П.* Влияние синтетических моющих средств на *Daphnia magna* Straus в сочетании с их евтрофирующим действием в водоеме / Л. П. Брагинский, Э. П. Щербань // *Гидробиол. журн.* — 1985. — Т. 21, № 2. — С. 69—75.
4. *Волошин М. Д., Иванченко А. В., Корнієнко І. М.* Обстеження очисних споруд з рекомендаціями по удосконаленню їх роботи: збірка наук. статей IV Міжнар. наук.-практ. конф. "Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення (Алушта 8-12 вер. 2008 р.) / Укр. НДІЕП. — Х.: Райдер, 2008. — С. 309—314.
5. *Голинец О. М.* Анализ неопределенности в вычислении критических нагрузок азота, фосфора и серы на различные экосистемы: автореф. дис. на соискание степени канд. биол. наук / О. М. Голинец. — Самара, 1999. — 21 с.
6. *Гордеев В. В.* Речной сток в океан и черты его геохимии / В.В. Гордеев. — М.: Наука, 1983. — 160 с.
7. *Гутельмахер Б. Л.* Количественная оценка круговорота фосфора в начальных звеньях трофической цепи / Б. Л. Гутельмахер // *Океанология.* — 1981. — 21, № 4. — С. 634—638.
8. *Гутельмахер Б. Л.* Количественная оценка роли зоопланктона в круговороте фосфора в водоёме / Б. Л. Гутельмахер // *Журн. общ. биол.* — 1977. — 38, № 6. — С. 914—922.
9. *Даценко Ю. С.* Евтрофирование водохранилищ. Гидролого-гидрохимические аспекты Ю.С. Даценко. — Москва: ГЕОС, 2007. — 252 с.
10. *Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною": ДСанПіН 2.2.4-171-10.* — Київ, 2010.
11. *Драбкова В. Г.* Интенсивность круговорота фосфора в озерах разного уровня трофии / В.Г. Драбкова, Е. А. Стравинская // *органического и биогенных веществ при антропогенном евтрофировании озер.* — Л.: Наука, 1989. — С. 243—252.
12. *Жукова Т. В.* Влияние зообентоса на поток фосфора из донных отложений в воду в озерных биотопах / Т. В. Жукова, В. А. Бабицкий // *Гидробиол. журн.* — 2001. — Т. 37, №1. — С. 27—36.
13. *Журавлева Л. А.* Режим фосфора в воде Низовья Дуная и его сток в Черное море / Л. А. Журавлева, Н. А. Грубина // *Гидробиол. журн.* — 1993. — Т. 29, № 6 — С. 31—88.
14. *Журавлева Л. А.* Сток общего взвешенного вещества Днепра и Южного Буга в Черное море / Л.А. Журавлева, А. А. Морозова // *Гидробиол. журн.* — 1999, № 1. — С. 96—102.
15. *Журавлева Л. А.* Сток общего взвешенного фосфора из Днепроовско-Бугской устьевой области в Черное море / Л. А. Журавлева, А. А. Морозова // *Гидробиол. журн.* — 1999. — № 4. — С. 101—105.
16. *Захарова Е. А.* Основные закономерности глобального стока фосфора: дис. на соискание науч. степени канд. географ. Наук / Е.А. Захарова. — Москва, 1995. — 204 с.
17. *Игнатъева Н. В.* Поступление фосфора из донных отложений Ладожского озера. В кн.: *Ладожское озеро - критерии состояния экосистемы* / Н. В. Игнатъева. — СПб: Наука, 1992. — С. 109—118.

18. *Исследование* процесса евтрофикации и способа его предотвращения. — Чтения им. Вернадского В. И., 2002. — 9 с.
19. *Кирикова М.В.* Сезонные изменения скорости поглощения реактивного фосфора микропланктонным сообществом Севастопольской бухты / М. В. Кирикова // *Экология*. — 1988. — № 3. — С. 45—50.
20. *Клименко В. Г.* Оцінка якості води р. Харків: Методичний посібник для студентів / В. Г. Клименко, Н. В. Петрова. — Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2011. — 58 с.
21. *Коненко А. Д.* Азот, фосфор и калий в воде малых рек Правобережного Полесья / Коненко А. Д., Гарасевич И. Г., Енаки Н. Г. // *Гидробиол. журн.* — 1974. — Т. 10, № 4. — С. 14—20.
22. *Корнієнко І. М.* Захист водних об'єктів від біогенних елементів та завислих речовин (на прикладі м. Дніпродзержинська): автореф. дис. на здобуття ступеня канд. тех. наук: спец. 21.06.01. «Екологічна безпека» / І.М. Корнієнко. — Харків, 2007. — 19 с.
23. *Коскова Л. А.* Действие некоторых синтетических стиральных порошков на гупни / Л. А. Коскова // *Информ. бюл. / Ин-т биологии внутр. вод АН СССР*, 1976. — № 32. — С. 58—61.
24. *Коскова Л. А.* Токсичность синтетических поверхностно-активных веществ и моющих средств для водных животных (обзор) / Л. А. Коскова, В. И. Козловская // *Гидробиол. журн.* — 1979. — Т. XV, № 1. — С. 77—84.
25. *Кресин В. С.* Динамика поступлений соединений фосфора в Украинские прибережные вды Черного моря и комплексе водоохраных мероприятий / Кресин В. С., Еременко Е. В., Захарченко М. А. // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. — 2008. — № 5. — С. 28—33.
26. *Курейшевич А. В.* Оценка соотношения между содержанием хлорофилла а и фосфора в воде днепровских водохранилищ / А. В. Курейшевич, В. А. Медведь. — *Гидробиол. журн.* — Т. 42, № 1. — 2006. — С. 35—46.
27. *Леонов А. В.* Математическое моделирование трансформации соединений фосфора в пресноводных экосистемах (на примере оз. Балатон) / А. В. Леонов. — М.: Наука, 1986. — 152 с.
28. *Линник П. М.* Десорбція сполук азоту, фосфору і заліза з донних відкладів за дії різних чинників. — *Гідрологія, гідрохімія і гідро екологія* / П. М. Линник, А. О. Морозова. — 2006. — Т. 10. — С. 73 — 80.
29. *Максименко С. Ю.* Активность щелочной фосфатазы и динамика фосфора в дельте реки Селенга / Максименко С. Ю., Парфенова В. В., Томберг И. В. // *Биология внутренних вод*. — 2007. — № 4. — С. 9—14.
30. *Максименко С. Ю.* Исследование реакции экосистемы ладожского озера на снижение фосфорной нагрузки / Максименко С. Ю., Парфенова В. В., Томберг И. В. // *Водные ресурсы*. — 2011. — Т. 38, № 6. — С. 740—752.
31. *Мартынова М. В.* Роль донных отложений в круговороте азота и фосфора в Можайском водохранилище. Основные вопросы методики исследования / М. В. Мартынова // *Процессы формирования качества воды в питьевых водохранилищах*. — М.: МГУ, 1979. — С. 49—66.
32. *Морозова А. А.* Взвешенные формы железа и фосфора в воде Киевского водохранилища / А.А. Морозова. — *Гідрологія, гідрохімія, гідроекологія*. — 2010. — Т.3 (20). — С. 169—177.
33. *Морозова А. А.* Пространственная и временная изменчивость биогенных компонентов озерной системы Тельбин под действием антропогенного фактора / А. А. Морозова. — *Гідрологія, гідрохімія, гідроекологія*. — 2008. — Т. 14. — С. 181—186.
34. *Морозова А. А.* Влияние высшей водной растительности на содержание и режим взвешенного фосфора в пойменных водоемах Нижнего Днепра / А. А. Морозова, Т. Н. Дьяченко // *Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту*. — 2005. — №3 (26). — С. 314—316.
35. *Морозова А. О.* Режим завислой 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 суши, водні ресурси, гідрохімія» / А.О. Морозова. — К., 2000. — 18 с.
36. *Пархоменко А. В.* Количественная оценка потребления фосфата микропланктоном в Черном море в зимний период / А. В. Пархоменко // *Экология моря*. — 2000. — Вып. 51. — С. 14—19.
37. *Пархоменко А. В.* Поглощение фосфатов микропланктоном в эвфотической зоне Чёрного и Средиземного морей: автореф. дис. на соискание науч. степени канд. биол. наук : спец. 03.00.18 «Гидробиология» / А.В. Пархоменко. — Севастополь, 1989. — 25 с.
38. *Пархоменко А. В.* Потребление и время оборота неорганического фосфора в водах черного моря в осенний период / А. В. Пархоменко, М. В. Кирикова // *Морський екологічний журнал*. — 2004. — № 2, Т III. — С. 54—71.
39. *Подорван Н. И.* Удаление соединений фосфора из сточных вод / Подорван Н. И., Глоба Л. И., Куликов Н. И. // *Химия и технология воды*. — 2005. — № 1. — С. 591—606.
40. *Правила* охорони внутрішніх морських вод і територіального моря України від забруднення та засмічення / Постанова Кабінету Міністрів України № 431 від 29. 03. 2002 р.
41. *Романенко В. Д.* Кальций и фосфор в жизнедеятельности гидробионтов / Романенко В. Д., Арсан О.М., Соломатина В. Д. — К.: Наук. думка, 1982. — 152 с.

42. *Савенко В. С.* Фосфор в атмосферных осадках / В. С. Савенко // Водные ресурсы. — 1996. — Т. 23, № 2. — С. 189—199.
43. *Савенко В. С.* О содержании фосфора в поверхностной пленке Можайского водохранилища / В. С. Савенко // Гидробиол. журн. — 1979. — Т. XV, № 6. — С. 106—108.
44. *Совга Е. Е.* Многолетняя изменчивость потоков фосфора в северо-западную часть Черного моря / Совга Е. Е., Жоров В. А., Богуславский С. Г. // Морской гидрофизический журнал. — 2000. — № 4. — С. 59—79.
45. *Стан довілля Чорного моря. Національна доповідь 2.* України 1996–2000 роки. Міністерство екології та природних ресурсів України. — Одеса: Астропринт, 2002. — 80 с.
46. *Щербань Э. П.* Токсичность некоторых поверхностно-активных веществ для D. magna. / Э.П. Щербань // Гидробиол. журн. — 1979. — Т. 15, № 3. — С. 69—74.
47. *Эдельштейн К. К.* Антропогенные потоки фосфора в глобальном гидрологическом цикле / К.К. Эдельштейн // Вестн. Моск. ун-та. Сер. География. — 1997. — № 2. — С. 21—26.
48. **An 800 - Pound Gorilla Waits to Escape in S. Florida.** The Washington Post. — 2006. — P. 85.
49. *Banerji Shankha K.* Detergents / K. Banerji Shankha // J. Water Pollut. Contr. Fed. — 1974. — Vol. 46, N 6. — P. 1140—1145.
50. **Cade-Menun B. J.** Characterizing dissolved and particulate phosphorus in water with 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy / Cade-Menun B. J., Navaratnam J. A., Walbridge M. R. // Environ. Science & Technol. — 2006. — Vol. 40, Issue 24. — P. 7874—7880.
51. **Chardon W. J.** Use of reactive materials to bind phosphorus / Chardon W. J., Groenenberg J. E., Temminghoff E. J. // J. Environ. Qual. — 2012. — Vol. 41, N 3. — P. 636—646.
52. *Chunye L.* Phosphorus sorption and fraction characteristics in the upper, middle and low reach sediments of the Daliao river systems, China / Chunye L., Zhigang W., Mengchang H. // J. of Hazardous Materials. — 2009. — Vol. 170, Issue 1. — P. 278—285.
53. **Collingwood R. W.** The dissipation of phosphorus in sewage and sewage effluents / R. W. Collingwood // CIBA Found. Symp., 1977, Sep. 13-15. — 1977. — Vol. 57. — P. 229—242.
54. **Correll D. L.** Phosphorus: a rate limiting nutrient in surface waters / D. L. Correll // Poult. Sci. — 1999. — Vol. 78, N 5. — P. 674—682.
55. **Dai J. C.** Sediment record of phosphorus and the primary study of its bioavailability in Jiaozhou Bay sediments / Dai J. C., Song J. M., Li X. G. // Environ. Sci. Technol. — 2007. — Vol. 28, N 5. — P. 929—936.
56. **Eu environment** directorate. Phosphates and alternative Detergent Builders - Final Report. WRC Ref: UC 4011. — June, 2002. — 334 p.
57. **Halliwell D. J.** Hydrolysis of triphosphate from detergents in a rural waste water system / Halliwell D. J., McKelvie I. D., Hart B. T. // Water Research. — 2001. — Vol. 35, Issue 2. — P. 448—454.
58. **Inman M. P.** Abiotic hydrolysis of the detergent builder tripolyphosphate by hydrous manganese dioxide / Inman M. P., Beattie J. K., Jones D. R. // Water Res. — 2001. — Vol. 35, N 8. — P. 1987—1993.
59. **Kohler J.** Detergent Phosphates: an EU Policy Assessment / J. Kohler // Journal of business chemistry. — 2006. — Vol. 3, Issue 2. — P. 15—30.
60. **Lee F. G.** Detergent Phosphate Bans and Eutrophication / F. G. Lee, A. R. Jones // Environ. Sci. Technol. — 1986. — Vol. 20, N 4. — P. 330—331.
61. **Maki A. W.** The impact of detergent phosphorus bans on receiving water quality / Maki A. W., Porcella D. B., Wendt R. H. // Water Research. — 1984. — Vol. 18, Issue 7. — P. 893—903.
62. **Murphy C. B. Jr.** Effect of restricted use of phosphate based detergents on Onondaga Lake / C. B. Murphy // Science. — 1973. — Vol. 182, N 4110. — P. 379—381.
63. **Nathan S.** Washing phosphates whiter than white / S. Nathan // Chem. & Ind. — 1995. — N 2. — P. 43.
64. **Nowlin Weston H.** Planctonic phosphorus pool sizes and cycling efficiency in coastal and interior British / Nowlin Weston H., Davies John-Mark, Mazumber Asit. // Columbia lakes Freshwater Biol. — 2007. — Vol. 52, N 5. — P. 860—877.
65. **Pelley J.** Neglected forms of phosphorus play important role / J. Pelley // Environ. Sci. and Technol. — 2004. — Vol. 38, Issue 20. — P. 383—384.
66. **Phosphates in detergents - background information.** CEED. March 2003. — Режим доступу: www.ceep-phosphates.org.
67. **Prat J.** The pollution of water by detergents / J. Prat, A. Girand. — Paris, 1964. — 86 p.
68. **Quevedo C.M.** The impact of human activities on the dynamics of phosphorus in the environment and its effect on public health / C.M. Quevedo, W.S. Paganini // Cien. Saude Colet. — 2011. — Vol. 16, N 8. — P. 3529—3539.
69. **Reddy K.R.** Phosphorus cycling in the Greater Everglades Ecosystem: legacy phosphorus implications for management and restoration / Reddy K.R., Newman S., Osborne T.Z. // Critical reviews in Environ. Sci. and Technol. — 2011. — Vol. 41. — P. 149—186.

70. **Review** of Phosphorus Control Measures in the United states and Their Effects on Water Quality: U.S. Geological Survey. Water - Resources investigations Report 99-4007. National Water - Quality Assessment Program. Colorado. — 1999. — P. 38.
71. **Reynolds C.S.** Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective / C.S. Reynolds, P.S. Davies // Biol. Rev. Camb. Philos. Soc. — 2001. — Vol. 76, N 1. — P. 27—64.

М.А. Савлучинская, Л.А. Горбатюк
 Інститут гідробіології НАН України, Київ

ПОСТУПЛЕНИЕ, МИГРАЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОСФОРА В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ (ОБЗОР)

В обзорной статье обобщены литературные данные о загрязнении водных экосистем фосфором, в частности в составе моющих средств.

Рассмотрены основные пути и источники его поступления, миграцию и трансформацию в водоемах. Показано, что загрязнение поверхностных вод фосфором происходит за счет поступления бытовых сточных вод, содержащих фосфаты, синтетических моющих средств, фотореагентов и умягчителей воды. Важным фактором также является смыв фосфорных удобрений и пестицидов с сельскохозяйственных угодий, стоки животноводческих ферм и промышленных предприятий. Значительная доля фосфора поступает в водоемы в составе триполифосфата натрия моющих средств, повышая биологическую нагрузку на водные экосистемы.

Проанализировано, что в условиях избыточного поступления фосфора в водоемы, он вызывает их эвтрофикацию, и, как следствие, накопление биотоксинов, ухудшение качества воды, гибель гидробионтов и др.

В данной статье приведены меры, которые принимаются в мире по уменьшению загрязнения водных экосистем синтетическими моющими средствами содержащие фосфаты, с целью оздоровления их экологического состояния и улучшения качества питьевой воды.

Ключевые слова: фосфор, фосфаты, триполифосфат натрия, миграция, трансформация, источники поступления, эвтрофикация

M.O. Savluchinska, L.O. Gorbatyuk
 Institut Hydrobiology National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev

SUPPLY, MIGRATION AND TRANSFORMATION OF PHOSPHORUS IN AQUATIC ECOSYSTEMS (REVIEW)

This article summarizes the literature data on the contamination of aquatic ecosystems phosphorus, in particular in detergents.

The main routes and sources of phosphorus income, migration and transformation in aquatic ecosystems are analyzed. An attempt is made here to analyze the pollution of surface waters with phosphorus intake promotes domestic wastewater containing phosphates as components of synthetic detergents, fotoreagent and water softeners. An important factor is also given a wash of phosphate fertilizers and pesticides from agricultural lands, livestock farms and waste water industries. A large proportion of phosphorus flows into ponds as part of sodium tripolyphosphate detergent, increases biological stress on aquatic ecosystems.

It is shown that under the conditions of excess of phosphorus in water bodies, it causes them to eutrophication, and as a result, the accumulation of biotoxins, deterioration of water quality, loss of aquatic organisms and others.

This article outlines the steps that are taken in the world to reduce the pollution of aquatic ecosystems synthetic detergents containing phosphates, with the purpose of improvement of their environmental conditions and improve the quality of drinking water.

Keywords: phosphorus, phosphate, sodium tripolyphosphate, migration, transformation, sources of income, eutrophication

Рекомендує до друку
 В.В. Грубінко

Надійшла 25.09.2014