

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет  
«Дніпровська політехніка»

Навчально-науковий інститут Природокористування

Кафедра екології та технологій захисту навколишнього середовища

**ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА**  
**кваліфікаційної роботи ступеня магістр**

студентки \_\_\_\_\_ Кульбач Маргарити Олександрівни \_\_\_\_\_

(ПІБ)

академічної групи \_\_\_\_\_ 101-21м-1 ПП \_\_\_\_\_

(шифр)

спеціальності **101 «Екологія»**

(код і назва спеціальності)

за освітньо-професійною програмою – «Екологія»

на тему **Дослідження можливості зменшення фосфатного забруднення**  
**поверхневих річок із застосуванням біотехнологічних методів**

(назва за наказом ректора)

Керівники	Прізвище, ініціали	Оцінка	Підпис
Роботи	Клімкіна І.І.		
<b>розділів:</b>			
Теоретичного	Клімкіна І.І.		
Дослідного	Клімкіна І.І.		
Технологічного	Клімкіна І.І.		
Охорона праці	Чеберячко Ю.І.		
Економічного	Павличенко А. В.		
Рецензент	Загриценко А. М.		
Нормоконтролер	Грунтова В.Ю.		

Дніпро  
2022

**Міністерство освіти і науки України**  
**Національний технічний університет**  
**« Дніпровська політехніка »**

ЗАТВЕРДЖЕНО:

Завідувачка кафедри ЕТЗНС

\_\_\_\_\_ Борисовська О.О.  
 (підпис) (прізвище, ініціали)

« » \_\_\_\_\_ 2022 року

**ЗАВДАННЯ**  
**на кваліфікаційну роботу ступеня магістра**

студентці Кульбач М.О. академічної групи 101-21М-1 ІІ  
 (прізвище та ініціали) (шифр)

спеціальності – 101 «Екологія»  
 (код і назва спеціальності)

за освітньо-професійною програмою – Екологія  
 (офіційна назва)

на тему «Дослідження можливості зменшення фосфатного забруднення поверхневих річок із застосуванням біотехнологічних методів», затверджену наказом ректора НТУ «Дніпровська політехніка» від 28.10.22 № 1187-с.

Розділ	Зміст	Термін виконання
Теоретичний	Проаналізувати сучасні та перспективні методи очистки стічних вод від сполук фосфору	01.10.2022 24.10.2022
Дослідницький	Обґрунтувати методи проведення експериментальних досліджень, розрахунків з визначення акумулятивних здібностей мікробіодорості <i>Chlorella vulgaris</i>	25.10.2022 11.11.2022
Технологічний	Розробити рекомендації щодо вдосконалення системи очистки комунальних стічних вод від сполук фосфору шляхом використання мікробіодорості <i>Chlorella vulgaris</i>	12.11.2022 20.11.2022
Охорона праці	Проаналізувати шкідливі та небезпечні виробничі фактори при роботі на очисних спорудах. Визначити заходи з безпечної роботи в навчальній лабораторії	21.11.2022 30.11.2022
Економічний	Розрахувати капітальні та експлуатаційні витрати щодо запропонованої методики очистки стічних вод від сполук фосфору	1.12.2022 13.12.2022

Завдання видано \_\_\_\_\_  
 (підпис керівника)

Клімкіна І.І.  
 (прізвище, ініціали)

Дата видачі 01.10.2022

Дата подання до екзаменаційної комісії \_\_\_\_\_ грудня 2022 р.

Прийнято до виконання \_\_\_\_\_  
 (підпис студента) Кульбач М.О.  
 (прізвище, ініціали)

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 69 с., 11 рис., 9 таблиць, 5 додатків, 31 літературне джерело.

У вступі аналізується актуальність боротьби з надходженням надмірних концентрацій забруднюючих речовин зі стічними водами до поверхневих вод, наведені об'єкт, мета та задачі роботи.

Теоретичний розділ містить аналіз сучасних методів очистки стічних вод, а також аналіз біотехнологічних методів очищення, зокрема з використанням водоростей.

У дослідницькому розділі дано обґрунтування методик визначення вмісту біогенних, токсичних речовин та важких металів у біомасі водоростей та у водному середовищі; коефіцієнта біологічного поглинання.

У технологічному розділі розроблено заходи у вигляді пропозицій щодо удосконалення систем очистки стічних вод на основі впровадження додаткової очисної споруди. Визначено необхідну розрахункову кількість біомаси мікрководорості *Chlorella vulgaris* для 100% видалення сполук фосфору.

У розділі «Охорона праці» обґрунтовані заходи щодо безпечної роботи на очисних спорудах та у навчальній лабораторії.

У висновках наведені основні результати кваліфікаційної роботи.

*CHLORELLA VULGARIS*, ФОСФАТИ, АЕРОТЕНК, СТІЧНІ ВОДИ

## ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД	10
1.1 Характеристика основних методів очищення стічних вод	10
1.1.1 Механічне очищення	10
1.1.2 Фізико-хімічне очищення	11
1.1.3 Біологічне очищення	12
1.2 Біотехнологічні методи очищення поверхневих вод від фосфатів	14
1.2.1 Фосфати у поверхневих водоймах	14
1.2.2 Джерела надходження фосфатів до водойм	15
1.3 Сучасні методи видалення фосфатів зі стічних вод	17
1.3.1 Використання мікроводоростей для зниження концентрації фосфору	19
1.3.2 Види мікроводоростей для очищення стічних вод	20
1.3.3 Особливості зниження концентрації фосфору у стічних водах за допомогою мікроводоростей	21
1.3.4 Чинники, що впливають на вилучення сполук фосфору	22
РОЗДІЛ 2 ОБҐРУНТУВАННЯ МЕТОДИК ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	25
2.1 Методики проведення експериментальних досліджень	25
2.1.1 Методика первинної пробо підготовки	25
2.1.2 Визначення металів у зразках за допомогою ICP-MS аналізу	26
2.2 Визначення конкурентоспроможності <i>Chlorella vulgaris</i> та синьо-зелених водоростей при культивуванні в лабораторних умовах	28
2.3 Визначення вмісту металів у біомасі водоростей	29
2.4 Визначення вмісту металів у водному середовищі	31
2.5 Визначення коефіцієнта біологічного поглинання (КБП)	32

РОЗДІЛ 3 УДОСКОНАЛЕННЯ СИСТЕМИ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК ФОСФОРУ	34
3.1 Аналіз найбільших підприємств-забруднювачів р. Дніпро	34
3.2 Аналіз вмісту сполук фосфору у р. Дніпро	36
3.3 Розробка рекомендацій щодо поліпшення біологічної очистки стічних вод	38
3.3.1 Обґрунтування технологічного рішення	38
3.3.2 Розрахунок необхідного об'єму мікрководоростей	40
РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА ПРИ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	41
4.1 Основні небезпечні та шкідливі виробничі фактори	41
4.1.1 Механічна безпека	42
4.1.2 Електрична безпека	42
4.1.3 Мікроклімат робочої зони	43
4.1.4 Шкідливі речовини	43
4.1.5 Виробниче освітлення	44
4.1.6 Шум та вібрація	45
4.2 Основні правила безпеки при очистці стічних вод	45
4.3 Безпека роботи в лабораторії	47
4.4 Пожежна безпека	48
РОЗДІЛ 5 РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНОЇ ВОДИ	52
5.1 Розрахунок капітальних витрат	52
5.2 Розрахунок експлуатаційних витрат	53
5.3 Розрахунок економії екологічного податку за забруднення навколишнього середовища	55
5.4 Розрахунок економічного ефекту	55
ВИСНОВКИ	57
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	59

Додаток А Копія публікації	63
Додаток Б Відгук керівника кваліфікаційної роботи	66
Додаток В Зовнішня рецензія	67
Додаток Д Відгуків керівників розділів	68
Додаток З Довідка про результати перевірки тексту кваліфікаційної роботи магістра на присутність запозичень (плагіату)	69

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Моніторингові дослідження якості води поверхневих водойм за останні роки вказують на погіршення стану річок і водойм як Дніпропетровської області, так і по Україні, що призводить до порушення природної рівноваги в багатьох водоймищах. Споживацьке ставлення до річок впродовж десятиріч призвело до їх катастрофічного виснаження. Основною проблемою якості поверхневих вод залишається інтенсивне забруднення їх зворотними водами промислових, сільськогосподарських підприємств, комунального господарства. Зі стічними водами у водні об'єкти потрапляє велика кількість біогенних та хлорорганічних речовин токсичної дії, мінеральних солей та інші. Важкі метали, як важлива група з цих хімічних речовин, можуть включатися до всіх екосистем. Водні екосистеми, що порушені надходженням забруднювачів, мають як наслідок зменшення біологічного різноманіття, підвищення біоаккумуляції та наявності токсикантів у харчових ланцюгах, розвиток ціанобактерій, що викликають «цвітіння» води.

Слід відмітити присутність антропогенних навантажень на поверхневі води внаслідок неефективної роботи очисних споруд промислових та комунальних підприємств, які є суттєвими чинниками погіршення якості води. За таких умов самостійне відновлення водних джерел стає неможливим.

Існуючі потужності систем водопостачання і водовідведення в області знаходяться переважно в незадовільному стані, працюють неефективно та потребують ремонту та реконструкції. Основними забруднювачами водних об'єктів басейну Дніпра є промисловість, комунальне, сільське господарство та інші. На території тільки міста Дніпро існують понад 40 несанкціонованих місць скидів неочищених зливових вод. Додатково до водних об'єктів потрапляють дренажні води зрошувальних систем, забруднені гербіцидами, мінеральними солями. Крім вказаних джерел забруднення, значна кількість забруднюючих речовин надходить у водні об'єкти з території населених

пунктів, не обладнаними очисними спорудами зливових вод. Крім того, з поверхневим зливом із сільськогосподарських угідь і тваринницьких комплексів, із забрудненими підземними водами у поверхневі води потрапляють біогенні елементи та залишки агрохімії.

Очищення стічних вод на промислових підприємствах України залишається однією з найважливіших й актуальних екологічних проблем. Тому виникає нагальна потреба у розробці й застосуванні сучасних екологічно безпечних, ефективних методів очищення стічних вод, особливо тих, що повертаються у водні об'єкти, і тих, які підлягають вторинному використанню [1–3].

**Мета роботи та завдання кваліфікаційної роботи.** Метою роботи є дослідження можливості зменшення фосфатного забруднення поверхневих річок із застосуванням біотехнологічних методів.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені такі задачі:

1. Проаналізувати поточний рівень забруднення стічними водами р. Дніпро.

2. Дослідити сучасні методи зниження концентрацій сполук фосфору у стічних водах, для зменшення їх негативного впливу на навколишнє середовище, зокрема з використанням мікродорості *Chlorella vulgaris*.

3. Визначити методики визначення вмісту біогенних, токсичних речовин та важких металів у біомасі водоростей та у водному середовищі. Розрахувати коефіцієнт біологічного поглинання.

4. Розробити рекомендації щодо поліпшення системи очистки комунальних стоків.

5. Проаналізувати шкідливі та небезпечні виробничі фактори при роботі на очисних спорудах. Визначити заходи з безпечної роботи в навчальній лабораторії.

6. Розрахувати економічну ефективність від впровадження запропонованого рішення.

**Апробація результатів магістерської роботи.** Апробація роботи



проводилась на секції 8 ІХ Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Молодь: наука та інновації». За результатами доповіді надруковано тези: Кульбач М. О., Клімкіна І. І. Дослідження конкурентоспроможності *Chlorella vulgaris* та синьо-зелених водоростей при культивуванні в лабораторних умовах // Молодь: наука та інновації: Матеріали ІХ Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (Дніпро, 11-12 листопада 2021 року). – Д.: НТУ «Дніпровська політехніка», 2021. – С. 174-177.

Написано статтю до фахового журналу:

Кульбач М. О. Дослідження можливості зменшення фосфатного забруднення поверхневих річок із застосуванням *Chlorella vulgaris* / М.О. Кульбач, І.І. Клімкіна // Екологічні науки. – 2022. - № 45. (у друці)

# РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

## 1.1 Характеристика основних методів очищення стічних вод

Велика кількість різних забруднень у виробничих стічних водах обумовлює і численні способи, методи і технологічні схеми, які використовуються при їх очищенні. Нині широко застосовуються механічне, фізико-хімічне та біологічне очищення стічних вод [4].

Типова схема очищення побутових і виробничих стічних вод представлена на рис. 1.1.

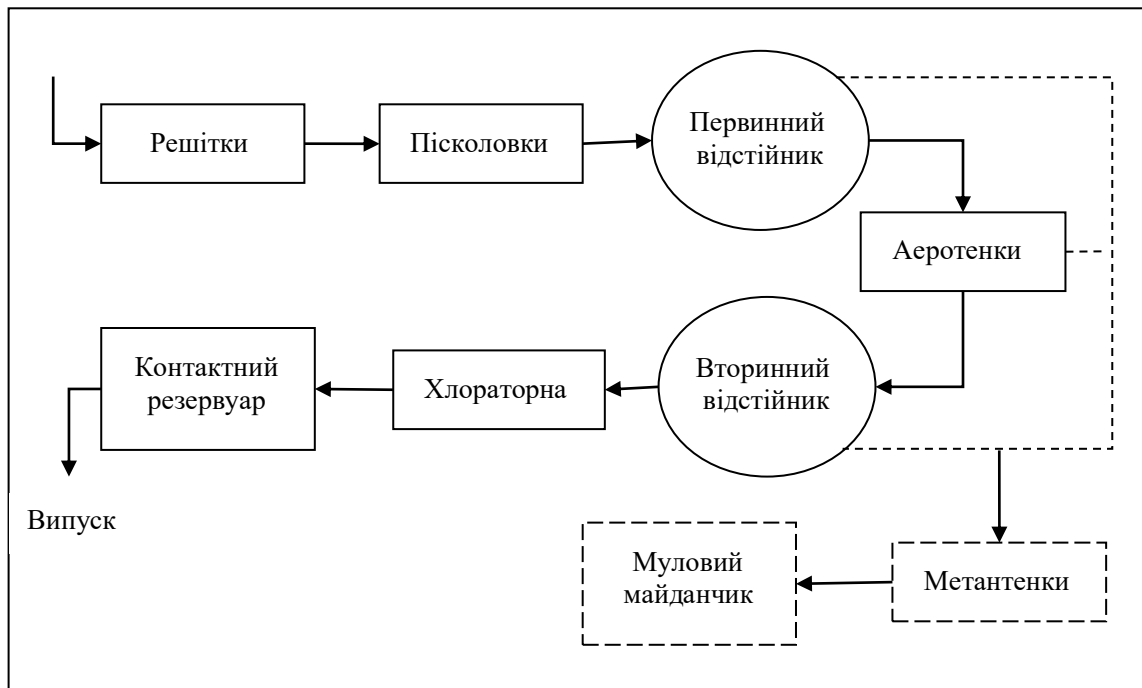


Рисунок 1.1 – Схема очищення стічних вод

### 1.1.1 Механічне очищення

Принцип механічного очищення стічних вод полягає у проціджуванні води через решітки, уловлювання піску в пісколовках та освітленні води в первинних відстійниках. Під час механічного очищення зі стічної води видаляються забруднення, що перебувають, переважно, у нерозчинному та

частково колоїдному стані. Забруднення, затримані на решітках, такі як великі відходи, папір, ганчірки, залишки овочів та фруктів, різні виробничі відходи, потім дробляться на спеціальних дробарках та повертаються в потік очищеної води до або після решіток. Можливе також застосування решіток-дробарок, в яких одночасно затримуються і подрібнюються великі відходи.

Основна частина забруднень мінерального походження (пісок), осаджується у пісколовках. Далі пісок у вигляді піщаної пульпи направляється на піщані майданчики, де зневоднюється та періодично видаляється.

Забруднення органічного походження, що перебувають у завислому стані, видаляються зі стічних вод у відстійниках. Речовини, питома вага яких менша питомої ваги води (нафта, жири, смоли, мастила), впливають на поверхню та потім їх відділяють від води. Більш важкі речовини осідають на дно. Осад, що утворився відправляється на зброджування в метантенки.

До споруд механічного очищення відносяться: гідроциклони, центрифуги, освітлювачі-перегнивачі, двоярусні відстійники [4].

Механічним способом очистки можна видалити до 60% нерозчинених домішок з побутових стічних вод.

### **1.1.2 Фізико-хімічне очищення**

Після механічного та неповного біологічного очищення стічних вод в об'єкти скидається вода, що містить значну кількість органічних домішок. Як наслідок, для деяких видів виробничих стічних вод буде доцільно застосувати хімічні або фізико-хімічні методи очищення. За допомогою таких методів можна знизити вміст завислих речовин, органічних забруднень, біогенних сполук, нафтопродуктів, барвників, солей важких металів, поверхнево-активних речовин і т.д., до необхідного рівня у воді.

До процесів хімічного очищення відносяться коагуляція, нейтралізація та хімічне окиснення. Найбільш поширені способи фізико-хімічного очищення стічних вод включають: нейтралізацію, сорбцію, флотацію, іонний обмін,

електроліз.

Різні схеми фізико-хімічного очищення мають низку переваг порівняно з традиційними біологічними методами:

- гарантують високу надійність очищення незалежно від температури і концентрації забруднень;
- знижують енергоємність процесу очищення в 2,5–3,0 рази;
- дозволяють знизити капітальні витрати у 1,5–2,0 рази за рахунок виключення із комплексу очисних споруд аеротенків, вторинних відстійників або значного скорочення їх об'ємів;
- забезпечують більш високий ступінь очищення від біологічно неокислювальних або важко окислювальних забруднень;
- скорочують площі земель для очисних споруд у 2–3 рази [4].

За допомогою фізико-хімічних методів зі стоків промислових підприємств можливо видалити до 95% нерозчинених та до 25% розчинених забруднюючих речовин.

### **1.1.3 Біологічне очищення**

Біохімічне очищення ґрунтується на здатності деяких мікроорганізмів використовувати для свого розвитку органічні речовини, що наявні у стічних водах в колоїдному та розчиненому стані. Аеробні мікроорганізми розвиваються на біологічних фільтрах у вигляді «біологічної плівки», яка періодично відмирає і виноситься з очищеною водою. Для її уловлювання застосовують вторинні відстійники. Такий спосіб очищення застосовують після очищення стічної води від мінеральних та нерозчинних органічних домішок, що надає змогу майже повністю видалити забруднення органічного походження.

Споруди біологічного очищення, на які потрапляють стічні води після механічного очищення можуть бути:

- з умовами близькими до природних (поля фільтрації, поля зрошення, піщано-гравійні фільтри, септики, фільтрувальні колодязі, біологічні ставки);

- зі штучно створеними умовами (біологічні фільтри, аеротенки, циркуляційні окислювальні канали).

У спорудах, в яких очищення відбувається в умовах близьких до природних, відстояні стічні води очищуються досить повільно за рахунок запасу кисню у ґрунті та воді, а також внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів-мінералізаторів, які окислюють органічні забруднення. Такі споруди заселяють різними групами вищих водних рослин, які використовують у процесах життєдіяльності розчинені у воді забруднювачі (нітрати, сульфати, нафтопродукти) [2, 4].

Як приклад, гідробіологічні майданчики як спосіб біологічного очищення стічних вод є досить перспективним та вже широко застосовується у всьому світі. Стічна вода, що пройшла очищення на таких майданчиках, звільняється від значної кількості суспензій, нафтопродуктів, важких металів. Хоча тривалість очищення стічної води в гідробіологічних майданчиках перевищує час очищення на локальних спорудах не менш, ніж у 6 разів, це має позитивно впливати на глибину очищення.

Головні переваги очищення на гідробіологічних майданчиках:

- здатні затримувати аварійні розливи нафтопродуктів;
- не вимагає приміщень або використання спецтехніки;
- можливе експлуатація невеликих природних водойм для очищення;
- періодичність очищення мулових відкладень раз в 10 років;

не споживають електроенергії [5].

Штучне біологічне очищення стічних вод використовується тоді, коли за місцевими умовами, санітарними вимогами або за техніко-економічними показниками біологічне очищення в природних умовах є недоцільним.

Вибір методу та технологічної схеми очищення стічних вод залежить від характеру та кількості забруднень, їх подальшого використання та необхідного ступеня очищення [2, 4].

## 1.2 Біотехнологічні методи очищення поверхневих вод від фосфатів

### 1.2.1 Фосфати у поверхневих водоймах

Фосфор має велике значення для росту організмів, оскільки є матеріалом, необхідним для побудови клітин фітопланктону, а також слугує поживним ресурсом, що визначає первинну продуктивність водойми. Фосфор знаходиться у природних і стічних водах переважно у формі фосфат-іонів, що класифікуються на ортофосфати, конденсовані фосфати, а також органічно зв'язані фосфати. Вони зустрічаються на дні водойм, в біологічних болотах як осаджені неорганічні форми, так і включені в органічні сполуки. Також фосфати знаходяться у розчинах, в дендритах або у складі водних організмів.

Сполуки фосфору відіграють визначальну роль у процесі фотосинтезу, проте у той же час, їх надлишок може призвести до розвитку процесу евтрофікації у водоймах.

При надходженні до водойми токсичних речовин, на відміну від органічного забруднення, вони завжди завдають різко негативного, стресового впливу на екосистему, що призводить до значного погіршення її стану. Реакція біоценозів водойм на забруднення проявляється у змінах чисельності та біомаси окремих видів гідробіонтів, а також у змінах їх видового складу.

Після того, як фосфати надійшли до водних екосистем, вони у першу чергу взаємодіють з планктонними організмами. В особливо великій кількості вони накопичуються в організмі ракоподібних. Тому фільтратори є першим буфером, що приймає основний токсичний удар на себе, тим самим зменшуючи негативний вплив на організми інших популяцій. І як наслідок, вони першими вилучаються зі складу планктону, що призводить до зміни домінантних видів у ньому. Наслідком зниження інтенсивності споживання зоопланктоном планктонних водоростей є їх більш інтенсивний розвиток, що у свою чергу призводить до «цвітіння» води. За таких умов зростає і розкладання фітопланктону, що прискорює самозабруднення водойми. **Н е г а т и в н і**

наслідки забруднення виявляються у віддалених ефектах, що позначаються на стані потомства і спричиняють зміни генетичного статусу популяції, а також проявляються в токсичній дії на організми, яка призводить до деградації, ослаблення життєздатності, раннього старіння та видалення окремих особин.

У водних рослин найбільш показовою реакцією на токсичні впливи, зокрема надмірної кількості фосфору у воді, є зниження інтенсивності або повне припинення фотосинтезу. Найбільші зміни виявляються у надзвичайно швидкому рості водоростей у поверхневих водах. Планктонні водорості призводять до помутніння води і появи плавучих плівок. Прибережні водорості викликають замулення, дуже часто утворюють плавучі плівки і пошкоджують очерет. Розкладання цих водоростей обумовлює зниження вмісту кисню в глибинних шарах і в поверхневих водах біля берега.

У водних рослин можливі два типи реакцій на вплив інгібіторів фотосинтезу, це:

- пригнічення фотосинтезу і зростання інтенсивності дихання як прояв деструкційних процесів;
- повне пригнічення дихання та фотосинтезу, внаслідок чого рослина гине.

При цьому виникає дефіцит кисню у водоймах і гинуть тварини. Вищі водні рослини проходять певні стадії відмирання: спочатку змінюється забарвлення листя, із зеленого на жовте, буре або коричневе, потім листя в'яне, втрачається тургор, а його маса поступово розкладається. Одноклітинні водорості зазнають лізису, а продукти їх розкладу розчиняються у воді [6, 7].

### 1.2.2 Джерела надходження фосфатів до водойм

Джерела надходження фосфатів у поверхневі води можна розділити на: точкові джерела, наприклад очисні споруди підприємств житлово-комунального господарства, промислові підприємства, та дифузні джерела, наприклад стоки сільськогосподарських угідь [8]. Крім того, інші автори стверджують, що сполуки фосфору надходять до поверхневих вод з атмосферними опадами, річковим стоком, поверхневим стоком із забудованих територій, дренажними водами зрошувальних систем, стоком тваринницьких ферм, а також внаслідок змиву добрив та пестицидів, прямого захоронення фосфатів, азотфіксації і фотосинтезу гідробіонтів, ерозії ґрунту, абразії (руйнування берега), притоку фосфору із глибинних вод моря, донних відкладень, континентального вивітрювання [7, 9, 10]. Надходженню забруднень також спонукають промислові підприємства та автомийки, що скидають стічні води без попереднього очищення прямо у поверхневі води.

Частина фосфороограничених речовин, що надходять до водних об'єктів за рахунок використання на підприємствах та домашніх господарствах миючих та чистячих засобів, що містять фосфор, складає не більше 9–17%, від вмісту фосфатів у цих засобах. Водночас 1 грам фосфатів викликає утворення 5–10 кг синьо-зелених водоростей, які за умови високої температури розкладаються, при цьому виділяючи у великих кількостях аміак, метан, сірководень [6].

Значним джерелом надходження сполук фосфору у водойми вважаються атмосферні опади, включаючи атмосферний пил. Вчені дослідили різні шляхи надходження фосфатів у водойми прибережної зони Чорного моря. Було встановлено, що потоки фосфатів у Чорне море оцінювались величиною 67,4 тис. т/рік (атмосферні опади і атмосферний пил). За той самий період надходження фосфатів у Чорне море з атмосферними опадами оцінювалось величиною 436 т/рік. Середнє значення надходження фосфатів складає 33,9 тис. т/рік. Користуючись значенням площі територіальних вод України, розраховано, що в прибережні води України з атмосферними опадами щорічно



надходить 1,56 тис. т. фосфору.

Надходження сполук фосфору зі стічними водами точкових джерел та дренажними водами зрошувальних систем суттєво впливає на якість води в районі скиду стічних вод. За останнє десятиліття суттєво збільшився об'єм скиду мінерального фосфору у Чорне море: якщо у 1995 році скидалось 55,2 т мінерального фосфору, то в 2005 році – 382,1 т, що є наслідком збільшення надходження речовин, які містять фосфор на очисні споруди і зниження рівня очистки. Крім того, надмірне використання фосфатів при виробництві синтетичних миючих засобів призвело до збільшення вмісту фосфору у побутових стічних водах у 2-3 рази, а в промислових – у 100 разів. Отже, більша частина водойм, яка отримує стічні води, надзвичайно збагачена фосфором порівняно з іншими біогенними елементами. Таке збагачення безперечно несе негативний характер на стан водних екосистем [7].

### **1.3 Сучасні методи видалення фосфатів зі стічних вод**

Наразі існує велика кількість методів обробки води як від фосфатів, так і від іонів важких металів та всі вони мають свої переваги і недоліки.

Найбільш розповсюдженим методом очистки вод від фосфат-іонів є традиційний реагентний метод. Він ґрунтується на видаленні осадів фосфатів алюмінію і заліза. Одним з недоліків цього методу є те, що немає універсальної дози коагулянту – її необхідно знаходити для кожного складу води окремо. До того ж, в процесі очистки відбувається вторинне забруднення води іонами заліза, алюмінію, хлоридів і сульфатів. Всі ці фактори ускладнюють подальшу доочистку води і збільшують собівартість процесу.

Хімічні методи із застосуванням неорганічних реагентів є дієвими для видалення сполук фосфору зі стічних вод. При видаленні сполук фосфору з міських стічних вод, найбільш ефективним є реагент – сірчаноокислий алюміній  $Al_2(SO_4)_3$ . Наслідком застосування неорганічних реагентів для видалення сполук фосфору є підкислення води. Даний метод потребує значних

експлуатаційних витрат на забезпечення функціонування розчинних, витратних баків і дозуючого обладнання в реагентному господарстві, та є економічно невиправданим при малих концентраціях сполук фосфору.

Досить розповсюдженим методом, що використовується в технологіях водоочистки від фосфору є біологічний. Для ефективного очищення міських стічних вод від фосфатів їх обробку проводять послідовно в анаеробних та аеробних біореакторах. Послідовна обробка стічних вод в біореакторах із мобілізацією мікроорганізмів на полімерних носіях дозволяє досягти високого рівня очищення води від сполук фосфору: понад 70% при обробці стічної води протягом 3 годин в анаеробних умовах і 4 годин в аеробних умовах. Процеси дефосфорації при біологічному очищенні стічних вод відбуваються за рахунок двох груп бактерій: факультативних в анаеробних умовах і строгих аеробів в аеробних умовах. У процесах дефосфорації стічних вод основними є бактерії родів: *Aeromonas*, *Citrobacter*, *Proteus*, *Acinetobacter*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Moraxella*, *Escherichia*. Процеси біологічного очищення стічних вод від сполук фосфору та потужність негативного впливу синтетичних детергентів залежать від ряду факторів: типу активного мулу в залежності від навантаження на нього за органічними забрудненнями, технологічними режимами та параметрами роботи біореакторів.

Біологічний метод має великі переваги перед фізико-хімічним, у зв'язку з тим що, не вимагає для його здійснення будь-яких хімічних реагентів, внаслідок чого є перспективним способом обробки стічних вод, які містять фосфор. Недоліком цього методу є складність і тривалість процесу. Крім того, його застосування обмежується високими капітальними і експлуатаційними витратами.

Останнім часом для очистки води застосовують мембранні методи. Мембранні системи представляють собою комплекс, що складається з напівпроникних мембран, які відділяють фільтрат від розчину, що очищується; мембрана пропускає під тиском розчинник і затримує забруднюючі розчинені речовини. Серед мембранних методів використовують ультрафільтрацію і

зворотний осмос. Недоліками цих методів є те, що вони потребують використання коштовних напівпроникних мембран, що потребують спеціальної підготовки розчинів перед використанням для запобігання погіршення селективності мембран. Крім того, в процесі фільтрування утворюються концентрати, які досить складно утилізувати [6].

Відносно новим методом очищення промислових стічних вод є застосування мікроводоростей. Для очистки застосовуються спеціальні споруди – фотобіореактори. Вони обладнуються мішалками для інтенсифікації очищення, а також має бути забезпечене проникнення світла для розвитку мікроводоростей. Для прикладу мікроводорості *Scenedesmus dimorphus* можуть видалити понад 99% як азоту, так і фосфору зі стічних вод пивоварного підприємства протягом одного тижня; *Scenedesmus obliquus* можуть видалити майже всі органічні забруднюючі речовини різних стічних вод (стоки птахівництва, свинарства та скотарства, пивоварних та молочних підприємств, міські стічні води); *Chlorella sp.* здатна повністю видалити зі стічних вод пивоварних заводів загальний азот, фосфор та органічний вуглець зі значним накопиченням біомаси. Проте цей метод має певні недоліки, а саме: не відбувається очищення від суспендованих речовин, потрібен відбір відповідного штаму мікроводоростей для очищення стічних вод конкретних підприємств, потреба збору біомаси мікроводоростей, необхідність підтримувати рівномірне освітлення для максимально ефективного очищення. Перевагами використання мікроводоростей для очищення стічних вод є: низька енергозатратність, менше утворення надлишкового мулу, можливість використання біомаси мікроводоростей у якості біодобрива або для виробництва біопалива [11].

### **1.3.1 Використання мікроводоростей для зниження концентрації фосфору**

Метод очистки стоків з використанням мікроводоростей набув

особливого значення протягом останніх десятиліть. На сьогодні досить поширеною є думка, що він настільки ж ефективний, як і традиційні методи очищення стічних вод. Відомо, що мікроводорості поглинають азот і фосфор для свого метаболізму, тим самим знижуючи концентрацію біогенних речовин у воді. Окрім того, збагачуючи водне середовище киснем, ці фотосинтетичні організми сприяють прискоренню окислювальних процесів і мінералізації органічних домішок, присутніх у стічних водах. За їхньої участі досягаються належні бактеріологічні показники якості стічних вод. Це обумовлено тим, що в процесі життєдіяльності мікроводорості виділяють екзометаболіти, які характеризуються антибактеріальними властивостями. Відомо також, що мікроводорості також беруть активну участь в очищенні води від важких металів, фенольних сполук і радіонуклідів [12].

### 1.3.2 Види мікроводоростей для очищення стічних вод

Наразі широке застосування для очищення стічних вод від сполук азоту та фосфору знайшли зелені мікроводорості, зокрема представники родів *Ankistrodesmus*, *Auxenochlorella*, *Chlorella*, *Haematococcus*, *Neochloris*, *Scenedesmus* та *Chlamydomonas*. Крім того, перспективним для очищення стічних вод від біогенних речовин вважається використання і синьо-зелених мікроводоростей (ціанобактерій), а саме - видів родів *Arthrospira*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Planktothrix* та *Synechococcus*. Згідно даних досліджень, деякі види евгленових і діатомових водоростей також здатні знижувати високі концентрації азоту та фосфору у водному середовищі.

У таблиці 1.1 наведені показники ефективності видалення зі стічних вод сполук фосфору за участі деяких видів мікроводоростей [12].

Таблиця 1.1 – Ефективність видалення сполук фосфору мікроводоростями

Види мікроводоростей	Типи стічних вод	Концентрація фосфору, мг/дм <sup>3</sup>	Ефективність видалення
<i>Chlamydomonas</i> sp.	Промислові стічні	44,7	33%

	води		
<i>Chlorella minutissima</i> Fott & Novakova	Побутові стічні води	7	30%
<i>Chlorella pyrenoidosa</i> H.Chick	Стічні води після вторинного очищення	3,22	81%
<i>Chlorella vulgaris</i> Beyerinck	Муніципальні стічні води	41,15	85%
<i>Euglena</i> sp.	Побутові стічні води	16	85%

Закінчення табл. 1.1

<i>Planktothrix isothrix</i> (Skuja) Komarek & Ko markova	Муніципальні стічні води	7,5	100%
<i>Synechococcus</i> <i>elongatus</i> (Ngeli) Ngeli	Муніципальні стічні води	6,7	88%

### 1.3.3 Особливості зниження концентрації фосфору у стічних водах за допомогою мікробіодоростей

Мікробіодорості шляхом прямого та непрямого вилучення мають змогу знижувати концентрацію фосфору в стічних водах. Пряме вилучення їхніми клітинами відбувається в результаті процесів адсорбції та асиміляції.

Для підтримання своєї життєдіяльності мікробіодорості найчастіше використовують розчинний ортофосфат ( $P-PO_4^{3-}$ ), при цьому саме така форма становить найбільшу частку від загального вмісту фосфору. Органічні фосфати можуть перетворюватися в ортофосфат за допомогою фосфатаз, які локалізуються на поверхні клітин водоростей. Неорганічний фосфор в клітинах водоростей асимілюється в складні органічні сполуки: фосфоліпиди, нуклеїнові кислоти, нуклеотиди та фосфопротейни. Мікробіодорості накопичують надлишок фосфору, який зберігається у так званих поліфосфатних гранулах. Згодом накопичений фосфор може використовуватись по-різному: для синтезу фосфоліпідів чи інших структурних компонентів клітин або слугувати джерелом енергії для підтримання метаболізму. Завдяки цим резервам, мікробіодорості здатні тривалий час існувати за відсутності доступного фосфору.

Можливе також непряме видалення сполук фосфору внаслідок осадження під дією високого рівня рН, викликаного функціональною активністю водоростей. Використання великої кількості вуглекислого газу ( $\text{CO}_2$ ) мікрководоростями у процесі фотосинтезу може призвести до різкого зниження його вмісту у воді. У водоростей, які ростуть в умовах дефіциту  $\text{CO}_2$ , активуються механізми для його накопичення, зокрема інтенсивно використовується бікарбонат ( $\text{HCO}_3^-$ ), який за участі ферменту трансформується у  $\text{CO}_2$ . Така реакція супроводжується підвищенням рН водного середовища (інколи до 10 і вище). Високий рівень рН викликає зміни хімічного складу стічних вод та спричиняє осадження фосфатів, з утворенням фосфатів металів, які мають низьку розчинність при високому рН [12].

#### **1.3.4 Чинники, що впливають на вилучення сполук фосфору**

Низка біотичних та абіотичних чинників впливають на здатність мікрководоростей вилучати біогенні речовини зі стічних вод. Ефективність цих процесів визначається, в першу чергу, фізіологічними особливостями видів, зокрема інтенсивністю метаболічних процесів та потребою в поживних речовинах для підтримки своєї життєдіяльності. Водорості з вищими темпами росту демонструють високі показники поглинання сполук фосфору, що забезпечує їх швидке видалення з водного середовища. Мікрководорості, у процесі біоремедіації, використовують фосфор для синтезу органічних речовин, необхідних для росту та розвитку (білки, амінокислоти, ферменти, нуклеїнові кислоти, фосфоліпіди). Проте, в залежності від виду мікрководоростей, накопичується неоднакова кількість фосфору в біомасі. Його вміст в біомасі водоростей коливається в межах 1—2% (в перерахунку на суху масу).

Толерантність до несприятливих умов середовища існування є важливою особливістю, що дозволяє певним видам водоростей інтенсивно розвиватися у стічних водах. Досліджено, що саме зелені водорості характеризуються найвищою толерантністю до евтрофних умов, порівняно з іншими

мікроскопічними водоростями. Типовими домінантами планктонної альгофлори окислювальних ставків є представники родів *Chlorella* та *Scenedesmus*.

На швидкість вилучення біогенних речовин зі стічних вод культурами мікроводоростей впливають такі біотичні чинники, як міжвидова конкуренція, патогенні організми та зоопланктон.

У стічних водах існують складні популяції мікроорганізмів, що здатні конкурувати між собою за ресурси, а деякі мікроводорості можуть гальмувати ріст інших. Приміром, ціанобактерії продукують інгібіторні речовини для росту еукаріотичних водоростей, а останні синтезують антибактеріальні речовини, що пригнічують ріст прокариотичних водоростей. Найбільшу загрозу для мікроводоростей становить зоопланктон, зокрема найпростіші та коловертки, які виїдають одноклітинні водорості. У відкритих системах очищення важко уникнути зараження культур мікроводоростей, але його можна контролювати, підтримуючи відповідні екологічні та експлуатаційні умови. Культури мікроводоростей менш чутливі до впливу інших видів та патогенних організмів, коли перебувають в оптимальних чи близьких до оптимальних для функціонування умовах. Для того щоб зменшити чисельність або знищити популяції організмів зоопланктону в стічних водах використовують фільтраційні екрани, при цьому водорості залишаються, або здійснюють короткочасне підкислення водного середовища до  $\text{pH} = 2$ , що згубно впливає на найпростіших та коловерток.

Освітлення і температура займають провідне місце серед чинників зовнішнього середовища, що впливають на ростові показники водоростей та їхню здатність поглинати біогенні речовини зі стічних вод. Першочергове значення займає висока фотосинтетична активність мікроводоростей, через те що від швидкості перебігу фотосинтетичних процесів у клітинах водоростей залежить інтенсивність накопичення біомаси, асиміляція поживних речовин та фотосинтетична аерація. За умов недостатньої кількості світла, або навпаки, коли інтенсивність світлового потоку перевищує необхідний рівень, спостерігається зниження інтенсивності фотосинтезу та поглинання біогенних

речовин клітинами водоростей. Проте сила цих ефектів та порогові значення варіюються в залежності від видів водоростей. Для *Chlorella vulgaris* максимальна ефективність вилучення біогенних сполук зі стічних вод була виявлена при інтенсивності освітлення 80, а мінімальна – при 20 мкмоль/м<sup>2</sup>·с.

Ефективність вилучення біогенних речовин мікрководоростями з водного середовища залежить не тільки від інтенсивності освітлення, але й від тривалості фотоперіоду. Дослідження показали, що при безперервному освітленні швидкість поглинання фосфору клітинами *Chlorella kessleri* була вищою, ніж при режимі 12 годин світла:12 годин темряви (експериментальне рівнодення). Для максимального поглинання біогенних речовин різними видами водоростей оптимальний діапазон температур, як правило, збігається з оптимальною температурою їхнього росту. Так, наприклад, *Scenedesmus dimorphus* утилізує 55% фосфору фосфатів із стічних вод агропромислового комплексу за температури 20°C. Мікрководорість *Botryococcus braunii* вилучала 100% фосфору фосфатів з муніципальних стічних вод при 25°C, а *Chlorella vulgaris* ефективно вилучала сполуки фосфору при 26-30°C. Швидкість поглинання біогенних речовин клітинами водоростей збільшується з підвищенням температури, поки не досягне оптимальних значень. Водночас істотний вплив на ростові процеси водоростей та їхню здатність знижувати концентрацію біогенних речовин у водному середовищі має рН. Цей показник відіграє важливу роль у формуванні хімічного складу водного середовища.

Значна кількість хімічних речовин, за умов їхніх надмірно високих концентрацій у воді, гальмують фотосинтез та ріст водоростей, і як наслідок знижується швидкість поглинання клітинами мікроорганізмів біогенних речовин із стічних вод. До таких речовин належать важкі метали (Cu, Cd, Pb), пестициди та складові мийних засобів (Cl, SO<sub>2</sub>, ПАВ) [12].



## РОЗДІЛ 2 ОБҐРУНТУВАННЯ МЕТОДИК ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Методики проведення експериментальних досліджень

#### 2.1.1 Методика первинної пробо підготовки

Для хімічного аналізу в літній період були відібрані проби води, що містять синьо-зелені водорості з р. Дніпро у центральній частині міста. Відбір проб здійснювався з глибини 10–15 см від поверхні води.

При неможливості виконання аналізу на місці відбору, проби води консервують, а для сповільнення біохімічних процесів, які відбуваються у воді, її охолоджують до 4–5°C. Перед аналізом консервовану пробу іноді доводиться нейтралізувати, а охоложену доводити до кімнатної температури.

В лабораторних умовах клітини *Chlorella vulgaris* культивували на поживному середовищі №3 ( $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,75 г/л;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1,5 г/л;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  – 0,3 г/л;  $\text{FeCl}_3$  – сліди) при температурі середовища не нижче 25°C та примусовим додаванням повітря.

Для підготовки зразків до хімічного аналізу зразки біомаси обох водоростей спочатку відцентрифугували та висушили у термостаті при температурі 90°. Внаслідок чого отримали:

- з 10 л культури *Chlorella vulgaris* 1,4 г сухої біомаси;
- з 1,5 л культури синьо-зелених водоростей 0,02 г сухої біомаси.

Після того як відцентрифугували пробу, що містила *Ch. vulgaris*, отримане водне середовище (без наявності водоростей) зв'язали додаванням азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ). Далі проби зберігалися протягом певного часу за температури 4–5°C.

Перед проведенням ICP-MS аналізу зразки біомаси обох водоростей були розчинені методом Microwave digestion. Для цього спочатку до 0,1 г сухої розтертої біомаси додати 0,2 мл дистильованої води, 1,9 мл 65% азотної

кислоти ( $\text{HNO}_3$ ), потім через 2 години додати 0,6 мл фтористої кислоти ( $\text{HF}$ ). Далі розчин піддається тиску та температурі  $200^\circ\text{C}$  у мікрохвильовій печі.

Для самого ICP-MS аналізу зразки підготували наступним чином:

- для проб водного середовища: до 10 мл проби додається 0,1 мл розчину Internal standard;
- для зразків біомаси: 1 мл розчиненого матеріалу (методом Microwave digestion) довести до 10 мл дистильованою водою, додати 0,1 мл розчину Internal standard.

Отримуємо зразки готові до ICP-MS аналізу.

### **2.1.2 Визначення металів у зразках за допомогою ICP-MS аналізу**

ICP-MS аналіз дозволяє визначати ряд металів та неметалів, а також їх сліди у біомасі рослин, водному середовищі та ґрунті.

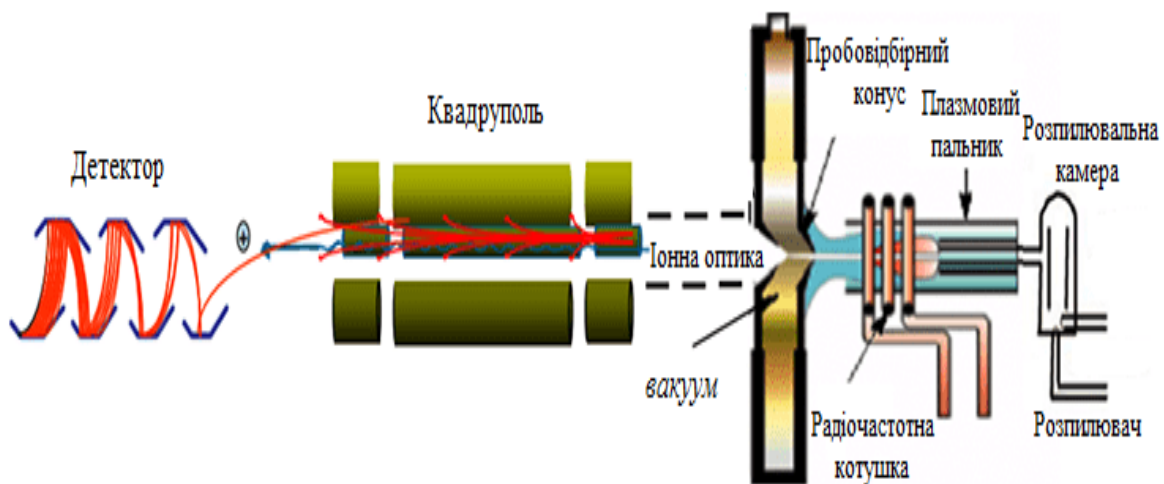
Індуктивно зв'язана плазма мас-спектрометрії (ICP-MS) становить тип мас-спектрометрії, що здатний виявляти метали та деякі неметали в концентраціях до  $10^{-10}\%$ , тобто одну частину з  $10^{12}$  без втручання низькофонових ізотопів. Відбувається це шляхом іонізації зразка з індуктивно-зв'язаною плазмою, а потім за допомогою мас-спектрометра, щоб відокремити і кількісно визначити величину таких іонів [13].

Найчастіше об'єктами ICP-MS аналізу є водні розчини. Тверді проби розчиняють із застосуванням кислот і потім аналізують. Найбільш сприятливим середовищем для аналізу є розбавлена азотна кислота у концентраціях 2-5%. Проблеми можуть виникнути при аналізі проб, що містять сірчану або фосфорну кислоту. Ці кислоти навіть у відносно низькій концентрації істотно підвищують в'язкість розчину і знижують ефективність розпилення зразка. Допускається додавання в пробу невеликих кількостей  $\text{HF}$  (менше 0,2–0,3%) для стабілізації деяких елементів при використанні кварцових або скляних елементів системи введення зразка.

Загальний вміст твердих розчинених речовин в пробі не повинен

перевищувати 0,2-0,3% в залежності від основи. Висока концентрація мінеральної основи у пробах може викликати матричний ефект, що призводить до пригнічення сигналу аналіту, і погіршення стабільності та чутливості через швидке забруднення конусів інтерфейсу.

За допомогою перистальтичного насоса досліджуваний розчин подається в розпилювач, в якому перетворюється в аерозоль потоком аргону. Далі через центральний канал плазмового пальника аерозоль потрапляє в плазму, де під впливом високої температури речовини (7000-8000 К), що міститься в пробі, дисоціює на атоми, які потім іонізуються. Утворені позитивно заряджені іони проходять через систему іонної оптики в аналізатор, де відбувається фільтрація іонів за відношенням маси до заряду ( $m/z$ ) і детектування інтенсивності іонного потоку. Отриманий сигнал трансформується в залежність інтенсивності від величини  $m/z$ . Принципова схема мас-спектрометра з індукційно зв'язаною плазмою наведена на рисунку 2.1.



**Рисунок 2.1 - Принципова схема мас-спектрометра [14]**

Типовий мас-спектрометр складається з:

- системи введення проби, що складається з перистальтичного насоса і розпилювальної камери, обладнаної пневматичним розпилювачем;
- блоку плазмового пальника, що підключається до витяжної вентиляції для видалення озону, що утворюється з кисню під дією ультрафіолету,

продуктів розкладання зразка і тепла, що виділяється;

– інтерфейсної частини, що призначена для відбору іонів з плазми та їх транспортування у високовакуумну частину мас-спектрометра;

– системи іонної оптики;

– квадрупольного мас-фільтра;

– детектора іонів [15].

## 2.2 Визначення конкурентоспроможності *Ch.vulgaris* та синьо-зелених водоростей при культивуванні в лабораторних умовах

Для дослідження конкурентоспроможності *Chlorella vulgaris* культивували разом з синьо-зеленими водоростями, відібраними з р. Дніпро в літній період. Після адаптації останніх, *Ch.vulgaris* та синьо-зелені водорості культивували разом на поживному середовищі № 3 протягом 7 днів. Для експерименту була взята однакова кількість клітин обох видів водоростей -  $4,75 \cdot 10^6$  кл/мл.

Підрахунок клітин мікрободоростей здійснювався під мікроскопом із застосуванням камери Горяєва зі збільшенням об'єктива  $\times 40$  та окуляра  $\times 10$ .

Результати експерименту наведені на рисунку 2.2.

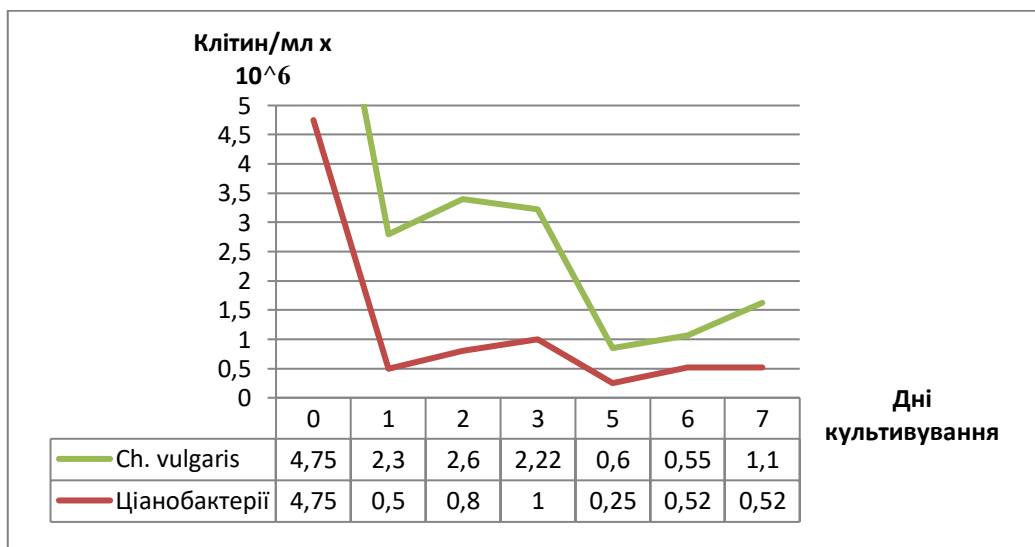
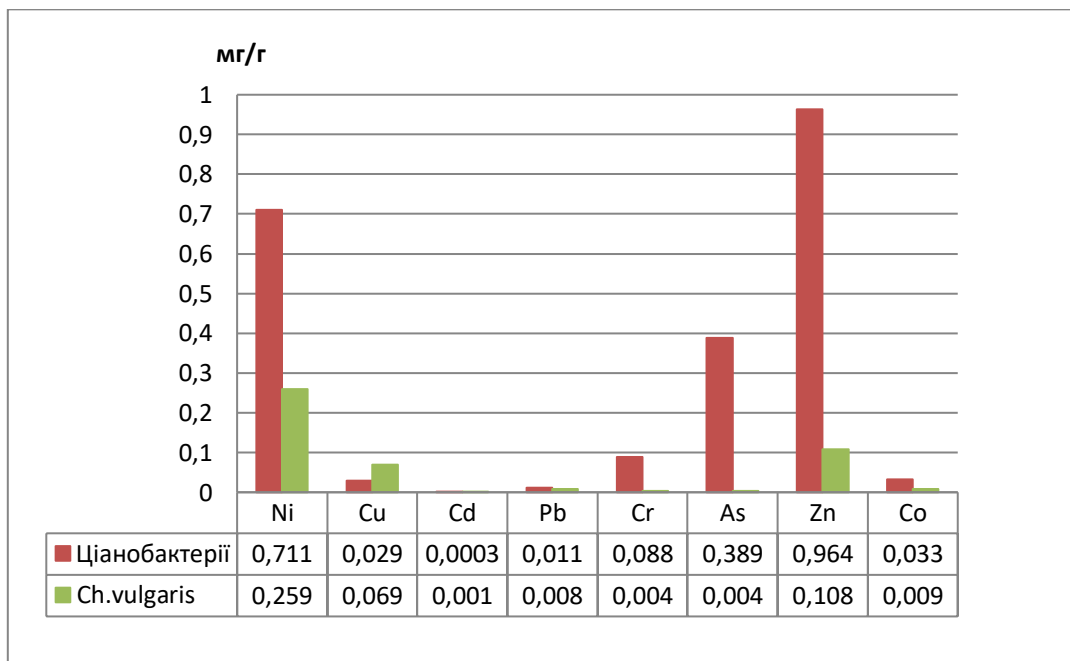


Рисунок 2.2 - Криві зростання *Chlorella vulgaris* та ціанобактерій в експериментальних умовах на середовищі № 3

Отримані дані свідчать, що кількість клітин обох водоростей хоча й стрімко знижувалася, проте *Ch. vulgaris* показала більш високу здатність до виживання.

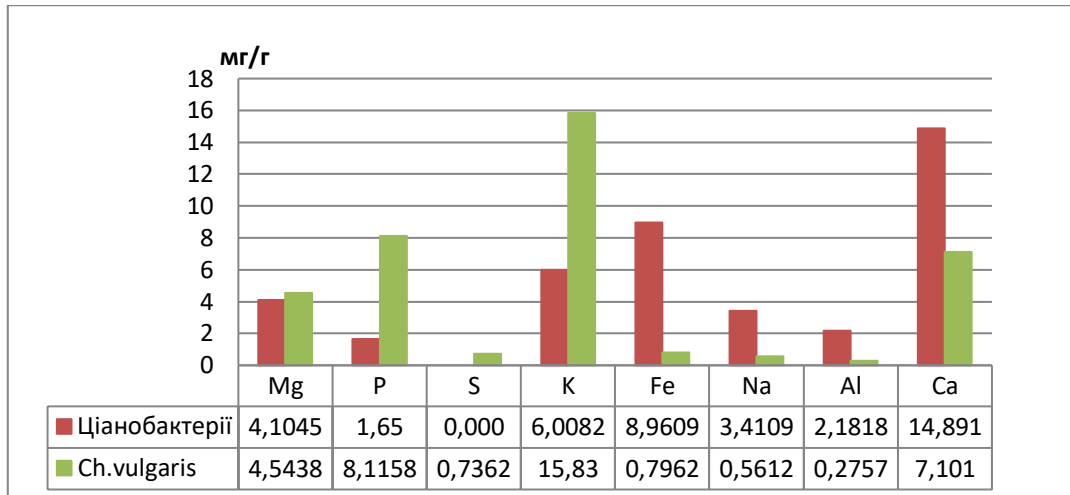
### 2.3 Визначення вмісту металів у біомасі водоростей

Для визначення адаптивних можливостей *Ch. vulgaris* та синьо-зелених водоростей вивчали вміст мікроелементів, зокрема біогенних, а також важких металів та інших токсичних речовин, в біомасі обох водоростей за допомогою ICP-MS аналізу. Результати ICP-MS аналізу показали наявність у біомасі водоростей різноманітних металів (рисунки 2.3 та 2.4).



**Рисунок 2.3 – Вміст важких металів у біомасі водоростей**

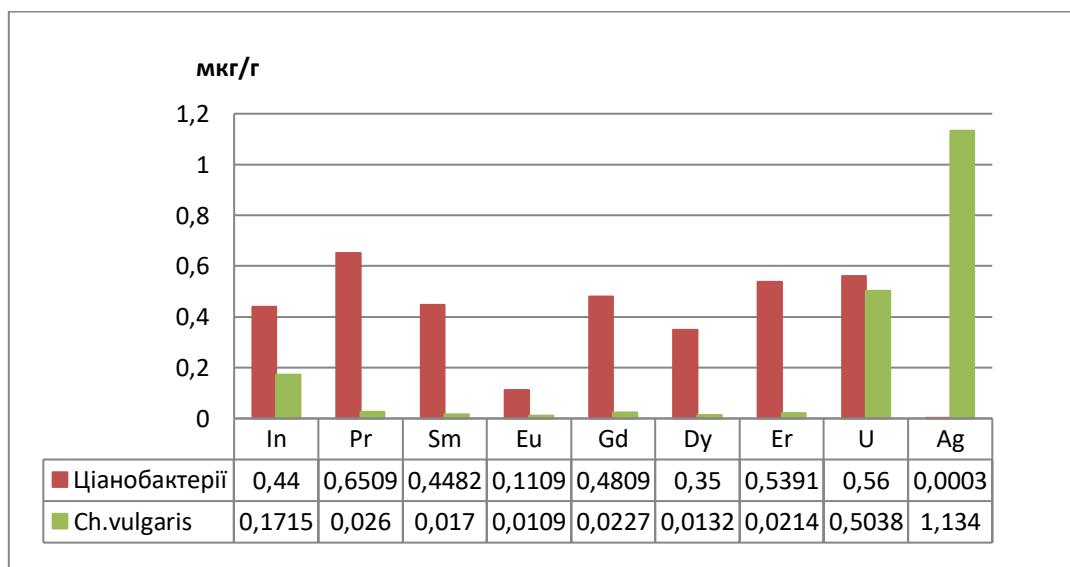
Враховуючи дані наведені на рис. 2.3 можна зробити висновок, що синьо-зелені водорості у більшій мірі акумулювали важкі метали та інші токсичні елементи (зокрема миш'як), що дає підстави стверджувати про більшу чутливість і відповідно уразливість до негативного впливу важких металів у порівнянні з мікрководоростями хлорели. При цьому, хлорела виявилася більш конкурентною стосовно накопичення біогенних елементів (рис. 2.4).



**Рисунок 2.4 – Вміст макроелементів у біомасі водоростей**

Багато металів, таких як Мідь (Cu), Цинк (Zn), Залізо (Fe), Нікель (Ni), Марганець (Mg) та Кобальт (Co) посідають важливе значення для росту та метаболізму синьо-зелених водоростей, але при низьких концентраціях. Проте токсичність цих металів буде залежати не тільки від їх концентрації, а ще й від ряду інших чинників, наприклад рН, редокс-потенціал, солоність, температура, кількість доступних поживних речовин, щільність клітин, наявність органічних кислот [16].

Результати ICP-MS аналізу стосовно накопичення біомасою ціанобактерій та хлорели мікроелементів, які відносяться до групи рідкоземельних наведені на рисунку 2.5.



**Рисунок 2.5 - Вміст мікроелементів у біомасі водоростей**

Оскільки ціанобактерії росли у природних умовах, а хлорела – у культуральному середовищі, тому вміст всіх представлених мікроелементів у біомасі ціанобактерій звісно буде вищий.

## 2.4 Визначення вмісту металів у водному середовищі

Для подальшого визначення резистентності *Ch.vulgaris* необхідно спочатку визначити вміст елементів водного розчину, в якому росла культура мікроводорості. На рис. 2.7, 2.8 відображений розподіл концентрацій металів у водному середовищі та біомасі *Ch.vulgaris*.

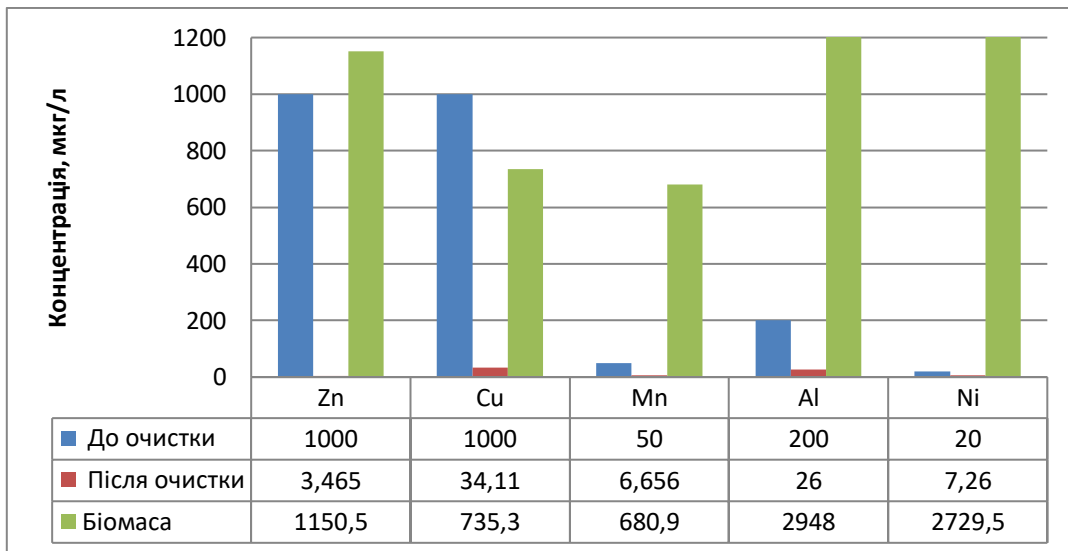


Рисунок 2.7 – Вміст важких металів у водному середовищі та біомасі *Ch.vulgaris*

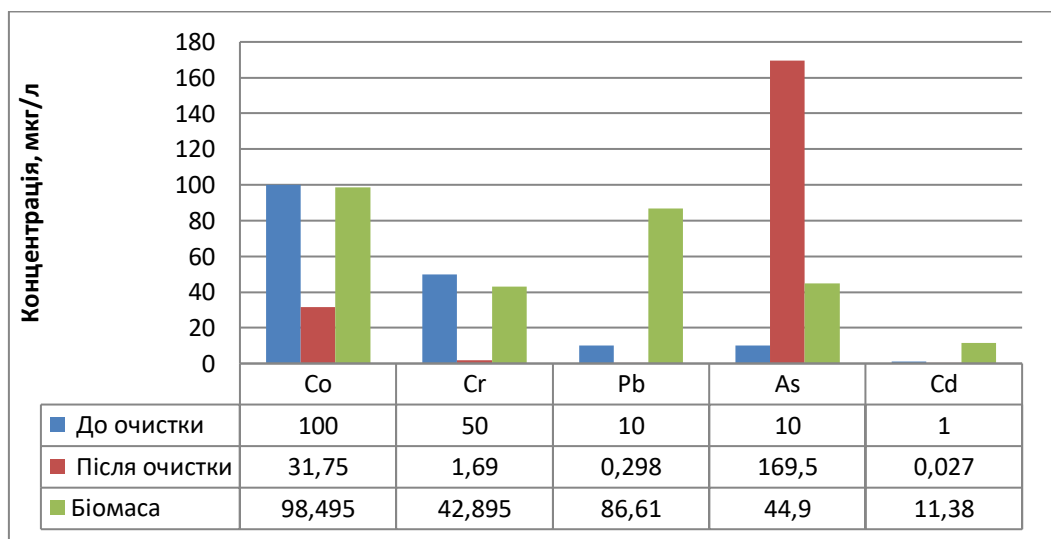
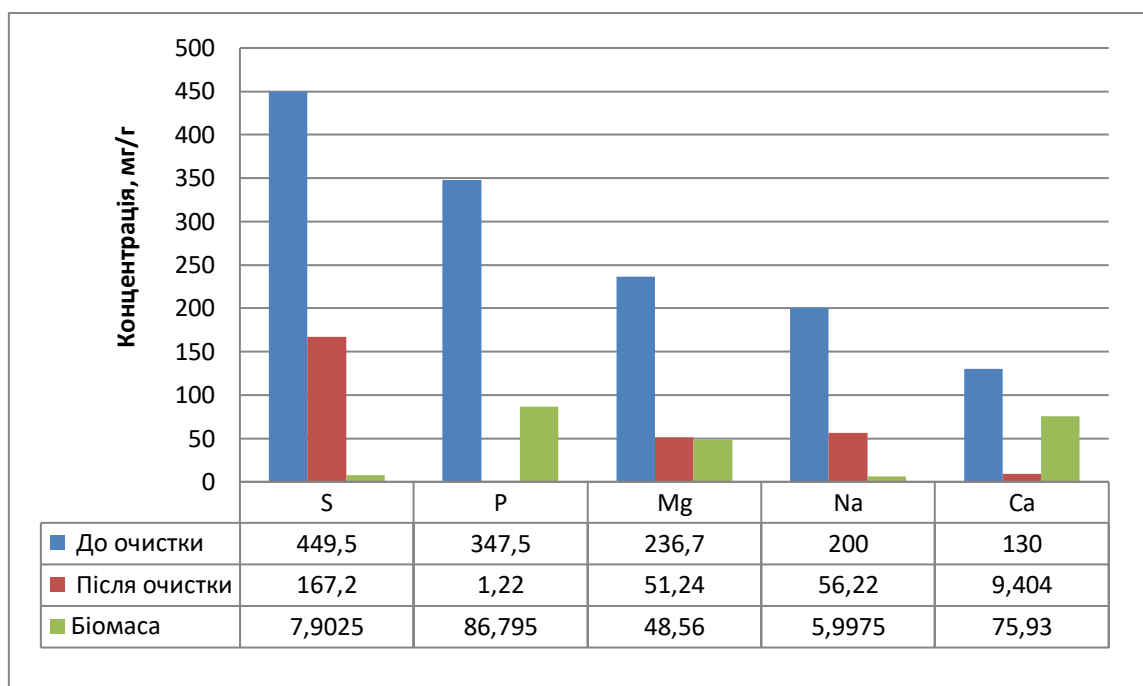


Рисунок 2.8 – Вміст токсичних металів у водному середовищі та біомасі

*Ch.vulgaris* показала непогані властивості до видалення з водного середовища таких важких металів як: нікель (Ni), цинк (Zn), мідь (Cu), кремній (Cr) (рис. 2.7, 2.8).

Такі елементи як Mg, P, S, K та Fe (рис. 2.9) знаходилися у водному розчині в якості поживного середовища, тому очевидно їх початковий вміст буде вищий за допустимий нормативний. Також слід мати на увазі, що ці елементи є біогенними, тому хлорела буде використовувати їх для своєї життєдіяльності. Це пояснює чому їх концентрація все ж таки знизилася, проте значного вмісту у біомасі не було зафіксовано.



**Рисунок 2.9 – Вміст макроелементів у водному середовищі та біомасі *Ch.vulgaris***

## 2.5 Визначення коефіцієнта біологічного поглинання (КБП)

Розрахунок коефіцієнта біологічного поглинання (КБП) проводиться за формулою 2.1:

$$КБП = \frac{C_{i \text{ водорість}}}{C_{i \text{ розчин}}} \quad (2.1)$$

де  $C_{i \text{ водорість}}$  – концентрація  $i$ -того елементу в біомасі;

$C_{i \text{ розчин}}$  – концентрація  $i$ -того елементу в культуральному середовищі або



річковій воді.

В таблиці 2.1 наведені розраховані коефіцієнти біологічного поглинання з урахуванням груп мікроелементів за показниками їхньої токсичності або біогенності.

Таблиця 2.1 – Коефіцієнти біологічного поглинання

Біогенні елементи							
<b>Fe</b>	398,82849	<b>Mg</b>	0,94769	<b>K</b>	0,08257	<b>S</b>	0,04726
<b>Ca</b>	8,07422	<b>Na</b>	0,10668	<b>P</b>	0,07114		
Важкі метали							
<b>Cd</b>	421,4815	<b>Zn</b>	332,0346	<b>Cr</b>	25,38166	<b>Co</b>	3,1022
<b>Ni</b>	375,9642	<b>Pb</b>	290,6376	<b>Cu</b>	21,55673		
Токсичні елементи							
<b>Al</b>	113,3846	<b>Mn</b>	102,2987	<b>Cr</b>	25,38166	<b>As</b>	0,26489
Мікроелементи							
<b>Ce</b>	422,667	<b>Ag</b>	166,164	<b>Ba</b>	105,913	<b>In</b>	61,1167
<b>Pr</b>	278	<b>Dy</b>	141	<b>Nd</b>	95,5455	<b>Gd</b>	48,5
<b>La</b>	260,1667	<b>Eu</b>	116	<b>Sm</b>	91	<b>V</b>	4,84195
<b>U</b>	256,452	<b>Er</b>	114,25	<b>Sn</b>	62,5494		

Враховуючи дані, отримані експериментальним шляхом можна зробити висновки, що присутність *Ch. vulgaris* у водному середовищі позитивно впливає на зміни концентрацій макроелементів та деяких важких металів.

Приміром, концентрації фосфору (P) та цинку (Zn) знизилися майже у 300 разів кожна, що є найбільшими показниками. Ефективність видалення інших елементів варіюється від 2 (Ni) до майже 40 разів (Cd). Проте слід відзначити, що вміст калію (K) та миш'яку (As), навпаки – збільшився.

## РОЗДІЛ 3 УДОСКОНАЛЕННЯ СИСТЕМИ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК ФОСФОРУ

### 3.1 Аналіз найбільших підприємств-забруднювачів р. Дніпро

Згідно узагальнених даних звітності за формою № 2ТП-водгосп (річна) за 2021 р., кількість підприємств зі скидом зворотних вод у водні об'єкти Дніпропетровської області складала 65. З них 29 підприємств – забруднювачі (в 2019 р. – 35), які здійснюють скид забруднених (без очистки та недостатньо очищених) зворотних вод у водні об'єкти області [17]. У таблиці 3.1 наведений перелік найбільших підприємств-забруднювачів та кількість скинутих ними забруднених зворотних вод.

Таблиця 3.1 – Перелік найбільших підприємств-забруднювачів Дніпропетровської області

№ з/п	Назва водокористувача	Назва водоприймача	Скинуто забруднених зворотних вод, тис. м <sup>3</sup>		
			Всього	Без очистки	Недостатньо очищені
1	КП “Дніпроводоканал”, м. Дніпро	р. Дніпро	49018,0	6428,2	42589,8
		р. Мокра Сура	5626,8	-	5626,8
2	ТОВ ВКФ “Найс”, м. Дніпро	р. Дніпро	18055,7	18055,7	-
3	КП “Новомосковськ водоканал”, м. Новомосковськ	р. Самара	1792,9	-	1792,9
4	ПАТ “Криворізький залізорудний комбінат”, м. Кривий Ріг	р. Інгулець	2900,9	2900,9	-
5	ПрАТ “ДТЕК Павлоградвугілля”, м. Павлоград	р. Самара	15583,5	2332,2	13251,1
6	ПРАТ “Дніпровський металургійний завод”, м. Дніпро	р. Дніпро	4260,6	4260,6	-
7	КП “Кам'янський водоканал” ДОР”, м. Кам'янське	р. Дніпро	3310,5	-	3310,5
8	КП “Павлоградводоканал”	р. Самара	2825,8	-	2825,8

Закінчення табл. 3.1

9	ДМП ВКГ “Дніпро-Західний Донбас	р. Дніпро	2464,7	1189,8	1074,9
10	КП “Нікопольводоканал” м. Нікополь	р. Дніпро	1441,9	1441,9	-
11	ПРАТ “Енергоресурси” м. Нікополь	р. Дніпро	3944,5	-	3944,5

Отже, у межах м. Дніпро можна виділити три підприємства, що найбільше забруднюють поверхневі води. Це: КП «Дніпроводоканал», ТОВ ВКФ «Найс», ПРАТ «Дніпровський металургійний завод».

До небезпечних речовин, що скидаються до поверхневих вод відноситься велика група синтетичних органічних (гербициди, інсектициди, поліароматичні вуглеводні та ін.) і неорганічних речовин (важкі метали), які виявляють гострий або хронічний токсичний ефект і несуть велику небезпеку для використання води людиною та життя водних мешканців.

Наявні дані свідчать про навантаження важкими металами зі списку пріоритетних речовин. Два підприємства КП «Дніпроводоканал» ДМР та КВП КМР «Міськводоканал», м. Кам’янське сумарно за рік відводять 2420 кг сполук нікелю, 109 кг кадмію та 71 кг плюмбуму. Крім того, у великій кількості надходять інші метали, а саме манган, хром та купрум, перші два з яких виявляють здатність до значного накопичення гідробіонтами [18].

КП «Дніпроводоканал» наводить таку принципову схему роботи більшості очисних споруд з очищення міських стічних вод: стічні води, що поступають на станцію, проходять дві основні стадії очищення: механічну та біологічну.

До стадії механічного очищення входить комплекс наступних технологічних споруд: будівля решіток, що включає механічні та ручні решітки для затримання крупних домішок; пісколовки, для затримання більш дрібних включень в основному мінерального походження; преаератор, споруда в яку подається повітря для зниження показника БПК, а також 15 % надлишкового мулу для збільшення домішок, що залишилися для кращого осадження на

наступній стадії очищення; первинні відстійники, необхідні для седиментації збільшених домішок і збору з поверхні жирів.

Стадія біологічного очищення включає такі технологічні споруди як аеротенки, вторинні відстійники – споруди аналогічні первинним відстійникам, за винятком того, що в них осідає мул, який потрапляє спільно із стоками, що пройшли біологічне очищення на попередніх спорудах.

На останніх стадіях очищення вода доочищується на гравієвих фільтрах і знезаражується додаванням хлор-газу.

### **3.2 Аналіз вмісту сполук фосфору у р. Дніпро**

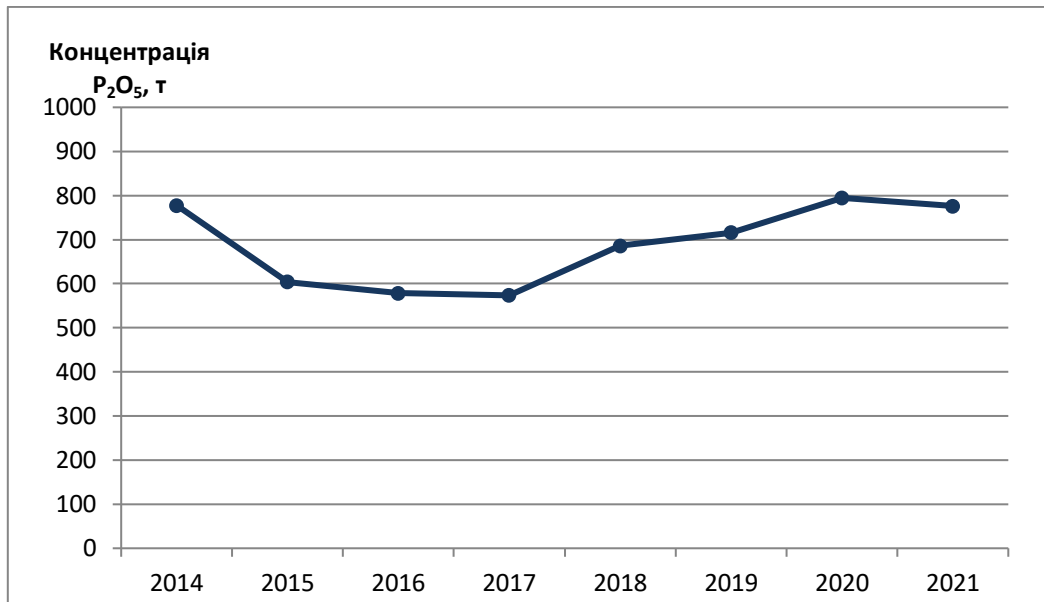
Місто Дніпро розташоване в межах Дніпровського артезіанського басейну, для якого характерна наявність потужних осадових відкладів, до яких приурочені водоносні горизонти. Територією міста дренує р. Дніпро з притокою Самара, які зарегульовані Дніпровським водосховищем.

Орієнтовний об'єм водопостачання міста становить 1057 тис. м<sup>3</sup>/добу, з якого на господарсько-питні потреби припадає 30%, промислове водопостачання – 70%. Скиди стічних вод в поверхневі водні об'єкти в 2021 році, згідно даних Регіональної доповіді про стан навколишнього природного середовища Дніпропетровської області, становлять: 600,386 млн. м<sup>3</sup> (на 35,676 млн. м<sup>3</sup> більше, ніж у 2020 році), з них: забруднених – 120,326 млн. м<sup>3</sup> (41,553 млн. м<sup>3</sup> – без очистки; 78,773 млн. м<sup>3</sup> – недостатньо очищених); нормативно чистих без очистки – 307,916 млн. м<sup>3</sup>; нормативно очищених – 172,144 млн. м<sup>3</sup>[17].

Забруднення поверхневих вод сполуками фосфору точковими джерелами на 99.9% визначається підприємствами житлово-комунального господарства. Це пов'язано з використанням населенням фосфоровмісних мийних засобів, з яких лише 20 % видаляються очисними спорудами біологічного типу. 85 % точкового забруднення вносять міста з еквівалентом населення >100 тис. Тільки за рахунок найбільших міст Дніпро та Запоріжжя формується 58%

точкового навантаження фосфором у суббасейні нижнього Дніпра. Порівняно з містами роль сільського населення досягає 23 % [18].

Зміна концентрацій фосфатів у скидах стічних вод до поверхневих водойм (впродовж 2014–2021 років) зображена на рис. 3.1.



**Рисунок 3.1 – Концентрація P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у скидах стічних вод за 2014-2021 роки**

Розподіл концентрацій має нерівномірний характер. Впродовж 2014-2017 років спостерігається зниження вмісту фосфатів до рівня 573,6 т/рік. Починаючи з 2017 року концентрація знову починає зростати, і у 2020 році досягає відмітки у 794,6 т/рік.

В межах нашого міста розташовано 3 пункти спостереження, де щомісяця беруть проби води для аналізу їх складу. Це:

- Пост: р. Дніпро, 404 км, м. Дніпро, ВП "ЦдТЭС" ПАТ "ДТЕК Дніпроенерго", питний в/з;
- Пост: р. Дніпро, 420 км, м. Дніпро, лівий берег, Ломовський питний в/з;
- Пост: р. Дніпро, 420 км, м. Дніпро, правий берег, Кайдакський питний в/з.

Якість річкової води в районах основних питних водозаборів суттєво не змінилася в порівнянні з 2020 роком. В 2021 р. середньорічні концентрації показників солевмісту води р. Дніпро знаходиться на рівні

значень минулого року. За такими показниками забруднення як: ХСК, залізо загальне, амоній-іони, якість води у порівнянні з минулим роком декілька покращилась (ХСК – 30,9 мгО/дм<sup>3</sup> у 2020 р., 29,5 мгО/дм<sup>3</sup> у 2021 р., залізо загальне – 0,14 мг/дм<sup>3</sup> у 2020 р., 0,13 мг/дм<sup>3</sup> у 2021 р., амоній-іони – 0,32 мг/дм<sup>3</sup> у 2020 р., 0,29 мг/дм<sup>3</sup> у 2021 р.). За показниками фосфат-іонів та марганцю якісний стан води погіршився у порівнянні з 2020 р. (фосфат-іони – 0,18 мг/дм<sup>3</sup> у 2020 р., 0,23 мг/дм<sup>3</sup> у 2021 р., марганець – 0,03 мг/дм<sup>3</sup> у 2020 р., 0,05 мг/дм<sup>3</sup> у 2021 р.).

Зростання вмісту марганцю, БСК<sub>5</sub>, ХСК, фосфат-іонів, амоній-іонів та зниження розчиненого кисню, як зазвичай, спостерігалось в другій половині літа і на початку осені, як наслідок встановлення високих температур повітря і води, а також росту біохімічних процесів.

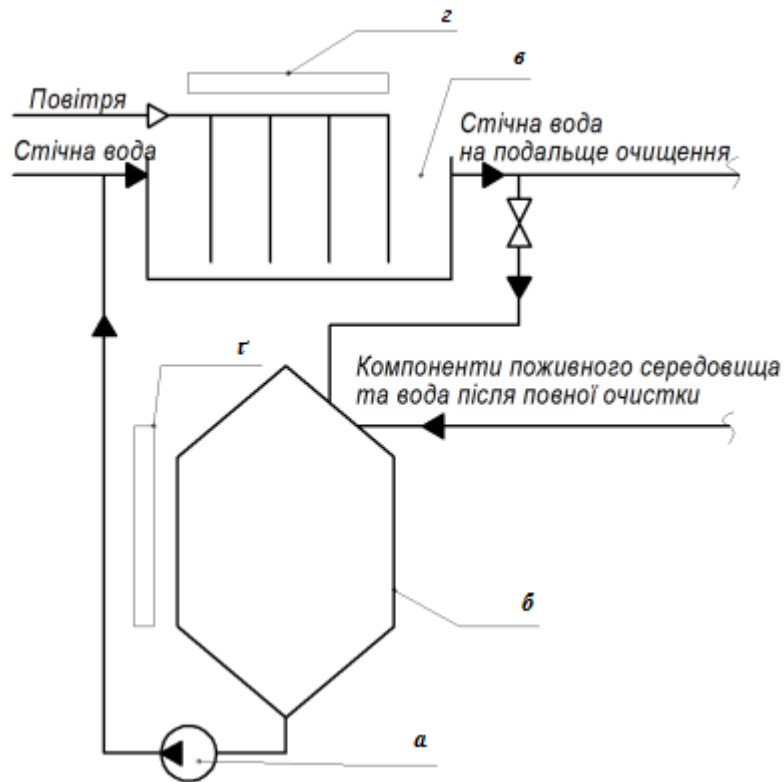
### **3.3 Розробка рекомендацій щодо поліпшення біологічної очистки стічних вод**

#### **3.3.1 Обґрунтування технологічного рішення**

Для захисту водного басейну р. Дніпро від небезпечних компонентів, зокрема фосфатів, та важких металів, необхідно створити вдосконалену систему очищення стічної води. Для цієї мети пропонується використання комбінованої схеми очищення води за участі мікрободоростей.

При культивуванні мікрободоростей у поєднанні з мікроорганізмами очисних споруд, потенційно виникають взаємопов'язані процеси: мікрободорості видаляють вуглекислий газ, розчинений у стічній воді, що обмежує ріст мікроорганізмів активного мулу, та виділяють кисень, який мікроорганізми використовують для аеробного бродіння.

Установка для використання мікрободоростей в аеротенку наведена на рис. 3.2. Для успішного використання мікрободоростей, в очисних спорудах слід встановити постачання світла та проводити попередню адаптацію культури до складу середовища.



а – насос; б – фотореактор; в – аеротенк; г, г – освітлювальні прилади

**Рисунок 3.2 – Схема установки для очищення стічної води**

Вирощуються мікроводорості з використанням води, після аеротенка. Після нарощування біомаси у реакторі насос подає культуральну рідину з мікроводоростями до аеротенку. Необхідно періодично вводити мікроводорості до аеротенку, через їх загибель внаслідок недостатнього освітлення.

Для адаптації мікроводоростей до складу середовища у фотобіореакторі слід змішати стічну воду з водою після аеротенка у співвідношенні 50/50, тому що таке співвідношення є найбільш раціональним і забезпечує максимальну адаптацію мікроводоростей при безперервному процесі [19].

Мікроводорості, що видаляються разом з надлишком активного мулу з аеротенку слугують додатковим джерелом поживних речовин, підвищуючи при цьому здатність активного мулу до бродіння.

Запропоноване технологічне рішення дозволить підвищити ефективність видалення не тільки сполук фосфору, а також азоту та важких металів. Крім того, дане рішення буде стимулювати метаболізм активного мулу

### 3.3.2 Розрахунок необхідного об'єму мікродоростей

Відомо, що КП «Водоканал» скидає 49,018 млн м<sup>3</sup> в рік. Фосфор у стічних водах, після всіх етапів очищення, наявний у концентрації 0,01 мг/дм<sup>3</sup>. Отже, загальна кількість фосфору, що скидається визначається за формулою (3.1):

$$C_P = Q * C_{i \text{ ст. води}}, \text{ т/рік} \quad (3.1)$$

де  $Q$  – загальний об'єм скиду стічних вод, м<sup>3</sup>/рік;

$C_{i \text{ ст. води}}$  – концентрація  $i$ -того елемента у стічних водах.

Таким чином отримуємо, що 0,490 т/рік скидається фосфору разом зі стічними водами до поверхневих водойм.

Визначення кількості сухої біомаси хлорели, необхідної для видалення 0,490 т фосфору проводимо за формулою (3.3).

$$m_{\text{біомаси}} = C_P / m_{i \text{ в біомасі}}, \text{ т} \quad (3.3)$$

де  $m_{i \text{ в біомасі}}$  – концентрація  $i$ -того елемента у біомасі хлорели, мг/г.

У такий спосіб маємо, що 60 т сухої біомаси *Chlorella vulgaris* необхідно для видалення 0,490 т фосфору зі стічних вод. Окрім фосфору така кількість біомаси може видалити: 50% кадмію (Cd), 50% цинку (Zn), 5% свинцю (Pb) з наявних у стічних водах.



## ВИСНОВКИ

В даній кваліфікаційній роботі досліджена ефективність використання мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для видалення зі стічних вод фосфатів для забезпечення більш позитивного стану поверхневих вод. Отримані результати дозволяють зробити наступні висновки:

1. Моніторингові дослідження якості води поверхневих водойм за останні роки вказують на погіршення стану річок і водойм як Дніпропетровської області, так і по Україні.

2. Традиційні методи очистки забезпечують мінімальну необхідну ступінь очистки стічних вод. Використання мікроводоростей у якості методу доочищення стоків є перспективним та екологічно прийнятним.

3. Результати ICP-MS аналізу виявили здатності хлорели та синьо-зелених водоростей до накопичення різних груп елементів. Зокрема, синьо-зелені водорості у більшій мірі акумулювали важкі метали та інші токсичні елементи, що дає підстави стверджувати про більшу чутливість і відповідно уразливість до негативного впливу важких металів у порівнянні з мікроводоростями хлорели. При цьому, хлорела виявилася більш конкурентною стосовно накопичення біогенних елементів.

4. Визначення вмісту металів у водному середовищі дало підстави стверджувати, що присутність *Ch.vulgaris* у водному середовищі позитивно впливає на зміни концентрацій макроелементів та деяких важких металів. Концентрації фосфору (P) та цинку (Zn) за присутності мікроводорості знизилися майже у 300 разів кожна, що є найбільшими показниками. Ефективність видалення інших елементів варіюється від 2 (Ni) до майже 40 разів (Cd).

5. Запропоноване технологічне рішення дозволить знизити концентрації таких речовин як фосфор, кадмій, свинець, цинк. Розраховано, що 60 т сухої біомаси зможе видалити: 100% P, 50 % Cd, Zn, 5% Pb з наявних у стічних водах об'ємом 49,018 млн м<sup>3</sup> в рік.

6. Були проаналізовані шкідливі та небезпечні виробничі фактори при роботі на очисних спорудах, а також заходи з безпечної роботи в навчальній лабораторії.

7. Розраховано капітальні витрати на запропоноване обладнання, витрати на електроенергію, оплату праці, закупку водоростей, а також економічну ефективність запропонованого технологічного рішення. Запропонована технологія не є економічно вигідною, але її впровадження допоможе значно знизити негативний вплив сполук фосфору на стан навколишнього середовища.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Екологічний паспорт Дніпропетровської області за 2021 рік. – Д. : Статист. Літ-ра, 2022. – 241 с.
2. Біотехнології в екології : навч. посібник / А. І. Горова, С. М. Лисицька, А. В. Павличенко, Т. В. Скворцова. – Д. : Національний гірничий університет, 2012. – 184 с.
3. Afkar, E. Toxicological Response of the Green Alga *Chlorella vulgaris* to Some Heavy Metals / E. Afkar, H. Ababna, A.A. Fathi // American Journal of Environmental Sciences. – 2010. – 6 (3). – 230–237.
4. Петрук В. Г. Природоохоронні технології : навчальний посібник. Ч.2: Методи очищення стічних вод / [В. Г. Петрук, Л. І. Северин, І. В. Васильківський та ін. – Вінниця : ВНТУ, 2014. – 258 с.
5. Кляченко О. Л. Екологічні біотехнології: теорія і практика.: Навчальний посібник / О. Л. Кляченко, М. Д. Мельничук, Т. В. Іванова. – Вінниця, ТОВ «Нілан-ЛТД», 2015. – 254 с.
6. Забруднення поверхневих вод фосфатами та важкими металами / Л. Василенко, Ю. Березницька, М. Кравченко та ін. // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2022. - Вип. 38. – 4–17.
7. Прокопчук О. І. Фосфати у водних екосистемах / О. І. Прокопчук, В. В. Грубінко // Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біол., 2013. №3 (56). С.78–85.
8. Dils R. Phosphorus in the environment – why should recovery be a policy issue? / R. Dils, S. Leaf, R. Robinson, N. Sweet / Environment Agency. CEER 12-13 March 2001.
9. Кресин В.С. Динамика поступления соединений фосфора в украинские прибрежные воды Черного моря и комплекс водоохраных мероприятий / В.С. Кресин, Е.В. Еременко, М.А. Захарченко, А.И. Юрченко // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 5. – С. 28–33.
10. Кульский Л.А. Фитопланктон и вода / Л.А. Кульский, Л.А. Сиренко,

З.Н. Шкавро. –Наукова думка, 1986. – 136 с.

11. Старун В.Ю. Використання мікроводоростей для очищення стічних вод пивоварних заводів // Матеріали XV Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Біотехнологія XXI століття» : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – С. 153.

12. Деякі аспекти застосування мікроводоростей для очищення стічних вод від сполук азоту та фосфору (огляд) / І. М. Незбрицька, С. Й. Шаманський, С. В. Бойченко та ін. // Гідробіологічний журнал. – Т. 56. – № 6. – С. 6–83.

13. Bacer D. Advertorial: Successful Low Level Mercury Analysis using the Agilent // 7700 Series ICP-MS. – 2009. – № 5990–7173EN. – P. 467–469.

14. Metal analysis by ICP-MS [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.corvelva.it/en/speciale-corvelva/vaccinegate/analisi-dei-metalli-mediante-icp-ms.html>

15. Объекты анализа в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [https://spectrolab.by/files/ICP\\_MC.pdf](https://spectrolab.by/files/ICP_MC.pdf)

16. Fiore M. F. Cell composition and metal tolerance in cyanobacterial / M. F. Fiore, J. T. Trevors / BioMetals. - 1994, № 7. 83-103.

17. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Дніпропетровській області за 2021 рік. – Д. : Статист. літ-ра, 2022. – 304 с.

18. Основні антропогенні впливи на кількісний та якісний стан поверхневих та підземних вод, у тому числі точкових та дифузних джерел // Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/news/39516.html>

19. Голуб Н. Б. Сумісне використання активного мулу та мікроводоростей для очищення стічних вод / Н. Б. Голуб, І. І. Левтун // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти : матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції, 25-26 листопада 2021 р., м. Київ. - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – С. 109–111.

20. Охорона праці та промислова безпека: навч. посібн. / Ткачук К.К., Зацарний В. В., Сабарно Р. В. та ін. – К.: Лібра, 2010. – 560с.

21. Небезпечні та шкідливі виробничі фактори. Класифікація. Система стандартів безпеки праці [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://vsegost.com/Catalog/41/41131.shtml>.

22. Грибан В. Г., Негодченко О. В. Охорона праці. Навч. посіб. 2ге вид.– К.: Центр учбової літератури, 2011. – 280 с.

23. ДСТУ Б А.2.4.-18:2008 СПДС. Електричне освітлення території промислових підприємств. Робочі креслення

24. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.

25. Василенко Л.О. Впровадження технології біологічної очистки стічних вод від сполук азоту і фосфору на міських очисних спорудах / О. А. Василенко, О. В. Поліщук, Л. О. Василенко // Екологічна безпека та природокористування. – м. Київ - 12 с.

26. Про затвердження Правил охорони праці під час експлуатації водопровідно-каналізаційних споруд: наказ Державного комітету України з нагляду за охороною праці від 14.10.2004 № 226 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1404-04#Text>

27. Голубнича В. М. Біобезпека та біозахист у біологічних лабораторіях 1-го та 2-го рівнів біобезпеки : монографія / В. М. Голубнича, М. В. Погорелов, В. В. Корнієнко. – Суми : Сумський державний університет, 2016. – 123 с.

28. Про затвердження Правил охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях: наказ Міністерства надзвичайних ситуацій України від 11.09.2012 р. № 1192 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1648-12>

29. Библиотека учебной информации : інструкція з охорони праці для лаборанта [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://kyrator.com.ua/index.php?option=com\\_content&view=article&id=872:nstrukcy-a-dlya-laboranta&catid=38&Itemid=148](http://kyrator.com.ua/index.php?option=com_content&view=article&id=872:nstrukcy-a-dlya-laboranta&catid=38&Itemid=148)

30. Про затвердження Правил пожежної безпеки в Україні: наказ Міністерства внутрішніх справ України від 30.12.2014 № 1417 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0252-15#Text>

31. Одарченко М. С. Основи охорони праці: підручник / М.С. Одарченко. – Х.: Издат,2017. – 334 с.