

ближче до вогнетривкого заводу, тим вищими були їхні рівні.

Виявлено прямий достовірний зв'язок між вмістом металів у повітряному басейні і ґрунті ($r = 0,54$), у ґрунті і сніжному покриві ($r = 0,62$).

Встановлено кореляційний зв'язок між пошкодженістю деревних рослин (сосни і клена) і викидами вогнетривкого заводу. Пошкодженість деревних рослин тісніше пов'язана з забрудненням атмосферного повітря (пилом, газами, важкими металами), ніж з вмістом металів у ґрунті, у рослинах та сніговому покриві.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю.В. Алексеев. — Л.: Агропромиздат, 1987. — 142 с.

2. Кузнецова Е.А. Накопление тяжелых металлов в зерновых культурах и пути снижения их содержания / Е.А. Кузнецова // Гигиена и санитария. — 2007. — № 3. — С. 50-53.

3. Взаимодействие растений с техногенно загрязненной средой. Устойчивость. Фитоиндикация. Оптимизация / И.И. Коршиков, В.С. Котов, И.П. Михеенко и др. — К.: Наукова думка, 1995.

4. Комплексная гигиеническая оценка загрязнения почв населенных мест Донецкой области / С.В. Грищенко, М.Г. Степанова, В.П. Коровина и др. // Вестник гигиены и эпидемиологии. — 2001. — Т. 5, № 2. — С. 168-171.

5. Забруднення ґрунту хімічними елементами: фактори ризику, негативний вплив на здоров'я / М.П. Гребняк, В.П. Гребняк, О.Б. Єрмаченко, Л.В. Павлович // Довкілля та здоров'я. — 2007. — № 3 (42). — С. 22-28.

6. Сітало С.Г. Забруднення атмосферного повітря м. Кривий Ріг та його вплив на здоров'я дітей / С.Г. Сітало // Довкілля та здоров'я. — 2008. — № 2 (45).

7. Руководство по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04.186-89. — М.: Гидрометеоиздат, 1991. — 696 с.

8. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве № 5174-90. — М., 1990.

9. Методические рекомендации по спектральному определению металлов в биологических материалах и объектах окружающей среды. — М., 1986.

10. Фитотоксичность органических и неорганических загрязнителей / В.П. Тарабрин, Е.Н. Кондратюк, В.Г. Башкатов и др. — К.: Наук. думка, 1986. — 216 с.

Надійшла до редакції 23.02.2010.

HYGIENIC ESTIMATION OF THE PROCESS REGULATION OF RENDERING SAFE OF SPILL OIL PRODUCTS BY MEANS OF THE ECOLOGICAL SORBENT GLAUCONITOLITE MODIFIED BY BIO SURFACE-ACTIVE MATERIALS

Khopyak N., Omelchuk S., Manenko A., Matysik S., Zub S.

ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ТЕХНОЛОГІЧНОГО РЕГЛАМЕНТУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ РОЗЛИВІВ НАФТОПРОДУКТІВ ЕКОЛОГІЧНИМ СОРБЕНТОМ ГЛАУКОНІТОЛИТОМ, МОДИФІКОВАНИМ БІО ПАР



**ХОП'ЯК Н.А.,
ОМЕЛЬЧУК С.Т.,
МАНЕНКО А.К.,
МАТИСІК С.І., ЗУБ С.Т.**

Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького, Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця, м. Київ

УДК 614.76-084.48:615.9:665.6

Проблема забруднення ґрунтів нафтопродуктами під час їх транспортування трубопроводами і використання на автозаправних станціях (АЗС), автостоянках, вулицях та подвір'ях житлової забудови і нині не втрачає своєї актуальності. Для боротьби з можливими розливами нафтопродуктів запропоновано використовувати екосорбент глауконітоліт і біо ПАР культури *Pseudomonas species PS 17*. Розроблено технологічний регламент, який поширюється на процес поглинання (сорбції) і утилізації (солюбілізації, емульгування) нафтопродуктів (бензину, дизельного пального, моторних олів) за допомогою глауконітоліту і біо ПАР *PS 17* [2, 4, 6, 7, 11], гігієнічна оцінка якого стала метою дослідження.

Об'єкти і методи дослідження. Технологічний регламент знешкодження можливих розливів нафтопродуктів (дизельного пального, бензину, моторних олів) екологічним сорбентом глауконітолітом, модифікованим біо ПАР, на територіях автостоянок, АЗС та різноманітних автошляхів розроблено на основі таких нормативних документів: "Система технологической документации

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ РАЗЛИВОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ ГЛАУКОНИТОЛИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ БИО ПАВ

Хоп'як Н.А., Омельчук С.Т., Маненко А.К., Матисик С.И., Зуб С.Т.

Разработан технологический регламент обезвреживания возможных разливов нефтепродуктов экологическим сорбентом глауконитолитом, модифицированным био ПАВ *PS 17*, особенности структуры которого способствуют его высокой пористости и большой активной удельной поверхности, а также высокой емкости катионного обмена. Благодаря био ПАВ проходит солюбилизация (эмульгация) нефтепродуктов, которые сорбируются глауконитолитом, а *PS 17* биodeградирует до сахаридов, углекислого газа и воды.

© Хоп'як Н.А., Омельчук С.Т., Маненко А.К., Матисик С.И., Зуб С.Т. СТАТТЯ, 2010.

**HYGIENIC ESTIMATION OF THE PROCESS
REGULATION OF RENDERING SAFE OF SPILL OIL
PRODUCTS BY MEANS OF THE ECOLOGICAL
SORBENT GLAUCONITOLITE MODIFIED BY BIO
SURFACE-ACTIVE MATERIALS**

**Khopyak N., Omelchuk S., Manenko A.,
Matysik S., Zub S.**

*It was worked out of the process regulation of
rendering safe of possible spill oil products by
means of the ecological sorbent glauconitolite*

*modified by bio surface-active materials of
Pseudomonas species bioculture PS 17.*

*Structure features of modified glauconitolite
advantage of its high porosity, major active spe-
cific surface and high cation-exchange capacity.
Oil products are sorbed by the glauconitolite and
exposed oneself to solubilization (emulsification)
due to the bio surface-active materials. PS 17
biodegrade till saccharides, carbon dioxide
and water.*

в пищевой промышленности. Технологические регламенты. Требования к содержанию и оформлению. — ОСТ 18-3.402-82"; "Типова побудова технічних умов і ДСТУ 1.5-93"; "Державна система стандартизації України. Загальні вимоги до побудови, викладу, оформлення та змісту стандартів" і "ДСТУ 1.3-93. Державна система стандартизації України. Порядок розроблення, побудови, викладу, оформлення, погодження, затвердження, позначення та реєстрації технічних умов". При цьому використовувалися матеріали з розробки ТУ, первинних токсиколого-гігієнічних паспортів глауконітоліту природного та модифікованого [1, 6, 7]; звіту до протоколу № 1 від 2004 року "Санітарно-гігієнічна оцінка комплексу документів щодо використання в Україні біопрепарату PS виробництва ВАР "Біолік" [5]; токсикологічного паспорта біореагента культури *Pseudomonas sp.* PS-17 [4]. Ефективність дії глауконітоліту разом з біо ПАР PS 17 відносно нафтопродуктів оцінювалась за допомогою ультрафіолетової мікроскопії та ступенем зменшення концентрації нафтопродуктів у ґрунті [8, 9].

Результати власних досліджень. За фізичними властивостями, хімічним та мінеральним складом екологічний сорбент "Глауконітоліт природний" має відповідати вимогам, зазначеним у таблицях 1-3.

Назва речовини за Женевською номенклатурою — Глауконітоліт, силікат заліза і магнію — селадоніт, алюмосилікат заліза і магнію — сколіт. Узагальнена хімічна формула: $K(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Al) OH_2 (AlSi_3O_{10}) \cdot nH_2O$. Форма випуску промислового продукту: глауконітоліт упаковують у поліпропіленові або паперові мішки масою $40 \pm 0,5$ кг з транспортним маркуванням за ГОСТ 14192 і нанесенням маніпуляційного знаку "Біться во-логи".

Для виробництва препарату біо ПАР PS 17 треба застосовувати сировину та матеріали у відповідності до технологічного регламенту [2, 3, 6]. Базове живильне середовище (г/л): $NaNO_3$ — 3; K_2HPO_4 — 2; KH_2PO_4 — 1,2; $MgSO_4$ — 0,5; натрію цитрат — 5; джерело вуглецю (гліцерин, олії, фуз масляний, глюкоза, спирти) — 10-30. За фізико-хімічними показниками та основними складниками біо ПАР PS 17 має відповідати вимогам, зазначеним у табл. 4 і 5.

Клас сполуки — поверхнево-активний комплекс біо ПАР (моно- і диамноліпід) — полімер альгінатної природи (поліуронід блокової структури, лінійний співполімер мануранової кислоти з 5-епімер а-гулуранової кислоти). Склад біо ПАР (біореагенту): моно- і диамноліпід (ПАР) — 5,0-10,0 г/дм³; біополі-

мер альгінат (полісахарид M = 400,000) — 1,5-3,0 г/дм³; біомаса — 2-3 г/дм³; солі: $NaNO_3$ — 0,5-1,0 г/дм³; K_2HPO_4 , $MgSO_4$, $FeSO_4 \cdot CaCl_2$, залишкові кількості пептидів, полісахаридів — 2-3 г/дм³; флуоресцентний пігмент — 0,2-0,4 г/дм³; ферменти (лідаза, каталаза, уреаз, оксидаза), амінокислоти, рамноза, жирні кислоти, рамноліпід і альгінат утворюють у культуральній рідині природну композицію — поверхнево-активний біокомплекс (10-12 г/дм³). Форма випуску промислового продукту — 10-, 50-, 200-літрові пластмасові каністри. Зберігання і транспортування препарату здійснюють за ГОСТ 28471 за температури від -20°C до +30°C. Гарантійний термін зберігання — 2 місяці (2-3 дні до використання) за температури +(15-30)°C та 6 місяців за температу-

Таблиця 1

Фізичні властивості глауконітоліту

Найменування показника	Норма
Зовнішній вигляд	кристалічний порошок
Колір	сіро-зелений
Природна вологість, W, %	12,0
Щільність частинок, ρ , г/см ³	2,63
Середня густина при природній вологості, ρ , г/см ³	1,9
Статична обмінна ємність, не менше, мг-екв/г	9,71
Масова частка калію у перерахунку на K_2O , не менше, %	1,6
Масова частка магнію у перерахунку на MgO , не менше, %	0,35
Масова частка води, не більше, %	2,0
Клас крупності, не більше, мм	1,0
Масова частка глауконіту, не менше, %	20,0

Таблиця 2

Хімічний склад глауконітоліту (%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O
53,99	0,14	7,31	14,18	0,54	0,02	4,43	2,56	4,51	0,14	2,25	3,21

Таблиця 3

Мінеральний склад глауконітоліту (%)

Глауконіт	Кварц	Монтморилоніт	Інші мінерали
до 70	до 40	до 20	до 10

ри від -20°C до +15°C. Біопрепарат у формі культуральної рідини, а також у комплексі з мікроорганізмами-деструкторами забруднень і природним еко-сорбентом глауконітолітом застосовується для очищення ґрунтів від нафтопродуктів шляхом їх солюбілізації (емульгування). Препарат є екологічно безпечним: при надходженні в об'єкти довкілля включається в екологічні ланцюги обміну органічних речовин, тобто є біодеградабельним (кінцеві продукти — цукри, вода, вуглекислий газ).

Заходи щодо боротьби з можливим проливанням нафтопродуктів необхідно здійснювати шляхом створення інженерно-геохімічних бар'єрів [10] за периметром АЗС і автомобільних стоянок, а саме: сорбційно-фільтраційного інженерно-геохімічного бар'єру, який забезпечує вловлювання забруднювачів без перешкод для фільтрації води (бар'єр повинен мати 3 шари завтовшки 10 см за співвідношення глауконітоліту і дрібнозернистого піску (%) 50:50; 70:30; 80:20 у кожному шарі відповідно); сорбційно-фільтраційного інженерно-геохімічного бар'єру, який накопичує на собі забруднення, не пропускаючи при цьому воду (бар'єр складається з 15-сантиметрового шару глауконітоліту за його співвідношення з піском 80:20%); інженерно-геохімічного бар'єру мембранного типу з 100% вмістом глауконітоліту, в якому щільність сорбенту <0,8,

коефіцієнт фільтрації <0,01 м/добу, товщина шару — 30 см, коефіцієнт пористості (у частках одиниці) <0,8. Створення навкруги відстійника вод промислової каналізації та ємностей для зберігання зливових вод інженерно-геохімічних бар'єрів колоїдного типу з 100% вмістом глауконітоліту, в якому щільність сорбенту >1,0, коефіцієнт фільтрації >1,0 м/добу, товщина шару — 30 см, коефіцієнт пористості (у частках одиниці) >1,0. Модифікування глауконітоліту в інженерно-геохімічних бар'єрах здійснюється під час створення бар'єрів шляхом внесення до глауконітолітової породи біо ПАР з розрахунку 10 г рідини на 1000 г глауконітоліту.

Для знешкодження поверхні асфальтового (або бетонного) покриття автомобільної стоянки або полотна автомагістралі у разі забруднення нафтопродуктами норми внесення модифікованого глауконіту складають за незначного забруднення на рівні ГДК (1 мг/кг нафтопродуктів) — 2,2 кг/м²; за значних проливів (10 ГДК) — 22 кг/м²; у випадку високого забруднення (100 ГДК) — 220 кг/м²; за екстремального забруднення (>100 ГДК) — понад 220 кг/м². Після витримки ексорбенту протягом 12-24 годин його знімають і вивозять на полігон твердих побутових відходів. У відстійники зливових (дощових) вод змітають залишки глауконітоліту з сорбованими нафтопродуктами і додають біо

ПАР PS 17 у кількості 100 мл/л стічної води (або 100 л/м³ стічних вод). Під час 7-тижневої витримки відбувається солюбілізація (емульгування) нафтопродуктів, які сорбуються залишками глауконітоліту, а PS 17 біодеградується до цукрів, вуглекислого газу і води. У подальшому за допомогою асенаційної машини воду і осад глауконітоліту відкачують із відстійника і зливають у каналізаційний колодезь, який подає стічні води на очисні споруди.

Приклад дії сорбенту глауконітоліту разом з біо ПАР PS 17 ілюстровано ультрафіолетовою мікроскопією та графіком (рис.). Механізм сорбції глауконітолітом такий [3]: глауконіт, що є складовою глауконітоліту, — мінерал шаруватої структури. Основу його структури складають тетраедричні кремнекисневі та октаедричні алюмокисні в о-гідроксильні сітки, які, з'єднуючись, утворюють структурний шар. Шари, накладаючись один на одного, утворюють багатопверхові пакети. Глауконіт має трьохшаровий пакет, зв'язок між пакетами здійснюється за рахунок наявності катіону калію. Відстань між пакетами становить 1 нм. Особливістю міроморфології глауконіту є так звані "тунельні структури", що сприяють його високій пористості (ніздрюватості), великій активній питомій поверхні, високій ємності катіонного обміну. За рахунок ізоморфного обміну існує можливість сорбції не тільки ізоморфного (хімічного), але і фізичного характеру (між структурними шарами і довкола них) та сорбції катіонів великого розміру. Крім високої сорбційної ємності, глауконітоліт має здатність знижувати мутагенний ефект забруднених ґрунтів та води.

Нафтопродукти у присутності глауконіту, модифікованого біо ПАР PS 17, дуже швидко солюбілізуються і сорбуються ексорбентом. На рисунку представлено зменшення концентрації нафтопродуктів від 50000 мг/кг до 0 протягом 7 тижнів після їх обробки глауконітолітом, модифікованим біо ПАР.

Методи аналізу вимірювання та випробовування слід здійснювати згідно з вимогами ТУ У 02497915.001-2001 "Глауконітоліт природний і модифікований" та ТУ У 24.51-32613446-004-2004 "Біопрепарат біо ПАР PS".

Таблиця 4

Фізико-хімічні показники біо ПАР PS 17

Найменування показника	Норматив
Зовнішній вигляд	в'язка рідина
Колір	світло-зелений або світло-коричневий
Запах	слабкий специфічний
Масова частка сухої речовини, не менше, %	1,9
Масова частка діючої речовини, вміст рамнози у складі рамноліпідів і вільної, не менше, %	0,5

Таблиця 5

Основні складники біопрепарату біо ПАР PS 17

Найменування складника	Вміст
Моно- і дирамноліпіди (ПАР)	3-7 г/л
Біополімер альгінат (полісахарид, M=300000 - 400000)	1,5-3 г/л
Солі (NaNO ₃ , KH ₂ PO ₄ , K ₂ HPO ₄)	Сліди
Жирні кислоти	3-5 г/л
Рамноза	1-2 г/л
Амінокислоти; пептиди	1-3 г/л

Низька вартість сорбуючої сировини, незалежно від ступеня її збагачення, і швидкий процес очищення роблять цю технологію маловитратною і перспективною, не дивлячись на характер розташування технологічного обладнання на забруднених ділянках. Сировина дозволена Міністерством охорони здоров'я України для широкого використання і визнана такою, що не становить загрози для здоров'я людей і небезпеки для довкілля.

Висновки

1. Клас небезпеки "Глауконітоліту природного та модифікованого" за ГОСТ 12.1.007-76 "Шкідливі речовини. Класифікація та загальні умови безпеки" у разі інгаляційного впливу — 4 клас; введення у шлунок — 4 клас; нанесення на шкіру — 4 клас — малотоксичні і малонебезпечні речовини. Біопрепарат PS 17 — модифікатор глауконітоліту — безпечний, біодеградує до цукру, води і вуглекислого газу.

2. Заходи щодо боротьби з можливими проливами нафтопродуктів (бензину, дизельного пального, моторних олів) на майданчиках автостоянок, АЗС і автошляхах здійснюються шляхом створення за периметром майданчика інженерно-геохімічних бар'єрів з глауконітоліту, модифікованого біо ПАР PS 17 (10 г біо ПАР на 1000 г глауконітоліту). Норми внесення глауконітоліту модифікованого залежать від сумарного вмісту нафтопродуктів і коливаються у межах 2,2-220 кг/м² відповідно за незначного і екстремального (аварійного) забруднення. У відстійники зливових (дошових)

вод додають 100 л/м³ біо ПАР PS 17. За 7-10 діб стічні води можна зливати у каналізаційний колектор, який подає їх на очисні споруди.

3. На території автостоянок та АЗС необхідно обладнати ящик з аварійним запасом екосорбенту і біо ПАР PS 17. У разі виникнення поверхневого забруднення ґрунтів провадити роботи з очищення згідно з вищезазначеними нормами внесення глауконітоліту модифікованого.

4. Вимоги безпеки і охорона довкілля при застосуванні глауконітоліту модифікованого мають провадитись у відповідності з ТУ У 02497915.001-2001 "Глауконітоліт природний і модифікований" та ТУ У 24.51.-32613446-004-2004 "Біопрепарат біо ПАР-PS", на які є позитивні висновки державної санітарно-епідеміологічної експертизи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Артеменко А.М. Сертифікат державної реєстрації небезпечного фактора. В000336. Глауконіт. — К., 2004. — 4 с.
2. Гігієнічна та токсикологічна характеристика екологічного сорбенту глауконітоліту / А.К. Маненко, Н.А. Хоп'як, Л.В. Хабровська [та ін.] // Практична медицина. — 2007. — Т. XIII, № 4. — С. 95-99.
3. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения: автореф. дис. канд. хим. наук / Е.А. Григорьева. — Челябинск, 2004. — 20 с.
4. Гринь Н.В. Токсикологический паспорт биореагента культуры *Pseudomonas sp.* PS-17 / Н.В. Гринь, Н.Н. Говорунова. — МОЗ УССР. Донецкий мединститут им. М. Горького.

— Донецк, 1991. — 7 с.

5. Маненко А.К. Звіт до протоколу № 1 від 2004 р. "Санітарно-гігієнічна оцінка комплексу документів щодо використання в Україні біопрепарату PS 17" / А.К. Маненко, Н.А. Хоп'як. — Львів, 2004. — 6 с. (Висновок держ. сан.-гіг. експертизи № 05.03.02 — 04/42465 від 25.10.2004 р.; протокол експертизи Львівської обласної санітарно-епідеміологічної станції № 38/01 від 25.10.2004 р.)

6. Маненко А.К. Токсиколого-гігієнічний паспорт хімічної речовини, що використовується у господарстві та побуті. "Глауконітоліт (модифікований) + модифікатор — біореагент культури *Pseudomonas species* PS 17" / А.К. Маненко, Н.А. Хоп'як. — Львів. — 6 с. (Висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи № 5.10/44 від 03 січня 2002; протокол експертизи Львівської обласної санітарно-епідеміологічної станції № 01/01 від 29 грудня 2001 р.)

7. Маненко А.К. ТУ У 02497915.001-2001 "Глауконітоліт природний і модифікований" / А.К. Маненко, Н.А. Хоп'як. — Львів, 2001. — 12 с. (Висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи № 5.10/44 від 03.01.2002 р.; протокол експертизи Львівської обласної санітарно-епідеміологічної станції № 01/01 від 29.12.2001 р.)

8. Методы определения нефтепродуктов в почве (фотометрическим методом). — Информационный лист. МВ УССР, протокол № 6 от 25.10.1980 г.

9. Определения концентрации нефти в почве методом инфракрасной спектрофотометрии. — МУ МУК 4.1.19.56-05.

10. Федоришин Ю. Звіт про науково-методичні роботи по створенню моделі інженерно-геохімічного бар'єру на шляху міграції забруднювачів підприємствами НАК "Нафтогаз України" / Ю. Федоришин, Ю. Козуб, М. Наконечний [та ін.]. — Львів, 2000.

11. Шевчук Й.П. ТУ 24.5-32613446-004:2004. Речовина поверхнево-активна — "Поліком" / Й.П. Шевчук, А.К. Маненко, О.В. Карпенко. — Львів, 2004. — 12 с. (Висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи № 05.03.02 — 04/42465 від 25.10.2004 р.; протокол експертизи Львівської обласної санітарно-епідеміологічної станції № 38/01 від 25.10.2004 р.)

Надійшла до редакції 29.03.2010.

