

# 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 ГЛАУКОНІТОЛІТОМ 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 не втрачає своєї актуальності на сьогоднішній день. 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 даного 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 різних автошляхів розроблено на підґрунті таких нормативних документів: "Система технологической документации 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 і 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 р. "Санітарно-гігієнічна оцінка комплексу документів щодо використання в Україні біопрепарату PS виробництва ВАТ "Біолік" [5]; токсикологічного паспорта біореагента культури *Pseudomonas sp. PS 17* [4]. Ефективність дії глауконітоліту разом з біо ПАР PS 17 відносно нафтопродуктів оцінювалася за допомогою ультрафіолетової мікроскопії та за 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.

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 биодegradирует до сахаридов, углекислого газа и воды.

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 specific 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 biodeteriorate till saccharides, carbon dioxide and water.

© Хоп'як Н.А., Омельчук С.Т., Маненко А.К., Матисик С.И., Зуб С.Т. СТАТТЯ, 2012.

**Фізичні властивості глауконітоліту**

Найменування показника	Норма
Зовнішній вигляд	кристалічний порошок
Колір	сіро-зелений
Природна вологість, W, %	12,0
Щільність частинок, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,63
Середня густина при природній вологості, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,9
Статична обмінна ємність, не менше, мг-екв/г	9,71
Масова частка калію в перерахунку на K <sub>2</sub> O, не менше %	1,6
Масова частка магнію в перерахунку на MgO, не менше %	0,35
Масова частка вологи, не більше, %	2,0
Клас крупності, не більше, мм	1,0
Масова частка глауконіту, не менше, %	20,0

Таблиця 1

ти (лідаза, каталаза, уреаз, оксидаза), амінокислоти, рамноза, жирні кислоти, рамноліпіди і альгінат утворюють у культуральній рідині природну композицію — поверхнево-активний біокомплекс (10-12 г/дм<sup>3</sup>). Форма випуску промислового продукту — 10-, 50- і 200-літрові пластмасові канистри. 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 від +15°C до +30°C та 6 місяців за температури від -20°C до +15°C. Біопрепарат у формі культураль-

**Хімічний склад глауконітоліту (%)**

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> 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 2

**Мінеральний склад глауконітоліту (%)**

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

Таблиця 3

Назва речовини за Женевською номенклатурою — глауконітоліт, силікат заліза і магнію — селадоніт, алюмосилікат заліза і магнію — сколіт. Узагальнена хімічна формула: K (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg, Al) OH<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) x nH<sub>2</sub>O. Форма випуску промислового продукту: глауконітоліт упаковують у поліпропіленові або паперові мішки масою 40 ± 0,5 кг з транспортним маркуванням за ГОСТ 14192 і нанесенням маніпуляційного знаку "Боїться вологи".

Для виробництва препарату біо ПАР PS 17 повинна застосовуватися сировина та матеріали у відповідності до технологічного регламенту [2, 3, 6]. Базове живильне середовище (г/л): NaNO<sub>3</sub> — 3; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> — 2; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> — 1,2; MgSO<sub>4</sub> — 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 повинна відповідати вимогам, зазначеним у таблицях 4 і 5.

Клас сполуки — поверхнево-активний комплекс біо ПАР (моно- і дирамноліпіди) — полімер альгінатної природи (поліуронід блокової структури, лінійний співполімер мануронові кислоти з 5-епімер α-гулурунової кислоти). Склад біо

ПАР (біореагента: моно- і дирамноліпіди (ПАР) — 5,0-10,0 г/дм<sup>3</sup>; біополімер альгінат (полісахарид M = 400,000) — 1,5-3,0 г/дм<sup>3</sup>; біомаса — 2-3 г/дм<sup>3</sup>; солі: NaNO<sub>3</sub> — 0,5-1,0 г/дм<sup>3</sup>; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub> CaCl<sub>2</sub>, залишкові кількості пептидів, полісахаридів — 2-3 г/дм<sup>3</sup>; флуоресцентний пігмент — 0,2-0,4 г/дм<sup>3</sup>; фермен-

ної рідини, а також у комплексі з мікроорганізмами-деструкторами забруднень і природним екосорбентом глауконітолітом застосовується для очищення ґрунтів від нафтопродуктів шляхом їх солюбілізації (емульгування). Препарат є екологічно безпечним: у разі надходження до об'єктів навколишнього середовища включається в екологічні ланцюги обміну органічних речовин, тобто є біодеградабельним (кінцеві продукти — цукри, вода, вуглекислий газ).

**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 у складі рамноліпідів вільної рамнози, %, не менше	0,5

Таблиця 4

**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 <sub>3</sub> , KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	Сліди
Жирні кислоти	3-5 г/л
Рамноза	1-2 г/л
Амінокислоти; пептиди	1-3 г/л

Таблиця 5

Заходи щодо боротьби з можливим проливанням нафтопродуктів належить 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 має складатися з 3-х шарів завтовшки 10 см глауконітоліту і дрібнозернистого піску за співвідношення (%) 50:50; 70:30; 80:20 у кожному шарі відповідно); сорбційно-фільтраційного інженерно-геохімічного бар'єру, який накопичує забруднення, не пропускаючи при цьому воду (бар'єр складається з 15-тисантиметрового шару глауконітоліту та піску за співвідношення 80:20%); інженерно-геохімічного бар'єру мембранного типу зі 100% вмістом глауконітоліту, в якому

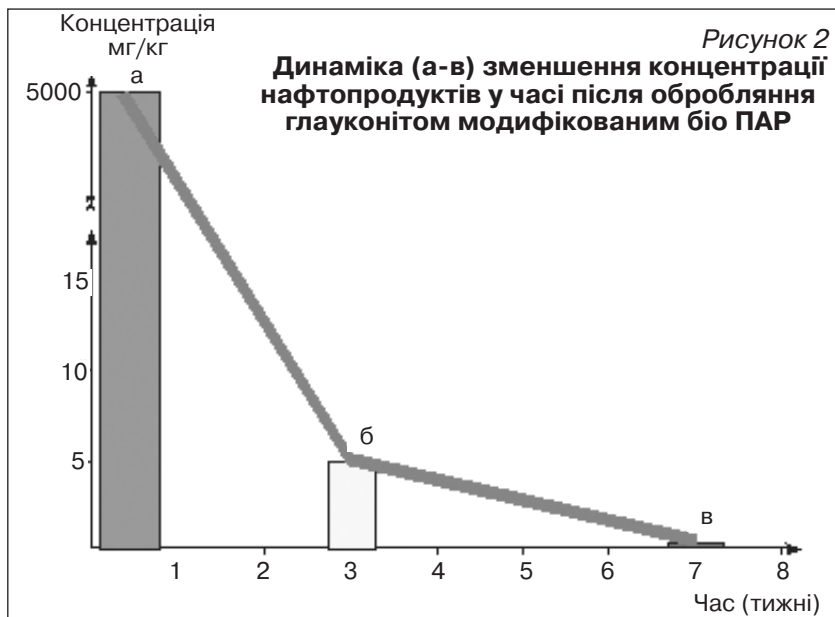
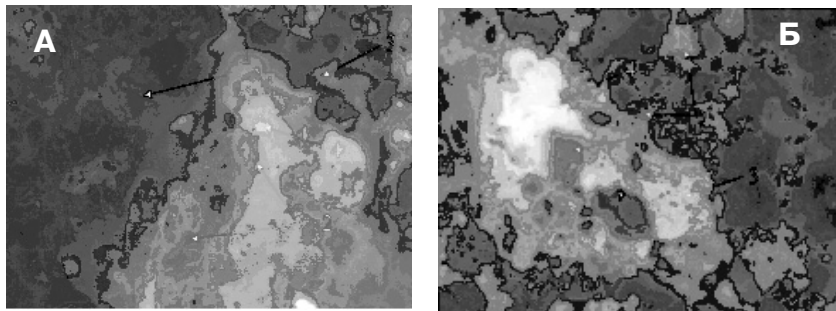
щільність сорбенту  $< 0,8$ , коефіцієнт фільтрації  $< 0,01$  м на добу, товщина шару — 30 см, коефіцієнт пористості (у частках одиниці)  $< 0,8$ . Створення навколо відстійника вод промислової каналізації та емоностей для зберігання зливових вод інженерно-геохімічних бар'єрів колоїдного типу зі 100% вмістом глауконітоліту, в якому щільність сорбенту  $> 1,0$ , коефіцієнт фільтрації  $> 1,0$  м на 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 нафтопро-

дуктами норми внесення модифікованого глауконіту становлять у разі незначного забруднення на рівні ГДК (1 мг/кг нафтопродуктів) — 2,2 кг на  $1 \text{ м}^2$ ; у випадку значних проливів (10 ГДК) — 22 кг на  $1 \text{ м}^2$ ; у разі високого забруднення (100 ГДК) — 220 кг на  $1 \text{ м}^2$ ; під час екстремального забруднення ( $> 100$  ГДК) — понад 220 кг на  $1 \text{ м}^2$ . Після витримки ексорбенту у 12-24 год. його знімають і вивозять на полігон твердих побутових відходів. До відстійників зливових (дошових) вод злітають залишки глауконітоліту з сорбованими нафтопродуктами і додають біо ПАР PS 17 у кількості 100 мл на 1 л стічної води (або  $100 \text{ л/м}^3$  стічних вод). Під час семитижневої витримки відбувається солюбілізація (емульгування) нафтопродуктів, які сорбуються залишками глауконітоліту, а PS 17 біодеградується до цукрів, вуглекислого газу і води. У подальшому за допомогою асенізаційної машини воду і осад глауконітоліту відкачують із відстійника і зливають до каналізаційного колодезя, який подає стічні води на очисні споруди.

Приклад дії сорбенту глауконітоліту разом з біо ПАР PS 17 ілюстровано ультрафіолетовою мікроскопією та графіком (рис. 1 і 2). 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 один, утворюють багатоповерхові пакети. Глауконіт має тришаровий пакет, зв'язок між пакетами здійснюється за рахунок наявності катіону калію. Відстань між пакетами становить 1 нм. Особливістю мікроморфології 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 лише ізоморфного (хімічного), але й фізичного характеру (між структурними шарами і довкола них) та сорбції катіонів великого роз-

**Рисунок 1**  
Ультрафіолетова мікроскопія до (А) і після (Б) затримки, сорбції та нейтралізації нафтопродуктів:  
1 — глауконіт, 2 — нафта, 3 — глауконіт і монтморилоніт, 4 — кварц; колір (А) вказує на місця локалізації нафтового забруднення, колір (Б) — на нейтралізацію нафтового забруднення





міру. Крім високої сорбційної ємності, глауконітоліт спроможний знижувати мутагенний ефект забруднених ґрунтів та води.

Як видно з рис. 1, нафтопродукти у присутності глауконітоліту модифікованого біо ПАР PS 17 дуже швидко солюбілізуються і сорбуються ексорбентом. На графіку (рис. 2) 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 мають відповідати вимогам ТУ У 02497915.001-2001 "Глауконітоліт природний і модифікований" та ТУ У 24.51-32613446-004-2004 "Біопрепарат біо ПАР PS".

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 до шлунка — 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 виливами 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/м<sup>2</sup> відповідно у разі незначного і

екстремального (аварійного) забруднення. До відстійників зливових (дощових) вод додають 100 л/м<sup>3</sup> біо ПАР PS 17. За 7-10 діб стічні води можна зливати до каналізаційного колектора, який подає стічні води на очисні споруди.

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

4. Вимог до безпеки і охорони довкілля під час застосування глауконітоліту модифікованого належить дотримуватися у відповідності до ТУ У 02497915.001-2001 "Глауконітоліт природний і модифікований" та ТУ У 24.51-32613446-004-2004 "Біопрепарат біо ПАР — PS", на які існують 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. 13, № 4. — С. 95-99.
3. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения: автореф. дис. / 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 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.)
6. Маненко А.К. Токсикологічний паспорт хімічної ре-

човини, що використовується у господарстві та побуті. "Глауконітоліт (модифікований) + модифікатор — біореагент культури *Pseudomonas species* PS 17 / А.К. Маненко, Н.А. Хоп'як. — Львів, 2001. — 6 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.)

7. 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). — Инф. письмо. МВ УССР, протокол № 6 от 25.10.1980 г.

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

10. Федоришин Ю. Звіт про науково-методичні роботи зі створення моделі інженерно-геохімічного бар'єру на шляху міграції забруднювачів підприємствами НАК "Нафтогаз України" / Ю. Федоришин, Ю. Козуб, М. Наконечний [та ін.]. — Львів, 2000. — 230 с.

11. 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.