

УДК 614.76:504.43:665.633

**С.С. Гаркавий,
С.Т. Омельчук,
Т.С. Брюзгіна**

ВИВЧЕННЯ ПОВЕДІНКИ МЕТИЛ ТРЕТ- БУТИЛОВОГО ЕФІРУ (МТБЕ) У СИСТЕМІ «ГРУНТ-ГРУНТОВІ ВОДИ» ЯК ЕТАП ВСТАНОВЛЕННЯ ЙОГО ГІГІЄНИЧНОГО НОРМАТИВУ В ГРУНТІ

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця
кафедра гігієни та екології
м. Київ

Ключові слова: метил трет-
бутиловий ефір (МТБЕ), ґрунт,
ґрунтові води, забруднення,
міграція

Key words: methyl tret-butyl ether
(MTBE), soil, ground water,
pollution, migration

Резюме. Аварійні витекання из підземних хранилищ бензина, що містять МТБЕ, в ґрунті представляють серйозну загрозу забруднення підземних і поверхневих джерел водопостачання населення. В Україні на сьогоднішній день відсутні нормативно-методическі документи, які регламентували б вміст МТБЕ в ґрунті, а також питтєвій воді. Попытка визначити максимально допустимий рівень МТБЕ в ґрунті за показником водно-міграційної швидкості в умовах лабораторного експерименту нами була прийнята вперше. Вивчення міграції МТБЕ по профілю ґрунту показало, що при вмісті ефіру в ґрунті на рівні 0,07 мг/кг його концентрація в ґрунтових водах, розташованих нижче 1 метра від поверхні землі, не перевищує 0,03 мг/л, то єсть рекомендовану для питтєвої води.

Summary. Emergency releases of fuel containing MTBE as result of leakages from underground storage tanks cause serious danger of contamination for ground waters. Presently, in Ukraine there are no regulatory documents governing maximum allowable MTBE concentrations in soil and drinking water. In this study the first attempt to determine the maximum allowable concentration of MTBE in soil by analyzing water-migration parameter of hazard in laboratory experiment was made. It has been found that if MTBE concentration in the soil does not exceed 0,07 mg/kg, its concentration in ground waters, located below 1 meter from the surface is expected to be less than 0,03 mg/l.

За останні роки значно зросло антропогенне навантаження на оточуюче природне середовище. Процеси забруднення та деградації природних екосистем, зокрема ґрунту та ґрунтових вод, різноманітними токсичними речовинами як неорганічного, так і органічного походження стають загрозливими для здоров'я та життя людини. Серед органічних забруднювачів ґрунту та ґрунтових вод важливе місце посідають продукти нафтопереробної промисловості, зокрема бензин та його присадки – оксигенатори бензину (ОБ) [3]. До останніх належить метил трет-бутиловий ефір (2-метил-2-метоксипропан, МТБЕ), що є одним із важливих компонентів сучасного бензину, застосування якого активно розпочалося у 1970-х роках замість токсичних сполук свинцю [3]. Останні 15 років МТБЕ використовувався в особливо високих концентраціях (до 15% від об'єму бензину) для зменшення концентрації парникових газів, зокрема оксиду вуглецю, вуглеводнів та інших токсичних забруднювачів повітря. В залежності від номі-

нального складу бензину, додавання до нього МТБЕ дозволяє підвищити октанове число пального від 115-135 (у лабораторних умовах) до 98-120 (у реальних умовах). Крім того, МТБЕ знижує тиск насиченої пари (пружність пари бензину за Рейдом), завдяки чому зменшується її викид в атмосферу під час заправки автомобіля [5].

Разом з тим, МТБЕ є добре розчинною у воді сполукою [12], утворює з нею азеотропні суміші та впливає на її органолептичні властивості - надає воді неприємного запаху та присмаку. Потрапляючи у підземний простір, МТБЕ швидко мігрує по профілю ґрунту до водоносних горизонтів, тому витікання бензину з підземних бензосховищ несе приховану небезпеку забруднення поверхневих та підземних вод, ґрунтів та осаду. Описані випадки виявлення МТБЕ у ґрунтових водах, колодязній воді та поверхневих водах, що поблизу берегових смуг [6, 8, 10]. Сьогодні МТБЕ викликає занепокоєння стосовно впливу на здоров'я людини – дія його великих

концентрацій спричиняє подразнення слизових оболонок ока, носа та горла, головний біль, нудоту, запаморочення та порушення свідомості і може чинити канцерогенну дію [7, 9].

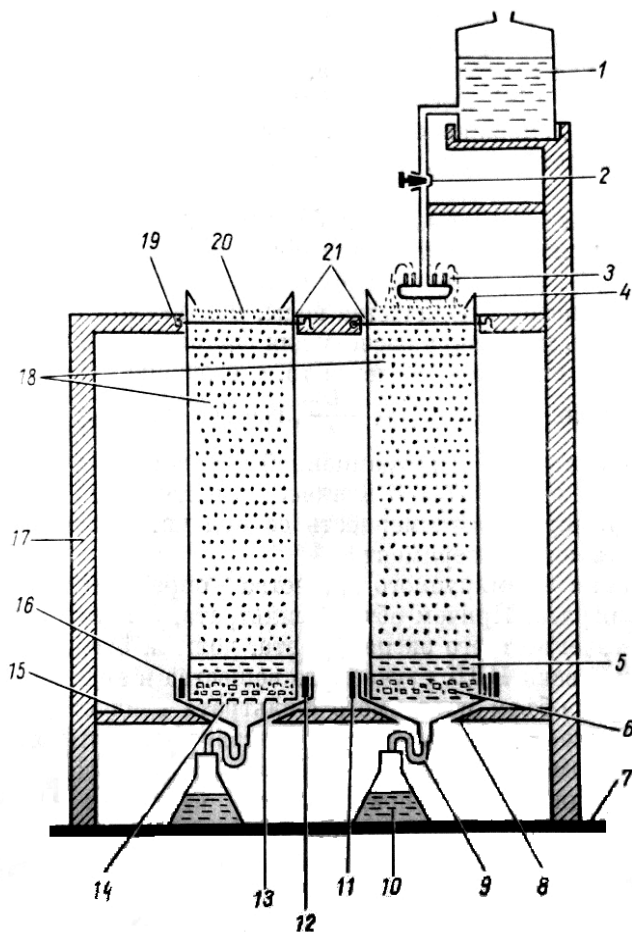
В Україні споживання МТБЕ сягає приблизно 200 тис. тон на рік [1], що чинить загрозу забруднення екзогенною хімічною речовиною (ЕХР) об'єктів довкілля, насамперед джерел водопостачання населення. Оскільки ефір є недостатньо добре вивченою хімічною сполукою, дослідження процесів міграції МТБЕ із ґрунту в суміжні середовища, зокрема в ґрунтові води, є важливим етапом у нормуванні даної речовини в ґрунті.

Метою даної роботи було дослідження процесів міграції МТБЕ із ґрунту в ґрунтові води для

встановлення його міграційно-водного показника шкідливості.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводилось у лабораторному гігієнічному експерименті з використанням модельних фільтраційних установок конструкції Гончарука Є.Г., у яких забезпечувались умови вільної фільтрації рідини та імітувались природні умови потрапляння МТБЕ до ґрунту та його міграції до ґрунтових вод. В експерименті було підготовлено 4 фільтраційні колонки (рис. 1), які наповнили кар'єрним піском. Останній володіє найнижчою сорбційною здатністю, що відповідає модельному ґрунтовому еталону №1 (МГЕ №1) [14].



1. Витратний бак.
2. Дозатор.
3. Розподільчий пристрій.
4. Обмежувач затікання води по стінках.
5. Шар великозернистого піску.
6. Жерстяна лійка.
7. Основа штативу.
8. «Ложе» для основи колонки.
9. Водяний затвор.
10. Приемна колба для збору фільтрату.
11. Пояс затискувача.
12. Шар цементу.
13. Шар гравію.
14. Бронзова сітка.
15. Нижня планка штативу.
16. Лійка Бюхнера.
17. Стояки штативу.
18. Фільтрувальний шар МГЕ №1.
19. Гачки для кріплення верхньої частини колонок.
20. Поверхневий шар, куди вносили МТБЕ.
21. Вирізи в штативах для кріплення колонок.

Рис.1. Фільтраційна колонка

Для постійного зволоження МГЕ шляхом імітації атмосферних опадів над колонками були облаштовані резервуари води із дозатором, яким регулювалась кількість води, що подавалась на установку. Цю кількість розраховували, вихо-

дячи з максимальної середньорічної кількості опадів, що випадає на території України та становить 1000мм або 1 м^3 на 1 м^2 поверхні суші. Оскільки площа зрошеної поверхні колонки становить $0,09\text{ м}^2$, необхідна кількість води стано-

вила $0,09\text{м}^3$, або 90л води на рік. З метою створення екстремальних умов ми припустили, що річні опади випадають за один місяць, тому об'єм води, що подавалась на колонку, склав 90 л/30 днів, або 3 л на добу, а отже, 4,2 мл, або 84 краплі на хвилину. Робочі розчини готувались шляхом розведення чистого (99,9%) МТБЕ (Lab-Scan. Analyticalsciences. Poland) дистильованою водою. Враховуючи наше пілотне дослідження [4], були створені наступні робочі концентрації МТБЕ: 0,015 мг/л; 0,07 мг/л; 0,15 мг/л та 15 мг/л. Розчин МТБЕ вносився до колонки одноразово, імітуючи аварійне витікання ефіру. Отриманий фільтрат досліджувався на вміст МТБЕ методом газової хроматографії у динаміці до моменту зниження ефіру нижче рівня чутливості детектора. Розпочинаючи з другої доби експерименту, кожного дня з колонок методом «конверту» за допомогою буру Некрасова відбирали проби ґрунту на глибині 20 см (орний шар) та 50 см, де також досліджували вміст МТБЕ. Математична обробка результатів дослідження виконувалась на персональному комп'ютері із використанням пакету *Excel* із набором статистичних програм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При нормуванні будь-якої ЕХР у ґрунті пороговою концентрацією цієї речовини за міграційно-водним показником шкідливості слід вважати ту, при якій її концентрація у фільтраті не перевищить ГДК, встановленої для води [11]. В Україні до сьогодні гранично допустимої концентрації (ГДК) МТБЕ у воді не встановлено. В інших країнах рекомендовані величини максимального рівня МТБЕ у воді, придатній для споживання людиною, коливаються від 5 мкг/л (вторинний максимально допустимий рівень забруднення води за органолептичною ознакою шкідливості у Каліфорнії із 1999 року) [2] до 30 мкг/л (максимально дозволена концентрації МТБЕ у питній воді в Данії) [11].

Результати дослідження показали (табл.1, рис. 1), що при концентрації МТБЕ, створеній у ґрунті на рівні менше 0,07 мг/кг, ефір не виявлявся у фільтраті протягом усього періоду дослідження або його концентрація була нижчою за 0,017 мг/л, тобто нижче чутливості методу дослідження використовуваного газового хроматографа.

Таблиця 1

Рівні міграції МТБЕ в ґрунтові води ($M \pm m$, $n=4$), мг/л

Час спостереження, доба	Концентрація МТБЕ, внесеного в ґрунт, мг/кг			
	0,015	0,07	0,15	15
1	Не визначався	-	-	-
2	-	-	$0,0175 \pm 0,0007$	$0,47 \pm 0,0141$
3	-	$0,018 \pm 0,0012$	$0,044 \pm 0,0016$	$0,94 \pm 0,0228$
4	-	$0,02 \pm 0,0013$	$0,0875 \pm 0,0022$	$1,88 \pm 0,0141$
5	-	$0,021 \pm 0,0015$	$0,09 \pm 0,0022$	$2,35 \pm 0,0163$
6	-	$0,0175 \pm 0,0012$	$0,079 \pm 0,0022$	$2,82 \pm 0,0167$
7	-	-	$0,079 \pm 0,0023$	$2,99 \pm 0,0189$
8	-	-	$0,07 \pm 0,0022$	$2,82 \pm 0,0155$
9	-	-	$0,0525 \pm 0,0015$	$2,35 \pm 0,0141$
10	-	-	$0,044 \pm 0,0011$	$1,88 \pm 0,0167$
11	-	-	$0,035 \pm 0,0017$	$0,94 \pm 0,0127$
12	-	-	$0,0306 \pm 0,0007$	$0,78 \pm 0,0141$
13	-	-	$0,0263 \pm 0,0007$	$0,47 \pm 0,0089$
14	-	-	$0,0175 \pm 0,0005$	$0,32 \pm 0,0079$

При цій же величині МТБЕ в ґрунті (0,07 мг/кг) його концентрація у фільтраті, відібраному з колонки (рис. 1), не перевищила $0,021 \pm 0,0015$ мг/л, що нижче рекомендованих рівнів у воді, встановлених в окремих країнах [2, 11].

Разом з тим, при концентраціях МТБЕ в ґрунті, що були вищими за 0,1 мг/кг, ефір визначався у фільтраті колонок протягом усього експерименту.

Оскільки в Україні ГДК для МТБЕ у воді офіційно не встановлено, ми припускаємо, що вона не може перевищувати 0,03 мг/л. У нашому експерименті ми встановили, що при концен-

трації МТБЕ 0,07 мг/кг у ґрунті та розташуванні ґрунтових вод не ближче за 1 м до поверхні концентрація МТБЕ у такій воді не буде перевищувати 0,03 мг/л.

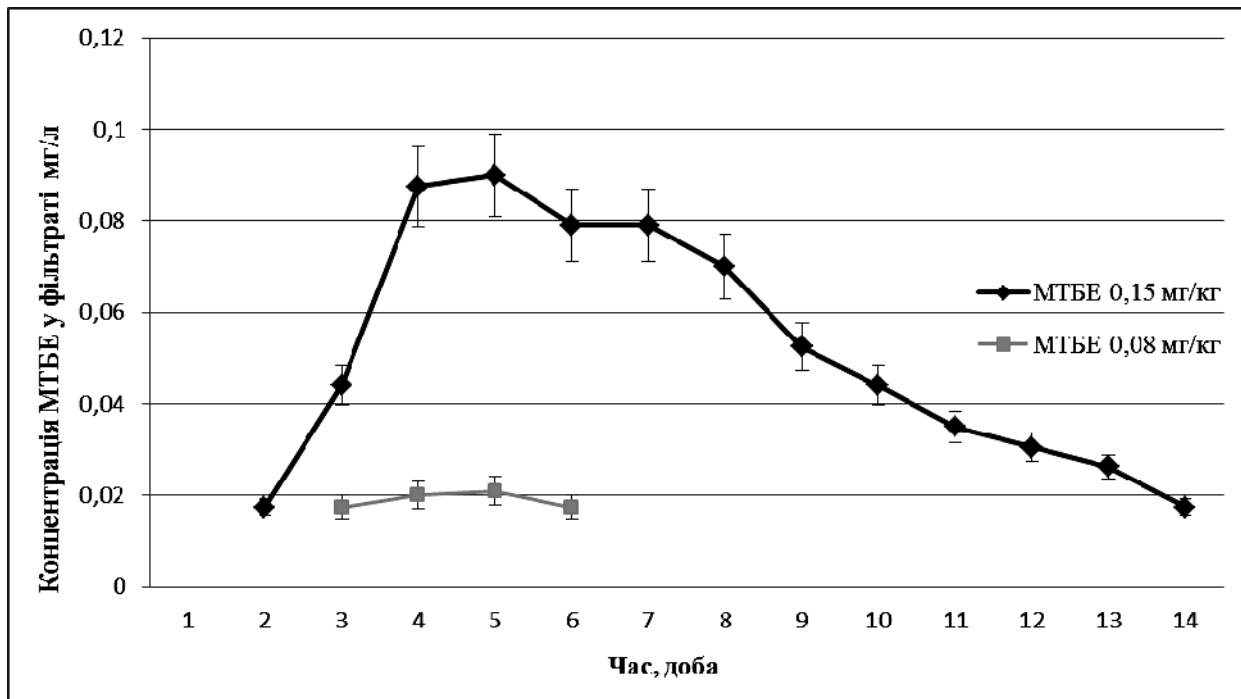


Рис. 2. Рівні міграції МТБЕ із ґрунту в ґрунтові води. Похибки ілюструють стандартне відхилення з 4 повторів

Результати по накопиченню та утриманню МТБЕ в ґрунті на глибині 20 та 50 см надані в таблиці 2. Отримані результати (табл. 2) показали, що МТБЕ має низьку здатність до накопичення в ґрунті, де він зберігається нетривалий час і виявляється в ньому тільки при високих

концентраціях. Це може свідчити про низьку сорбційну здатність дисперсних частинок ґрунту до МТБЕ та високу міграційну швидкість ефіру. Також ми припускаємо, що завдяки своїй високій леткості МТБЕ частково мігрує у повітря, особливо у ґрунтах з високою пористістю.

Таблиця 2

Рівні МТБЕ в ґрунті на глибині 20 та 50 см ($M \pm m$, $n=4$), мг/кг

Час спостереження, доба	Концентрація МТБЕ, внесеного в ґрунт, мг/кг							
	0,015		0,07		0,15		15	
	20см	50см	20см	50см	20см	50см	20см	50см
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	0,02 ± 0,002	0,04 ± 0,004	0,035 ± 0,004	0,053 ± 0,006	4,27 ± 0,42	6,86 ± 0,7
3	-	-	-	0,02 ± 0,002	-	0,02 ± 0,002	0,24 ± 0,024	2,82 ± 0,3
4	-	-	-	-	-	-	0,02 ± 0,002	0,24 ± 0,025
5	-	-	-	-	-	-	-	0,02 ± 0,002
6	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-

ПІДСУМОК

В експериментальному дослідженні по вивченню процесів міграції МТБЕ по профілю ґрунту, що було проведено вперше, нами була встановлена порогова концентрація ефіру в ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості, що є одним з етапів нормування МТБЕ у ґрунті.

За величини вмісту МТБЕ в ґрунті, що не перевищує 0,07 мг/кг, його концентрація у воді ґрунтових вод, розташованих нижче 1 м від поверхні землі, не перевищить 0,03 мг/л, такої, що рекомендована для питної води.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гаркавий С.С. Вплив метил трет-бутилового ефіру на здоров'я людини / С.С. Гаркавий // Укр. наук.-мед. молодіжний журнал. Спец. вип., присвячений Всесвітньому дню здоров'я 2010 року. – К., 2010. – С. 47-48.
2. Гаркавий С.С. Гігієнічна оцінка міграції МТБЕ до ґрунтових вод на прикладі модельної установки / С.С. Гаркавий // Укр. наук.-мед. молодіжний журнал. – К. – 2010. – Спец. вип. № 4. – С. 145-146.
3. Гаркавий С.С. Токсиколого-гігієнічні аспекти використання оксигенаторів бензину на прикладі метил трет-бутилового ефіру / С.С. Гаркавий // Гігієна населених місць. – К., 2010.- Вып. 55. – С. 118-126.
4. Гончарук Е.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве: руководство / Е.И. Гончарук, Г.И. Сидоренко. – М.: Медицина, 1986. – 320с.
5. Alvarez-Cohen MTBE and other oxygenates: environmental sources, analysis, occurrence, and treatment // Environ. Eng. Sci. – 2003. – N 20. – P. 433–447.
6. Bennett G.F. MTBE: effects on soil and groundwater resources / G.F. Bennett // J. Hazard. Material. – 2001. – Vol. 88. – P. 141–144.
7. Concentrations of methyle-tert-butyl ether (MTBE) in inputs and receiving waters of Southern California. Southern California Coastal Water Research Project Authority, 1999–2000 / J.S. Brown, S.M. Bay, D.J. Greenstein, W.R. Ray // Ann. Report. – 2000.
8. Kampbell An.Y. Water quality at five marines in Lake Texoma as related to methyl-tert-butyl ether (MTBE) / An.Y. Kampbell, D.H. and G.W. Sewell // Environ. Pollut. – 2002. – Vol. 118. – P. 331–336.
9. Mehlman M.A. Carcinogenicity of methyl-tertiary butyletheringasoline / M.A. Mehlman // Ann. N. Y. Acad. Sci. – 2002. – Vol. 982. – P. 149–159.
10. Merck The Merck Index: An encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 11th ed. Budavari S, O'Neil MJ, Smith A, Heckelman PE eds. Rahway, New Jersey: Merck & Co., Inc. – 1989.
11. MTBE: Regulations and Drinking Water Monitoring Results // California Department of Public Health, 1999. (<http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/MTBE.aspx>).
12. Scholz B. Methyl tert-butylether / B. Scholz // Elvers B., Hawkins S., Schulz G. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wfthrev. – New York: VCH Publishers, 1990. – P. 543–550.
13. Use and occurrence of fuel oxygenates in Europe / Schmidt T.C., Morgenroth E., Schirmer M. [et al.] // Diaz, A.F., Drogos, D.L. Oxygenates in Gasoline: Environmental Aspects, ACS Symp. Series 799. ACS. – Washington, DC, 2001. – P.58-79.
14. Vagif Mirzoyev, Yevhen Pushchyk // Gasoline and its additives in Europe, Russia and Ukraine, 2010 (<http://www.baltic-course.com/eng/energy/&doc=31450>).

