



УКРАЇНА

(19) UA (11) 20309 (13) U

(51) МПК (2006)

G01N 33/48

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ПЕЛОЇДІВ

1

2

(21) u200608399

(22) 26.07.2006

(24) 15.01.2007

(46) 15.01.2007, Бюл. № 1, 2007 р.

(72) Нікіпелова Олена Михайлівна, Ніколенко Світлана Іванівна

(73) УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ МЕДИЧНОЇ РЕАБІЛІТАЦІЇ ТА КУРОРТОЛОГІЇ

(57) Спосіб оцінки якості пелоїдів шляхом визначення мікробіологічних і фізико-хімічних показників, який **відрізняється** тим, що додатково визначають висіюваність міксобактерій, у торфових і мулових сульфідних пелоїдах - компонентний склад органічних речовин - бітум А, бітум С, гумінові речовини, піломеланові кислоти, вуглеводи, а до того ж у мулових сульфідних пелоїдах додатково визначають кількість гідротроїліту.

Корисна модель відноситься до курортології, і може бути використана для оцінки фізико-хімічних та мікробіологічних властивостей пелоїдів і обґрунтування рекомендацій щодо оцінки їх якісного стану.

При вивченні пелоїдів для встановлення їх якості використовуються фізико-хімічні та мікробіологічні дослідження. Специфічність кожного типу пелоїдів може визначатися конкретним фізико-хімічним складом та мікробним ценозом.

Відомий спосіб [1], відповідно якому оцінка якості родовищ пелоїдів проводиться шляхом визначення у них вмісту солей важких металів (кобальт, нікель, цинк). Автором розроблено та запропоновано уніфіковані методи, які адаптовано для визначення вмісту цих металів у пелоїдах. Суттєвим недоліком даного способу є відсутність критеріїв оцінки фізико-хімічного складу та мікробіологічних властивостей пелоїдів, що не дозволяє отримати повноцінну інформацію щодо якості родовищ пелоїдів.

За прототип прийнято [2] спосіб оцінки якості пелоїдів шляхом визначення фізико-хімічних та мікробіологічних показників, які відображають специфіку родовища пелоїдів, їх санітарно-мікробіологічний стан. Аналітичне визначення усіх цих показників передбачається відповідними схемами аналізів пелоїдів.

У прототипі в якості фізико-хімічних показників використовують :

- показники, які характеризують загальні властивості пелоїду, окислювально-відновлювальний

потенціал (Еh), мВ, теплоємність, кал/г. град (за розрахунком);

- склад пелоїду;

- склад пелоїдного розчину.

У прототипі в якості мікробіологічних показників якості пелоїдів використовують:

- санітарно-мікробіологічні показники;

- мікробіологічні показники (еколого-трофічні групи пелоїдоутворюючої мікрофлори).

Недоліками цього прототипу є неможливість отримання уявлення щодо реального стану пелоїдогенезу, тому що у прототипі відсутні деякі критерії фізико-хімічної, та мікробіологічної оцінки пелоїдів.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалення способу оцінки якості пелоїдів шляхом підвищення точності та інформативності, завдяки додатковому дослідженню фізико-хімічних та мікробіологічних показників та їх величин.

Поставлена задача вирішується таким чином, що у способі оцінки якості пелоїдів шляхом визначення мікробіологічних та фізико-хімічних критеріїв, відповідно корисної моделі додатково визначають висіюваність міксобактерій, у торфових та мулових пелоїдах - компоненти складу органічних речовин - бітуми А і С, гумінових речовин, піломеланових кислот, вуглеводів, до того ж, у мулових сульфідних додатково визначають кількість гідротроїліту.

В якості фізико-хімічних критеріїв мулових сульфідних пелоїдів запропоновано: кількість гідротроїліту та компонентний склад органічних речо-

(13) U

(11) 20309

(19) UA

вин (бітум А, бітум С, гумінові речовини, гіматомеланові кислоти, вуглеводи), у торфових пелоїдів - компонентний склад органічних речовин (бітум А, бітум С, гумінові речовини, гіматомеланові кислоти, вуглеводи).

Серед речовин колоїдної природи звичайно виділяють гідросульфід заліза - гідротроїліт  $\text{Fe}(\text{HS})_2$  - один із основних компонентів мулових сульфідних пелоїдів, який утворюється із сірководню і заліза в результаті складних біохімічних і фізико-хімічних процесів. При вмісті його 0,1 - 0,2% пелоїд зафарбовується у чорний колір, менша кількість надає пелоїду сірі відтінки.

У пелоїдах постійно відбуваються процеси окислення та відновлення органічних речовин, які залежать від температури, масової частки вологи, притоку кисню, життєдіяльності бактерій, реакції середовища, складу солей в пелоїдному розчині, складу пелоїдних колоїдів.

Сума органічних речовин, яка добувається із пелоїду органічними розчинниками і представляє собою по хімічній структурі рідкі, а іноді і тверді вуглеводні, органічні кислоти, їх ангідриди, а також ефіри та альдегіди, представлена в пробах пелоїдів вільним бітумом А.

Зв'язаний бітум С - це сума органічних речовин, які добуваються із пелоїдів після порушення зв'язків з мінеральною частиною осаду 10 % розчином  $\text{HCl}$ .

Гумінові речовини - це гетерогенні високомолекулярні сполуки, які різняться між собою за даними елементного складу, вмісту функціональних груп, термодинамічними і біологічними характеристиками. Так як для фізіологічної дії ефективні дуже малі концентрації гумінових кислот, спільність їх структури, яка об'єднує ці речовини різного походження в одну групу, має більший вплив, ніж відмінності в них, які визначаються початковим матеріалом. З геохімічної точки зору гумінові речовини грають важливу роль в переносі і наступній концентрації різних металів. Гумінові речовини, як відомо, характеризуються біологічною активністю, високою сорбційною здібністю, бактеріологічною

та біостимулюючою активністю.

Гіматомеланові кислоти представляють собою спирторозчинну фракцію гумінових кислот. Розчинні в кисеньвмісних розчинниках аморфні кислоти виникають за допомогою синтезу на шляху утворення із відмерлих рослинних залишків більш складних високомолекулярних кислот, їх утворення можливе шляхом окислювально-гідролітичної деструкції гумусових кислот відкладень під дією кисню та вологи.

Одною із важливіших складових пелоїдів є вуглеводи. Вуглеводи представляють собою полігидроксильні сполуки, багато з них містять у своєму складі альдегідну або кетонну групи. Вони відносяться до речовин, які найбільш інтенсивно витрачаються мікроорганізмами в товщі пелоїдного поклада. Вуглеводи малостійкі сполуки, їх концентрація в пелоїдах залежить від умов, в яких протікає процес їх біологічного розкладу, зокрема, від можливості надходження кисню.

Вуглеводний комплекс органічної речовини пелоїдів грає немаловажну роль в цілому ряді біологічних і біохімічних процесів, які протікають в водоймищах, справляючи істотний вплив на їх хімічний та біохімічний вигляд.

Присутність мікроорганізмів - обов'язкова умова пелоїдогенезу. Пелоїди можуть бути високоякісним бальнеологічним засобом тільки при наявності у них широкого кола еколого-трофічних груп мікроорганізмів, які сприяють їх структурванню, збагачують біологічно активними продуктами метаболізму та підтримують визначені кислотні та окислювальні - відновлюючі умови.

Схему визначення еколого - трофічних груп мікроорганізмів, які здійснюють пелоїдогенез, треба доповнити визначенням мікобактерій. Дотепер відомо [3], що рівень забруднення вод сільськогосподарськими відходами відповідає кількісному представництву в них мікобактерій, що дозволяє вважати мікобактерії гарним екологічним індикатором. У таблиці 1 зазначено критерії екологічної оцінки вод на підставі визначення мікобактерій

Таблиця 1

Ступень забруднення води	Мікобактерії, КУО в 1 см <sup>3</sup>
Підземні води:	
чиста вода	0
слабкозабруднена вода	1-5
середньозабруднена вода	6-9
сильнозабруднена вода	>10
Поверхневі води:	
чиста вода	0-10
слабкозабруднена вода	10-30
середньозабруднена вода	30-60
сильнозабруднена вода	>60

Проведені останнім часом дослідження пелоїдів України показали, що в них часто зустрічаються мікобактерії, що відносяться до групи хемоорганогетеротрофних ковзних бактерій. Ковзні бактерії являють собою гетерогенну групу мікроорганізмів. Зустрічаються вони в ґрунті (у гниючому рослинному матеріалі, гної), морській і прісній

воді, включаючи і стічні води. Відомі ковзні бактерії, що живуть на поверхні тіла підробіотів, у порожнині рота і кишковому тракті тварин і людей. Деякі з них патогенні. Частина ковзних бактерій лізує клітини інших мікроорганізмів. Володіючи, нерідко, активним комплексом позаклітинних гідролітичних ферментів, вони можуть відігравати

значну роль у процесах мінералізації різних складних органічних речовин у природі. Міксобактерії відіграють велику роль у природних процесах самоочищення. Ковзні бактерії заслуговують більш серйозної і пильної уваги, тому що є перспективними об'єктами дослідження для біотехнологій як продуценти нових антибіотиків, ферментів і індикаторних організмів при екологічному моніторингу родовищ пелоїдів.

Природна присутність міксобактерій у природних водах складає до  $5 \text{ КУО/см}^3$ . У забруднених водах зміст їх збільшується до  $10^3 \text{ КУО/дм}^3$ , максимум чисельності спостерігається в осінні місяці. Серед водних міксобактерій переважають представники родів: *Mucosoccus*, *Polyangium*, *Cystobacter*.

Керуючись цими критеріями при дослідженні пелоїдів Приазовських лиманів (Запорізька область) було встановлено, що 95% проб містили міксобактерії. Міксобактерії були виділені також з пелоїдів Куяльницького лиману (Одеська область), де були ділянки, що містять у  $1 \text{ см}^3$  осаду до  $6 \cdot 10^1 \text{ КУО}$ . Виявлення нами міксобактерій у пелоїдах є надійною підставою для визначення грязьових

родовищ як екологічно прийнятих біотошв, у яких вони здатні виживати. У сучасній екологічній ситуації назріла необхідність використовувати на практиці висюваність міксобактерій, як показник забруднення пелоїдів відходами сільськогосподарського виробництва [4].

Приклад конкретного виконання

Для оцінки якості пелоїдів використані: мулові сульфідні пелоїди Куяльницького лиману (Одеська область) і озера Чокрак (АР Крим) та торфові пелоїди Войтовецького родовища (Вінницька область) і родовища Семіренки (Полтавська область). При визначенні фізико-хімічних характеристик пелоїдів використовувались методики, регламентовані Паспортом Українського Державного Центру стандартизації та контролю якості природних і преформованих засобів, який акредитовано на технічну компетентність та незалежність в системі НААУ (Атестат акредитації № 2Н386 від 14.06.06 р.).

У таблиці 2 наведено аналіз мулових пелоїдів Куяльницького лиману та оз. Чокрак за методом Щукарьова.

Таблиця 2

Компоненти пелоїдів, %	Куяльницький лиман	оз. Чокрак
Рідка фаза	52,93	52,26
Грязьовий розчин, у т.ч. вода	46,29	44,69
Розчинені солі	6,64	7,57
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	2,17	2,29
$\text{Ca}^{2+}$	0,09	0,04
$\text{Mg}^{2+}$	0,20	0,41
$\text{SO}_4^{2-}$	0,25	0,24
$\text{Cl}^-$	3,87	4,55
$\text{CO}_3^{2-}$	-	-
$\text{HCO}_3^-$	0,06	0,04
Тверда фаза		
I Кристалічна частина	37,58	33,34
1 Кальцієво-магнізійний скелет,	10,28	13,78
у т.ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	0,40
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		
$\text{CaCO}_3$		
$\text{MgCO}_3$		
2 Глинистий остів (сілікатні частки $\varnothing > 0,001 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ )	27,30	19,56
Компоненти грязі, %	Куяльницький лиман	оз. Чокрак
II Гідрофільний колоїдний комплекс	9,49	14,40
1. сілікатні частки $\varnothing < 0,001 \cdot 10^{-3} \text{ м}$	2,50	4,54
2. речовини, розчинні у 10% НС1, у т. ч.:	4,83	6,98
$\text{SiO}_2$	0,25	0,18
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,33	5,87
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,64	0,85
$\text{FeO}$	0,61	0,09
$\text{MnO}$	-	-
$\text{P}_2\text{O}_5$	-	-
3. Гідротроїлліт	0,09	0,05
4. Органічні речовини, у т.ч. Сорб.	1,77	2,53
5. Поглинені іони	0,10	0,10

У таблиці 3 наведено компонентний склад органічних речовин мулових відкладень, %.

У таблиці 4 наведено вміст органічних речовин в торфових пелоїдних системах, в розрахунку на повітряно-сухий торф, %.

Таблиця 4

Точка відбору	Загальний вміст органічних речовин	Бітуми			Гумінові речовини		Вуглеводи · 10 <sup>-3</sup>
		Загальний вміст	Вільний бітум А	Вільний бітум С	Загальний вміст	Гіматомеланові кислоти	
1а Семіре-ньки	17,20	4,77	2,08	2,69	22,97	4,71	2,99
1б Семіре-ньки	13,82	3,41	1,61	1,80	15,67	3,59	3,50
Войтовецьке	7,30	1,80	0,51	1,29	11,14	2,86	3,20

Таблиця 3

Назва родо- вища	Загальний вміст ор- ганічних речовини	Загальний вміст біту- мів		У тому числі				Гумінові речовини		У тому чи- слі гімато- меланові кислоти		Вуглеводи · 10 <sup>-3</sup>	
				Вільний бітум А		Зв'язаний бітум С							
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Куяльницький лиман	1,97	0,33	26,83	0,26	21,14	0,07	5,69	0,45	36,59	0,16	13,00	2,99	0,24
оз. Чокрак	2,73	0,48	32,43	0,28	18,92	0,20	13,51	0,95	64,19	0,22	14,86	3,50	0,24

Примітка: 1. Вміст досліджених компонентів органічних речовин у перерахунку на повітряно-сухий пелюїд;

2. Відсотковий вміст досліджених компонентів до сумарного вмісту органічних речовин.

Кількісне представництво виявлених екологічних груп мікроорганізмів було індивідуальним для кожної проби пелюїдів, що зв'язано з гідрогеологічними, гідробіологічними та фізико-хімічними особливостями місць їх відбору. Міксобактерії не було висіяно.

При порівнянні висівності міксобактерій з торфових пелюїдів Войтовецького родовища, встановлено їх відсутність у 2005 році і присутність у кількості  $4,0 \cdot 10^1$  КУО на грам торфу.

Таким чином, даний спосіб дозволить значно підвищити точність та інформативність якісної оцінки пелюїдів, завдяки дослідженню фізико-хімічних та мікробіологічних показників.

#### Література

1. Никіпелова Е.М. Антропогенное воздействие тяжелых металлов на грязевые месторожде-

ния и их методы определения. Методические указания. -М.-1987.-23с.

2. Михеева Л.С., Требухов Я.А. Методические указания по применению критериев подсчета запасов месторождений и оценки прогнозных ресурсов лечебных грязей.- М.: 1988. - 34 с. - В надзаг.: МЗ СССР, Гидрогеологическое управление «ГЕОМИНВОД».- Прототип.

3. Lecianova L. Myxobakterie ve vodach // Prace a studie (Praha, CSSR). - 1987. -170.-S. 1-128.

4. Николенко С. И., Иваница В. А. Использование миксобактерий в качестве индикаторов сельскохозяйственного загрязнения природных курортных ресурсов // Медицинская реабилитация, курортология, физиотерапия. - 1995, №1. - С.53-58.