

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ Кушовська А.Д.  
«\_\_» \_\_\_\_\_ червня 2021 р.

## **ДИПЛОМНА РОБОТА**

**(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних  
енергоресурсів»

Тема: **«Порівняльна оцінка токсичності традиційних та  
альтернативних автомобільних моторних палив»**

Виконавець: Сіфоров Андрій Олександрович, група 407 АП \_\_\_\_\_

Керівник: к.т.н., проф. Матвеева Олена Львівна \_\_\_\_\_

Нормоконтролер: Максимюк М.Р. \_\_\_\_\_

Київ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ А. Кустовська

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 р.

## **ЗАВДАННЯ**

### **на виконання кваліфікаційної роботи**

Сіфорова Андрія Олександровича

1. Тема роботи: «Порівняльна оцінка токсичності традиційних та альтернативних автомобільних моторних палив», затверджена наказом ректора від 01.04.2021 №530/ст.

2. Термін виконання роботи: з 24 травня 2021 р. по 20 червня 2021 р.

3. Вихідні дані до роботи:

- Тварини біотестери;
- Пальне А-95-Євро5-Е5;
- Пальне А-95 Е-50;
- Пальне ДП<sub>біо</sub>;
- ґрунт.

4. Зміст пояснювальної записки: вступ; токсичний вплив палив з традиційної та альтернативної сировини; аналіз існуючих методів і засобів дослідження токсичності палив; порівняльна оцінка токсичності палив з застосуванням черв'яків виду *Eisenia Foetida*; висновки.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу.

## 6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Пошук та оформлення літературного огляду.	24.05.2021 – 27.05.2021	
2.	Розробка методики проведення експериментальних досліджень.	28.05.2021 – 30.05.2021	
3.	Проведення експерименту.	31.05.2021 – 06.06.2021	
4.	Обробка та узагальнення результатів експерименту та оформлення експериментальної частини і висновків.	07.06.2021 – 10.06.2021	
5.	Остаточне редагування дипломної роботи. Розробка та оформлення презентації.	11.06.2021 – 13.06.2021	
6.	Оформлення пояснювальної записки і підготовка до захисту.	14.06.2021 – 16.06.2021	
7.	Захист дипломної роботи	17.06.2021	

Дата видачі завдання: «24» травня 2021р.

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_ к.т.н., проф. Матвєєва О. Л.

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_ Сіфоров А.О.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Порівняльна оцінка токсичності традиційних та альтернативних автомобільних моторних палив»: 55 с., 5 рис., 2 таблиць, 42 бібліографічних посилання, 4 додатки.

Об'єкт дослідження – токсична дія традиційних та альтернативних палив на навколишнє середовище.

Предмет дослідження – тест-об'єкти *Eisenia Foetida*, пальне А-95-Євро5-Е5, А-95 Е-50, ДП<sub>біо</sub>.

Метою дипломної роботи є порівняльна оцінка токсичної дії палив з традиційної та альтернативної сировини на тест-об'єкти.

Для виконання цієї дипломної роботи ставилися такі завдання:

- аналіз забруднення довкілля внаслідок потрапляння до нього палива;
- аналіз та причини токсичної дії палив;
- аналіз існуючих методів і засобів дослідження токсичної дії палив;
- експериментальні дослідження токсичного впливу палив марок А-95-Євро5-Е5, А-95 Е-50 та ДП<sub>біо</sub> за допомогою тест-об'єктів – черв'яків виду *Eisenia Foetida*;
- обговорення результатів експерименту.

У дипломній роботі проведено аналіз забруднення довкілля внаслідок використання різних видів палив та наслідки їх токсичного впливу на живі організми.

Досліджено зв'язок між складом палива та рівнем його токсичності.

Проведено експериментальні дослідження щодо визначення токсичного впливу палив з традиційної та альтернативної сировини на тварин за допомогою методу біотестування.

ТОКСИЧНІСТЬ, НАФТОПРОДУКТИ, БІОДИЗЕЛЬ, БІОТЕСТУВАННЯ, БІОІНДИКАЦІЯ, ЗАБРУДНЕННЯ, БІОТЕСТИ, ЕКСПЕРИМЕНТ, НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ, ГРАНИЧНА ДОПУСТИМА КОНЦЕНТРАЦІЯ.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ТОКСИЧНИЙ ВПЛИВ ПАЛИВ З ТРАДИЦІЙНОЇ ТА АЛЬТЕРНАТИВНОЇ СИРОВИНИ.....	10
1.1. Забруднення навколишнього середовища внаслідок використання різних видів палив.....	10
1.1.1. Забруднення гідросфери нафтопродуктами.....	11
1.1.2. Забруднення геологічного середовища нафтопродуктами.....	14
1.1.3. Забруднення атмосфери нафтопродуктами.....	15
1.2. Вплив забруднення нафтою та нафтопродуктами на живі організми...	16
1.2.1 Вплив нафтопродуктів на здоров'я людини.....	18
1.3. Залежність рівня токсичності палив від їх складу.....	19
1.4. Висновки до розділу.....	20
РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ ПАЛИВ.....	22
2.1. Екологічне оцінювання та біотестування.....	22
2.2. Аналіз небезпечного рівня забруднення навколишнього середовища нафтою і нафтопродуктами.....	25
2.3. Характеристика червів як тест-об'єктів.....	28
2.4. Методи біотестування та біоіндикації нафтозабруднених ґрунтів.....	29
2.5. Висновки до розділу.....	30
РОЗДІЛ 3. ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ТОКСИЧНОСТІ ПАЛИВ З ЗАСТОСУВАННЯМ ЧЕРВІВ ВИДУ <i>EISENIA FOETIDA</i> .....	32
3.1. Матеріали та методика проведення досліджень.....	32
3.2. Вживання (смертність) <i>Eisenia Foetida</i> .....	34
3.3. Визначення $DL_{50}$ для палив.....	36
3.4. Зміна середньої маси <i>Eisenia Foetida</i> .....	37

3.4.1. Зміна середньої маси <i>Eisenia foetida</i> при взаємодії з паливозабрудненим ґрунтом (C=1000 мг/кг).....	38
3.4.2. Зміна середньої маси <i>Eisenia foetida</i> при взаємодії з паливозабрудненим ґрунтом (C=2000 мг/кг).....	39
3.4.3. Зміна середньої маси <i>Eisenia foetida</i> при взаємодії з паливозабрудненим ґрунтом (C=3000 мг/кг).....	41
3.5. Обговорення результатів експерименту.....	42
3.6. Висновки до розділу.....	43
ВИСНОВКИ.....	45
СПИСОК	БІБЛІОГРАФІЧНИХ
ПОСИЛАНЬ.....	47
Додаток А.....	52
Додаток Б.....	53
Додаток В.....	54
Додаток Д.....	55

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Одним з найбільш масштабних і небезпечних видів впливу людства на навколишнє середовище є його забруднення нафтою й нафтопродуктами. Оборонний комплекс, промисловість, транспорт – практично всі складові економічної інфраструктури зустрічаються з проблемою забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами в процесі виробництва та при аварійних ситуаціях.

Сучасні масштаби росту економіки і, пов'язане з цим збільшення рівня забруднення навколишнього середовища, становлять загрозу екологічній рівновазі та здоров'ю націй. Внаслідок цього виникає потреба в пошуку нових способів боротьби із забрудненням навколишнього середовища.

**Метою** дипломної роботи є порівняльна оцінка токсичної дії палив з традиційної та альтернативної сировини на тест-об'єкти.

Для досягнення мети були поставлені такі **завдання**:

- виявити підходящі тест-об'єкти, що є чутливими до забруднення середовища паливами. Встановити взаємозв'язок між вмістом палива в приготованому середовищі та зміною маси та смертність тест-об'єктів;
- встановити тварину-індикатор паливного забруднення, яка реагує на низький вміст палив у ґрунті, на рівні орієнтовно допустимої концентрації;
- розробити метод біотестування та біоіндикації токсичності паливозабрудненого середовища;
- здійснити апробацію розробленого способу біотестування в системі екологічного моніторингу паливозабруднених ґрунтів;
- дослідити залежність рівня смертності тест-об'єктів та динаміку зміни їх маси від концентрації забрудника в ґрунті;
- дослідити залежність отриманих даних від складу випробуваних палив;

**Об'єкт дослідження** – токсична дія традиційних та альтернативних палив на навколишнє середовище.

**Предмет дослідження** – тест-об’єкти *Eisenia Foetida*, паливне А-95-Євро5-Е5, А-95 Е-50, ДП<sub>bio</sub>.

**Методи дослідження.** У процесі виконання роботи використовували наступні методи: 1) польові – для встановлення шкідливого впливу палив та для підтвердження біоіндикаторних ознак вибраних тест-об’єктів; 2) лабораторні – визначення біометричних показників тест-об’єктів, та встановлення динаміки їх зміни; 3) методи математично-статистичної обробки результатів досліджень з використанням Microsoft Excel.

**Наукова новизна отриманих результатів.**

– встановлено, що червоні каліфорнійські черви (*Eisenia foetida*) є чутливими тест-об’єктами до паливного забруднення і придатні для біотестування нафтозабруднених ґрунтів;

– встановлено стійкість червоних каліфорнійських червів (*Eisenia foetida*) до забруднення ґрунту паливами з альтернативної сировини.

**Удосконалено** методичні підходи щодо оцінки токсичного впливу палив на довкілля.

**Подальшого розвитку** набули методи біотестування та біоіндикації токсичного впливу палив.

**Практична значущість.** Розроблений спосіб біотестування та біоіндикації паливозабруднених ґрунтів з використанням червів *Eisenia foetida* може застосовуватись для визначення рівня токсичності палив, а також в екологічному моніторингу нафтозабруднених територій.

Доведено взаємозв’язок між складом палива та рівнем його токсичності. Виконано порівняльний аналіз впливу компонентів палив на рівень їх токсичності.

**Особистий внесок.** Робота є особистою науковою працею автора. Мету та завдання дослідження визначено при безпосередній участі автора. Автором самостійно зібрано, систематизовано і проведено аналіз наявних літературних даних за темою роботи, виконано експериментальні



дослідження. Планування експериментів та обговорення всіх результатів проведено спільно з науковим керівником, к.х.н. Матвеєвою О. Л.

**Апробація отриманих результатів.** Основні положення було висвітлено у доповіді на XV Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів „Екологічна безпека держави” (2021).

**Результати роботи викладені в:**

– Екологічна безпека держави: тези доповідей XV Всеукраїнської науковопрактичної конференції молодих учених і студентів, м. Київ, 22 квітня 2021 р., Національний авіаційний університет. – К. : НАУ, 2021. – 108 с.

# РОЗДІЛ 1

## ТОКСИЧНИЙ ВПЛИВ ПАЛИВ З ТРАДИЦІЙНОЇ ТА АЛЬТЕРНАТИВНОЇ СИРОВИНИ

Забрудненню навколишнього середовища в розвинених країнах світу приділяється особлива увага як з боку громадськості, так і з боку державних органів, зокрема вивчається вплив на стан довкілля станцій виробництва електроенергії. Все більше країн виділяють своїм громадянам дотації для придбання електромобілів, переведення своїх будинків електрозабезпечення від сонячних батарей, відмови від подальшої експлуатації та будівництва теплових електростанцій.

Спалювання твердих та рідких палив супроводжується викидами в атмосферу сірчистого, вуглекислого і чадного газів, а також оксидів нітрогену, пилу, сажі та інших небезпечних для довкілля речовин. Розливи нафти і нафтопродуктів, що трапляються при їх видобуванні і транспортуванні, здатні знищити все живе на величезних територіях (акваторіях).

### **1.1. Забруднення навколишнього середовища внаслідок використання різних видів палив**

До основних джерел забруднення навколишнього середовища належать нафта та продукти її переробки. Нафтопродукти, різноманітні за своїм складом, у випадку потрапляння до повітря чи ґрунту, забруднюють атмосферу, поверхневі та ґрунтові води, руйнують їх санітарно-гігієнічний стан [1]. Забруднення ґрунту нафтою і нафтопродуктами призводить до суттєвих фізико-хімічних змін ґрунту, що полягають у зміні мікроелементного складу ґрунту та його водно-повітряного режиму. Надлишок органічних речовин, що містять вуглеводні, і які потрапляють з нафтою і продуктами її переробки до ґрунту, призводять до порушення

нормальної взаємодії вуглеводню з азотом, а також призводять до зниження вмісту в ґрунті кисню, азоту та фосфору. Як наслідок погіршення агрохімічних властивостей ґрунту з'являється затримка в зростанні зернових, бобових культур тощо.

Шкідливий вплив палив на довкілля в проявляється в трьох основних напрямках: негативному впливі на людей, що контактують безпосередньо з паливом; забрудненні повітря шкідливими речовинами, що містяться у відпрацьованих газах; пожежній небезпеці палива.

Пожежна загроза палива характеризується тиском насичених парів над поверхнею палива, а також температурами їх спалаху і самозаймання. За еталон береться температура спалаху палива в закритому тиглі.

Джерелами викидів токсичних речовин є відпрацьовані гази автомобільних двигунів, пари з системи живлення, витіки палива і мастил в процесі роботи та обслуговування автомобілів, а також продукти зносу фрикційних накладок зчеплення, накладок гальмівних колодок, шин. Потрапляючи в повітря, воду та ґрунт токсичні речовини, що були викинуті автомобільним транспортом, негативно впливають на загальний стан біосфери в цілому.

#### 1.1.1. Забруднення гідросфери нафтопродуктами

Нафта і продукти її переробки є найбільш розповсюдженими забруднюючими речовинами у Світовому океані. За даними міжнародної організації Міжурядової морської консультативної організації (ІМСО), загальна кількість нафтопродуктів, що щорічно потрапляють у води Світового океану становить близько 10 млн. т. Найбільше втрат нафти та нафтопродуктів пов'язано із переміщенням її із місць видобування та переробки. Аварійні ситуації під час транспортування, злив танкерами за борт промивних та баластових вод – все це спричиняє постійну наявність забруднених участків на трасах морських шляхів. Велика кількість нафти

надходить до моря по річкам, із побутовими та дощовими стоками. Об'єм забруднення із цього джерела становить близько 2,0 млн. т./рік. Із стоками промисловості щороку надходить 0,5 млн. т. нафти. Потрапляючи до морського середовища нафта спочатку розтікається по поверхні води у вигляді плівки, утворюючи шари різної товщини. По кольору плівки можна визначити її товщину (табл. 1.1):

Таблиця 1.1

Визначення об'єму нафти за кольором та товщиною

Зовнішній вигляд	Товщина, мкм	Об'єм нафти, л/км <sup>2</sup>
Ледве помітна	0,038	44
Сріблястий відблиск	0,76	88
Сліди забарвлення	0,152	176
Барвисті розводи	0,303	352
Блідо забарвлені	1,016	1170
Темно забарвлені	2,032	2310

Нафтова плівка заломлює промені, змінюючи склад спектру та інтенсивність проникнення у воду світла. Тонкі плівки сирової нафти здатні пропускати від 11-10% (280 нм) до 60-70% (400 нм) світла. Нафтова плівка, що має товщину 30-40 мкм повністю поглинає інфрачервоне випромінювання. При змішуванні із водою, нафта утворює емульсії двох типів : пряму «нафту у воді» і зворотною – «вода у нафті». Прямі емульсії, що складаються з краплин нафти діаметром до 0,5 мкм є менш стійкими і характерні для нафт, що містять в своєму складі поверхнево активні речовини. Нафта, з якої вилученні летючі фракції утворює в'язкі обернені емульсії, які можуть залишатися на поверхні води, переноситися течією, викидатися на берег і осідати на дно.

Значна кількість нафтопродуктів потрапляє в поверхневі води (річки і водосховища) з недостатньо очищеними промисловими стічними водами та з розосередженим стоком. За даними Міністерства екології та природних

ресурсів України до поверхневих водних об'єктів у 2011 році разом із стічними водами було скинуто 403,4 т. нафтопродуктів [2].

Здатність водних об'єктів до самоочищення часто є недостатньою для повернення якості природних вод в стан, що відповідає нормативам, тому виникає потреба в розробці методів зниження вмісту нафтопродуктів безпосередньо у водних об'єктах.

Джерела надходження вуглеводнів у водні об'єкти можна розділити на [1]:

1) антропогенні (результат господарської діяльності):

- первинні (надходять з недостатньо очищеними стічними водами, з дифузним стоком, в результаті аварій);
- вторинні (надходять з атмосферними опадами, з донних відкладень);

2) природні (природний вміст вуглеводнів у воді).

Значні об'єми нафтопродуктів надходять до поверхневих водних об'єктів із стічними водами що викидаються підприємствами нафтовидобувної, нафтопереробної, хімічної, металургійної і інших галузей промисловості. Особливістю промислових викидів є їх місцевий характер, що іноді приводить до утворення високих концентрацій нафти і продуктів її переробки на обмежених ділянках акваторії [3].

Також до джерел забруднення відносяться системи опалення, що працюють на нафті, установи обслуговування автомобілів (стоянки, автозаправні станції, станції техобслуговування), незаконні звалища промислових відходів, забруднених нафтопродуктами (піску, шламів, дрантя), гаражі та ангари, сховища нафтопродуктів.

Вагомий внесок в надходження нафти і нафтопродуктів у водні об'єкти вносять дощові і талі води, що постачаються з територій населених пунктів.

Проте окрім організованого і розосередженого стоку, важливою частиною джерел надходження забруднення водних об'єктів на сьогодні є промислові і транспортні аварії.

Виникнення аварійних ситуацій і ситуацій надзвичайного характеру, що пов'язані із забрудненням довкілля, на потенційно небезпечних об'єктах можуть бути спричинені як небезпечними природними явищами (геологічними, метеорологічними та гідрологічними), так і причинами техногенного характеру (порушення технології і правил експлуатації об'єктів, помилки в проектуванні та будівництві та інше).

### 1.1.2. Забруднення геологічного середовища нафтопродуктами

Забруднення геологічного середовища нафтою і нафтопродуктами є глобальною екологічною проблемою, і особливу небезпеку воно становить для підземних вод зони активного водообміну, частка яких у забезпеченні питного водопостачання складає близько 30%. Нафтопродукти – широко розповсюджені забруднювачі, для яких гранично допустимі концентрації (ГДК) на 1-2 порядки нижче від їх розчинності. У зв'язку з цим потрапляння нафтопродуктів у водоносні шари робить непридатними для вживання великі об'єми ґрунтових вод.

Основними формами потрапляння нафтопродуктів у геологічне середовище є:

- в рідкому стані у результаті втрат при експлуатації чи аварійних розливів в процесі їх переробки, збереження, транспортування і споживання;
- у розчиненому та емульгованому стані, наприклад, зі стічними водами.

Потрапляючи в геологічне середовище у розчиненому та емульгованому стані, нафтопродукти мігрують згідно законів фільтрації води [4].

Надходячи в ґрунт у рідкому стані, нафтопродукти мігрують як рідини, що не змішується з водою. У випадку якщо надходження нафтопродукту до ґрунту не перевищує його утримуючої здатності, то нафтопродукт залишається в зоні аерації і його подальша міграція можлива лише шляхом

розчинення в інфільтраційній воді. Якщо ж надходження перевищує утримуючу здатність ґрунту, то нафтопродукт досягає ґрунтового водоносного горизонту, формуючи на його поверхні лінзу. Деякі вуглеводні можуть звітрюватися, формуючи газову оболонку над поверхнею лінзи і надалі з інфільтрацією надходити в ґрунтові води, інші розчиняються в підземних водах і переносяться водним потоком. Процеси сорбції і деструкції здатні сповільнювати швидкість міграції нафтопродуктів в геологічному середовищі, проте вони не можуть вважатися одним із способів природного самоочищення підземних вод.

Забруднення нафтопродуктами спричиняє порушення повітряного режиму та водних властивостей ґрунтів. Зміни відбуваються і з живими мікроорганізмами що населяють ґрунт. Відзначається зниження чисельності мікроорганізмів і бактерій, що здатні засвоювати сполуки азоту [4, 5]. Відбуваються процеси, що призводять до пригнічення окисно-відновних ферментативних процесів, що в кінцевому рахунку спричиняє зниження біологічної активності і родючості ґрунтів [6, 7]. При забрудненні нафтою ґрунту може збільшуватися вміст органічного вуглецю і бітумінозних компонентів по всьому профілю ґрунту (нафта містить приблизно 85% вуглецю). Негативний вплив нафтопродуктів відзначається для багатьох видів ґрунтів, а процеси самоочищення в геологічному середовищі протікають повільно.

### 1.1.3. Забруднення атмосфери нафтопродуктами

За різними оцінками в атмосферу планети щорічно викидається близько 50-90 млн. т вуглеводнів. Значна частка цих викидів припадає на роботу підприємств нафтопереробної та нафтогазовидобувної галузей. Питомі втрати вуглеводнів за рахунок їх випаровування на нафтопереробних заводах (НПЗ) різних країн світу складають 1,1 – 1,5 кг на 1 т. продукту.

За наявними даними промислові підприємства і автотранспортні засоби країн колишнього СНД щорічно викидають в атмосферу майже 64 млн. т шкідливих для довкілля речовин. За узагальненими даними склад викидів транспортних засобів наступний: 70% – автомобільний транспорт; 9,4% – сільськогосподарська техніка; 7,3% - повітряний транспорт; 4,1% – морський; 9,2% – залізничний. У зв'язку з цим зменшення шкідливого впливу транспорту на довкілля стало міжнародним завданням [8].

Значне забруднення атмосфери випарами нафтопродуктів відбувається при заповненні та спорожненні резервуарів нафтосховищ при так званих «диханнях» резервуарів. З моменту видобутку до безпосереднього використання нафтопродукти перевозяться більш ніж 20 разів, при цьому 75% втрат відбувається від випаровування і тільки 25% – від аварійних ситуацій і витоків. Основна частка «дихаючих» резервуарів розташована на нафтопромислах, нафтоперекачувальних станціях і в резервуарних парках нафтопереробних заводів. На резервуарні парки припадає приблизно 70% від всіх втрат нафтопродуктів на НПЗ.

Забруднення повітря випарами нафтопродуктів відбувається також при заповненні автомобільних і залізничних цистерн на естакадах і при заправці автомобілів на АЗС. Питомі втрати нафтопродуктів під час наливу залізничних цистерн в кілька разів перевищує втрати з резервуарів. За аналітичними даними АЗС Росії щорічно викидають в атмосферу понад 140 тис. т. парів вуглеводнів, Німеччини – 145 тис. т., Англії – 120 тис. т..

## **1.2. Вплив забруднення нафтою та нафтопродуктами на живі організми**

Нафта чинить зовнішній вплив на птахів, їх їжу, забруднює яйця в гніздах тощо. Зовнішнє забруднення нафтопродуктами руйнує оперення, сплутує пір'я, спричиняє подразнення очей. Пір'я втрачає свої водовідштовхуючі властивості, в результаті чого птахи тонуть. Птахи, які



більшу частину свого життя проводять на воді, є найуразливішими до розливів нафти на поверхні водойм.

Птахи можуть ковтати нафту коли чистять дзьобом забруднене пір'я, п'ють, вживають забруднену їжу і дихають випаровуваннями. Заковтування нафти рідко коли безпосередньо приводить до загибелі птахів, але часто веде до гибелі з голоду, хвороб, або робить легкою жертвою для хижаків. Яйця птахів є дуже чутливими до впливу нафти. Невеликої кількості деяких видів нафти може бути достатньо для загибелі ембріону в період інкубації.

Морські ссавці, особливо які виділяються наявністю хутра (морські видри, полярні ведмеді, тюлені), часто гинуть від розливів нафти. Забруднене нафтою хутро втрачає свою здатність утримувати тепло і воду. Дорослі тюлені і китоподібні мають під шкірою товстий жировий шар, на який негативно впливає нафта, збільшуючи витрату тепла. Окрім того, нафта може спричиняти подразнення шкіри, очей, слизових оболонок ротової порожнини і перешкоджати нормальній здатності тварин до плавання. Великий об'єм нафти, при потраплянні в організм, здатен призвести до загибелі полярного ведмеда. Проте тюлені і китоподібні є витривалішими і можуть швидко переварювати нафту. Нафтопродукти, що потрапили в організм, можуть спричиняти шлунково-кишкові кровотечі, ниркову недостатність, інтоксикацію печінки, порушення кров'яного тиску. Випари від нафтопродуктів спричиняють проблеми органів дихання у ссавців, які знаходяться поблизу або в безпосередній близькості з великими розливами забрудника.

Риби піддаються шкідливому впливу розливів нафти у воді при вживанні забрудненої їжі і води. Загибель риби, виключаючи личинок і памолодь, відбувається зазвичай при великих розливах нафти. Отже велика кількість вже дорослої риби у великих водоймах від розливу нафти не загине. Проте сира нафта і нафтопродукти шкідливо впливає на різні види риб. При концентрації в  $0,5 \cdot 10^6$  частки або менше нафта у воді здатна спричинити загибель форелі. Майже смертельний ефект нафта має на серце, збільшує

розміри печінки, уповільнює ріст молодих риб, руйнує плавники, призводить до різних біологічних та клітинних змін, впливає на поведінку риб [9].

Личинки і памолодь риб є найбільш чутливими до дії нафти, розливи якої можуть спричинити загибель ікри риб і личинок, що знаходяться на поверхні води, а памолоді – в дрібних водоймах.

Завдяки своїй обмеженості в пересуванні безхребетні є хорошими індикаторами забруднення від скидів нафти. Безхребетні можуть витримувати негативний вплив розливів нафти від тижня до кількох років. Це залежить від типу нафти; обставин, при яких відбувся розлив і його впливи на організми. Колонії безхребетних (зоопланктон) у великих водоймах відновлюються до попереднього (до розливу) стану швидше, ніж ті, які знаходяться в малих водоймах. Це явище відбувається завдяки великому розбавленні розливів у воді [9].

### 1.2.1 Вплив нафтопродуктів на здоров'я людини

Найбільш небезпечною для людини є суміш вуглеводню і сірководню. В цьому випадку токсична дія суміші проявляється швидше, ніж при ізольованій дії її компонентів.

Всі вуглеводні негативно впливають на серцево-судинну систему і на складові крові (знижується вміст гемоглобіну і кількість еритроцитів), також можливе враження печінки, порушення в діяльності ендокринних залоз. Особливості впливу парів нафти пов'язані з її складом. Нафта, бідна на ароматичні вуглеводні, по своїй дії є наближеною до бензинових фракцій. Рідка нафта важко впливає на шкіру, викликаючи дерматити і екзему.

При потраплянні парів автомобільного бензину через дихальні шляхи або при всмоктуванні в кров з шлунково-кишкового тракту, відбувається часткове розчинення жирів і ліпідів організму, що зазвичай знаходяться в зв'язаному стані. Бензин не лише руйнує центральну нервову систему, але й може спричиняти гострі і хронічні отруєння, які інколи закінчуються

летально. Всі види бензину негативно діють на серцево-судинну систему. Подразнення рецепторів викликає збудження в корі головного мозку, яке приводить до процесу придушення органів зору і слуху. Ознаки гострого отруєння бензином є схожими на алкогольне сп'яніння. Воно настає при концентрації парів бензину в повітрі приблизно 0,005-0,01 мг/м<sup>3</sup>. При концентрації парів 0,5 мг/м<sup>3</sup> і більше смерть настає майже миттєво. Як результат частих повторних отруєнь бензином, в людини розвиваються нервові розлади, хоча при чисельних вживаннях невеликих кількостей бензину може виникнути звикання (зниження чутливості).

### **1.3. Залежність рівня токсичності палив від їх складу**

Токсичність – це здатність речовин негативно впливати на стан організмів. Іншими словами, токсичність – це міра гранично допустимої концентрації шкідливих речовин, не перевищивши яку вони не матимуть негативних наслідків при контакті з живими істотами. Токсичні речовини – це такі речовини, що при потраплянні в організм вступають у з'єднання з його тканинами і вже в невеликих кількостях викликають порушення його нормальної діяльності.

Токсичність нафти та нафтопродуктів визначається їх вуглеводневим складом. Більш важкі компоненти, як правило, є більш токсичними, в порівнянні з легкими, а токсичність суміші вуглеводнів є вищою за токсичність кожного окремого її компонента. Особливістю більшості канцерогенних вуглеводнів є їх здатність до біонакопичення. Потрапляючи в ґрунт, шкідливі компоненти нафти можуть перетворюватись в сполуки з іще більш токсичною дією, адсорбуватися, концентруватися і потрапляти в трофічні ланцюги, за якими вони можуть потрапити в організм людини [10].

Легкі вуглеводні мають локальну подразнюючу дію, та яскраво виражений нейротропний характер. Рідкі вуглеводні з числом атомів карбону від 5 до 16 мають наркотичну та подразнюючу дію. Нафта, при потраплянні

на шкіру, здатна викликати дерматити та екземи. Деякі вуглеводні мають канцерогенну дію [11]. Особливо токсичним є бензол, тому його вміст строго нормується.

Токсична дія нафтопродуктів та її складових компонентів зростає за рахунок присутності сірки. Нафтопродукти що майже не мають у своєму складі ароматичних вуглеводнів діють подібно до сумішей парафінів та нафтенів — їх пари проявляють наркотичну дію, здатні викликати судомний ефект. Сірчисті сполуки в складі нафтопродуктів можуть бути причиною гострих та хронічних отруень. Найбільшу небезпеку являє сірководень, особливо небезпечні його сполуки з вуглеводнями [12].

За виключенням олефінових вуглеводнів, парафінові вуглеводні проявляють найменшу токсичність у порівнянні з вуглеводнями інших груп. Вони володіють наркотичною дією.

Отруєння парафіновими вуглеводнями викликає головний біль, сонливість, запаморочення, подразнення очей та верхніх дихальних шляхів.

Олефінові вуглеводні діють на організм людини як сильні наркотики, хоча їх вплив дещо слабший, ніж у парафінових. Наркотичний ефект зростає при збільшенні числа атомів карбону в молекулі. Найвищі члени ряду олефінів мають різко виражену судорожну дію (гексен, гептен), а також подразнюючу дію на дихальні шляхи. Наркотична дія парів гексену має приблизно ту ж силу, що і пари гексану; пари гептену діють слабше, ніж парів гептану.

Токсичність нафтових палив за ступенем впливу на організм людини відносять до 4 класу. Клас небезпечності токсичних речовин встановлюють залежно від норм і показників стандартів.

#### **1.4. Висновки до розділу**

Проведений вище аналіз дозволяє робити такий висновок: деградація біосфери і ґрунтів, спричинена техногенною діяльністю людини є однією із

головних екологічних проблем сьогодення. Абсолютно всі ґрунти забруднені важкими металами, пестицидами, отрутохімікатами, техногенними викидами тощо. Розроблення і експлуатація нафтогазових родовищ, будівництво нафтовидобувної і переробної інфраструктури, розвинута мережа нафтогазопроводів є постійними факторами вірогідної загрози довкіллю.

Це спричиняє появу вимоги до пошуку достовірних і надійних методів діагностики наслідків цього полікомпонентного забруднення та розробки ефективних методів його упередження та ліквідації.

## РОЗДІЛ 2

### АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ ПАЛИВ

Забруднення ґрунту нафтою вивчено в меншій мірі, ніж інші види промислового забруднення. Нафта і продукти її переробки, що потрапляють в ґрунт при видобутку і транспортуванні, шкідливо впливають на природу великих територій від тундри до пустель і субтропіків.

Весь наявний досвід вивчення нафтових забруднень середовища та ліквідації їх наслідків показує, що дати правильну оцінку стану забруднених екосистем і зуміти прогнозувати зміни цього стану, а також проводити ефективні заходи по відновленню забруднених земель необхідно з урахуванням ґрунтово-кліматичних умов, ступеня зміни ландшафту і екосистем, а також стадії трансформації забруднюючих речовин.

Досліджень ґрунтової фауни територій, пошкоджених при нафтовидобутку, вкрай мало, вони уривчасті, стосуються одноразових обстежень забруднених територій [13, 14] або проведені в короткострокових польових модельних дослідах [15]. Прогалина певною мірою компенсується низкою публікацій групи казанських ґрунтових зоологів [16-18]. Однак і ці матеріали вимагають узагальнення.

#### **2.1. Екологічне оцінювання та біотестування**

Багатокомпонентність нафтового забруднення, його трансформація з плином часу, здатність до накопичення, висока стійкість та токсичність, висока мінливість вуглеводневого складу, відсутність для більшості з нафтопродуктів встановлених нормативів ГДК, неможливість урахування екологічної небезпеки сумісної дії вуглеводнів, продуктів їх розкладу та взаємодії з присутніми у воді та ґрунті хімічними сполуками потребує комплексного підходу до вирішення цієї проблеми. Дієвим у цьому плані є

проведення постійного екологічного моніторингу, що включає не лише виявлення змін фізико-хімічних властивостей ґрунтів та дослідження рівня їх нафтохімічного забруднення, а й визначення токсичної дії цього забруднення на живі організми що мешкають у ґрунті та в вибір оптимального методу для відновлення нормального стану навколишнього середовища.

Аналітична оцінка ступеню екологічної небезпеки, що здійснюється шляхом визначення в середовищі концентрації кожної окремої потенційно шкідливої речовини та порівняння отриманих результатів з гранично допустимим їх вмістом є не завжди достатньою, особливо у випадку коли йдеться про вплив забруднення на живі організми. Хімічні методи можуть свідчити лише про концентрацію забруднювача. Вони є трудомісткими, не завжди експресними та потребують дорогого обладнання і реактивів. Але найбільшим їх недоліком є неможливість оцінити справжні біологічні ефекти як кожної окремої забруднюючої речовини, так і їх компонентів, ефекту комбінованої дії кількох речовин, а також продуктів їх трансформації. У зв'язку із цим, на сьогодні екологічний моніторинг здійснюється із обов'язковим використанням біологічних методів: біоіндикації та біотестування, що враховують весь комплекс негативних факторів дії на живий організм як всіх первинних токсикантів, що потрапили в довкілля, так і сукупності продуктів реакцій між первинними хімічними сполуками [19-22].

Біологічні методи дають інтегральну оцінку якості середовища проживання будь-якої біологічної популяції, включаючи людину. Вони показують загальний індекс токсичності зразка і дозволяють у короткі терміни відповісти на запитання: присутні чи ні у середовищі токсичні агенти в небезпечній для живого організму концентрації [23]. Постійна присутність забрудників навіть в низьких концентраціях, на рівні ГДК, може призводити до негативних змін у навколишньому середовищі [24], тому доцільність застосування біологічних методів для контролю стану довкілля є очевидною.

Біоіндикація забруднень, що ґрунтується на вивченні різноманітних біологічних, фізіологічних, анатомічних та інших відхилень у розвитку організмів, а також їх угруповань, широко використовується в системі моніторингу. Ці методи відзначаються дешевизною і можливістю одночасного охоплення великої території, що підлягає індикації, а також відносною простотою трактування. Основною умовою успішної індикації є чітко виражена реакція-відповідь на фізичну чи хімічну дію, яка є специфічною та легко реєструється або візуально, або за допомогою приладів [25].

Спорідненим методом до біоіндикації є біотестування, що використовується для визначення сумарної токсичності середовища і характеризує ступінь впливу забруднення на екосистему в окремий конкретний момент відбору проби. Ці методи є близькими до методів хімічного аналізу і дозволяють дати реальну оцінку токсичності забрудника при багатоплановому забрудненні хімічними речовинами. Варто відзначити, що застосування біологічних тест-систем дозволяє визначити негативні зміни в екосистемах на ранніх стадіях забруднення, коли вони ще не проявляються у вигляді морфологічних і структурних змін і їх ще не можна визначити іншими методами [26]. Це дає можливість завчасно передбачити регрес стану екосистеми і вжити відповідних заходів. Кумулятивний ефект всього різноманіття поєднань різних впливів можливо оцінити лише за допомогою біотестування [27].

Біотестування отримало широке визнання в усьому світі завдяки своїй простоті, оперативності й доступності у використанні, і його все частіше застосовують в системі новітнього екологічного моніторингу. Біотести рекомендовані для безперервного експрес-контролю стану довкілля поблизу промислових районів і природно-господарських комплексів, контролю за шкідливими викидами підприємств, для оцінки ефективності застосованих методів очищення довкілля та роботи очисних споруд, екологічної паспортизації підприємств і окремих районів. Окрім того, вони



застосовуються і при сертифікації різних біопрепаратів, сорбентів нафтопродуктів, а також при контролі якості відновлення води і ґрунту [28].

Методи біотестування повинні задовольняти наступні вимоги: експресність, доступність і простота застосування; відтворюваність і достовірність одержаних результатів; економічність, як у матеріальному відношенні, так і по трудовитратах; об'єктивність одержаних даних [29].

Основним принципом біологічного тестування є оцінка достовірної різниці будь-якого достовірного параметра тест-об'єкту, що вказує на повне або часткове пригнічення життєвих функцій тест-організмів у досліді з токсичним середовищем і в контролі (чистому середовищі).

Отже, перехід до надійнішого екологічного контролю якості довкілля можливий тільки за умови розширення списку для вимірюваних показників забруднення і обов'язкового застосування методів біомоніторингу з використанням чутливих тест-об'єктів. Не існує універсальних тест-об'єктів, що були б в рівній мірі чутливі до різних видів токсикантів. З введенням кожного окремого додаткового об'єкту надійність схеми випробувань підвищується, проте безмежне розширення списку обов'язкових об'єктів не є можливим. У зв'язку з цим, для кожного запропонованого методу біотестування має бути означене строге цільове призначення, визначена сфера їх застосування і очевидні переваги перед методами, рекомендованими раніше.

## **2.2. Аналіз небезпечного рівня забруднення навколишнього середовища нафтою і нафтопродуктами**

У ґрунті можливе перетворення нафти в більш токсичні сполуки, що мають властивість у ньому накопичуватися. Такий ґрунт, як наслідок, стає джерелом надходження токсичних речовин в організм людини через такі трофічні ланцюги: ґрунт – рослина – продукти харчування, ґрунт – ґрунтові

води – людина, ґрунт – атмосферне повітря – людина, що збільшує ризик появи екологічно обумовлених захворювань [29].

Небезпечним рівнем забруднення ґрунту вважається рівень, який перевищує межу потенціалу самоочищення середовища. Тобто, ґрунт вважається забрудненими, якщо концентрація нафтопродукту у ньому досягає такого значення, при якому починаються негативні зміни в довкіллі: порушується екологічна рівновага в ґрунтовій екосистемі, знижується активність росту або настає загибель рослин, з'являються зміни в морфології та водно-фізичних властивостях ґрунтів, погіршується їх родючість, створюється можливість забруднення підземних та поверхневих вод. Тому важливим завданням під час виконання аналізу рівня забрудненості ґрунтів є визначення допустимих або безпечних норм умісту цього типу забруднення. Основною проблемою є власне те, що таких загальноприйнятних нормативів немає [30].

Для визначення стану довкілля і впливу тієї чи іншої речовини на живі організми і здоров'я людини визначена система соціоекологічних нормативів: гранично допустимі концентрації забруднюючих речовин, гранично допустимі викиди в атмосферу, граничнодопустимий скид шкідливих речовин у водойми; гранично допустиме екологічне навантаження на природні об'єкти та інші.

Гранично допустима концентрація (ГДК) – це максимальна концентрація забрудника в довкіллі, при якій не спостерігається прямого або опосередкованого негативного впливу на організм людини. ГДК поділяють на максимальну разову та середньодобову.

Максимальна разова ГДК – застосовується для працюючих у забруднених приміщеннях, а середньодобова ГДК – для зон житлової забудови. Ця різниця пов'язана з тим, що на підприємствах до роботи допускають здорових людей, які пройшли медичний огляд та більш стійких до дії на організм шкідливих речовин. Таким чином, максимальна разова ГДК більша, ніж середньодобова ГДК.

Граничні допустимі викиди – це кількість небезпечних речовин, яка не повинна бути перевищена під час викиду в повітря за одиницю часу, щоб концентрація забруднювачів повітря на межі санітарної зони не була вищою від ГДК.

У Європі за верхній безпечний рівень вмісту нафтопродуктів у ґрунті прийнято вважати 1-3 г/кг, початком серйозної екологічної шкоди – від 20 г/кг і вище. В країнах ближнього зарубіжжя граничнодопустимі концентрації (ГДК) нафтопродуктів у ґрунті ще не розроблені, за винятком Татарстану (Росія). Для Татарстану ГДК нафтопродуктів у ґрунті становить 1,5 г/кг, що відповідає транслокаційному показнику шкідливості. Використовується також міграційний водний показник шкідливості (13,1 г/кг), міграційний повітряний показник (більше 5 г/кг) і загально-санітарний показник (більше 5 г/кг) [31].

В Україні ГДК нафти і продуктів її переробки у ґрунті не визначені, є лише посилання на орієнтовно допустиму концентрацію (ОДК), що становить 0,2 мг/кг. У інших джерелах [32, 33] визначена ОДК для ґрунту, що становить 4 г/кг, яка широко використовується для аналізу забрудненості ґрунтів нафтопродуктами. Орієнтування на ОДК не може забезпечити отримання об'єктивних оцінок, особливо зважаючи на те, що середній вміст нафтових вуглеводнів у ґрунті в європейських країнах коливається в межах 0,01-0,5 г/кг, а у великих містах України середні показники 1-3 г/кг. На територіях, що прилягають до підприємств по переробці, видобуванню та зберіганню нафтопродуктів, фон може досягати 6 г/кг [31].

Для чорноземної зони в Україні встановлено такі категорії забруднення ґрунтів нафтою та продуктами її переробки: незабруднені – містять менше 400 мг/кг (0,4 г/кг) забрудника; слабо забруднені – містять 3000-6000 мг/кг (3-6 г/кг); середньо забруднені – містять 6000-12000 мг/кг (6-12 г/кг); сильно забруднені – містять 12000-25000 мг/кг (12-25 г/кг); дуже сильно забруднені – містять понад 25000 мг/кг (> 25 г/кг) забрудника [34].

Слабке забруднення ґрунтів нафтою може бути усунене в процесі самоочищення впродовж наступних 2-3 років, середнє – впродовж 4-5 років. Початком важкого екологічного ушкодження є забруднення ґрунту нафтою та нафтопродуктами в концентраціях, що перевищують 13 г/кг, оскільки за такої концентрації забрудника починається його міграція у підземні води, що істотно порушує екологічну рівновагу в ґрунтовому біоценозі.

Нафтова галузь, що відіграє важливу роль у світовій економіці, є одним з найбільших джерел забруднення довкілля. Видобування, перевезення, зберігання та збут нафти і продуктів її переробки сильно впливають на стан навколишнього середовища, приводячи до глибинних змін всіх його компонентів. Складність цієї проблеми полягає не тільки у великих масштабах нафтового виливу на довкілля, але й у розробці критеріїв оцінки і методів ліквідації наслідків цього забруднення, оскільки воно не є постійним за своїм складом.

### **2.3. Характеристика черв'яків як тест-об'єктів**

Мезофауна (до якої належать дощові черв'яки, багатоніжки, молюски, мокриці, імаго та личинки комах), як частина фауни лісових ґрунтів, є одним з найчутливіших до вуглеводневого забруднення компонентів. Найбільш чутливими до забруднення є молюски, а найстійкішими є багатоніжки класу *Chilopoda*, що здатні виживати на ділянках з вмістом нафти понад 20 %. Проміжне становище посідають дощові черви, павуки і комахи [35]

Вплив забруднення нафтою на істот що мешкають в ґрунтах відбувається двома шляхами: прямо, внаслідок потрапляння компонентів забрудника через ротовий отвір або пори шкіри і включення їх в метаболізм істот, та опосередковано, змінюючи фізико-хімічний склад ґрунту і, відповідно, порушуючи його біотичні властивості.

Варто відзначити що дощові черв'яки мають відповідні тест-реакції на дозу та тривалість забруднення. Перевага дощових черв'яків як тест-об'єктів

полягає у їх чутливості до змін в складі ґрунту, що пов'язано із особливостями їх життєдіяльності: проходження газообміну через шкірні покриви, харчування часточками ґрунту [35]. Також для оцінки зоотоксичності ґрунтів, в тому числі нафтозабруднених, можна використати ґрунтових ногохвісток (*Collembola*), що є чутливими до дії органічних речовин [36].

У дощових черв'яків існують механізми що компенсують токсичний вплив забрудників, що надходять в організм тварин з навколишнього середовища. Частково вони пов'язані із збільшенням трофічної активності при низьких концентраціях забруднення. Черви проявляють незначне збільшення масу при впливах малих концентрацій токсичних речовин, а при перевищенні рівня допустимої концентрації — черви гинуть.

Однією з особливостей використання черв'яків як тест-об'єктів є властивість черв'яків переміщатися у горизонтальній площині від ділянки, що забруднена нафтопродуктами. Тому, чисельність мертвих черв'яків в забрудненій зоні буде малою, але на межі забрудненої зони буде велика кількість загиблих тварин.

Проте, використання ґрунтової мезофауни обмежується токсичною відповіддю у вузькому діапазоні концентрації забруднювача та високою смертністю в перші дні, внаслідок потрапляння ароматичних вуглеводнів у організм з ґрунтовим повітрям через шкіряні покриви.

#### **2.4. Методи біотестування та біоіндикації нафтозабруднених ґрунтів**

При розробці методів біотестування та біоіндикації забруднених нафтою та продуктами її переробки ґрунтів проводили пошук рослин, чутливих до нафтового забруднення і встановлювали залежності між концентрацією нафти у ґрунті та морфометричними показниками чутливих фітотестів. Дослідження проводили за методикою [37]: наважку сухого

грунту масою 20 г поміщали у чашку Петрі, зволожували водою об'ємом 10 мл (тобто до вологості 33,3 %) і розтирали суміш до однорідної консистенції. Має утворитися легеньке водяне дзеркальце. Далі насіння тест-рослин висаджували у чашки, закривали та ставили у термостат при температурі 24°C на 5 діб. Для досліджень використовували приготовані штучно забруднені нафтою ґрунти (у ґрунті міститься 0,4-20% нафти), які готували за наведеною далі схемою: у просушений дерново-підзолистий чистий ґрунт, що був просіяний через сито з отворами діаметром 1 мм, вводили сиру нафту (густиною 0,826 г/мл) в таких пропорціях:

- контроль: 100 г чистого ґрунту + 0 г нафти (0 % забруднення);
- 99,6 г чистого ґрунту + 0,4 г нафти (0,4 % забруднення);
- 99,0 г чистого ґрунту + 1,0 г нафти (1 % забруднення);
- 97,5 г чистого ґрунту + 2,5 г нафти (2,5 % забруднення);
- 95,0 г чистого ґрунту + 5,0 г нафти (5 % забруднення);
- 92,0 г чистого ґрунту + 8,0 г нафти (8 % забруднення);
- 90,0 г чистого ґрунту + 10,0 г нафти (10 % забруднення);
- 85,0 г чистого ґрунту + 15,0 г нафти (15 % забруднення);
- 83,0 г чистого ґрунту + 17,0 г нафти (17 % забруднення);
- 80,0 г чистого ґрунту + 20,0 г нафти (20 % забруднення).

Дослід повторювали 5 разів.

Для підтвердження біоіндикаторних властивостей посівної гречки виконували польовий дослід. В малопроникному ґрунті формували лунки діаметром 25 см і глибиною 20 см, в які потім вносили приготований ґрунт різного ступеню забруднення (0; 0,4; 2,5; 5,0; 8,0% нафти), в який висаджували насіння посівної гречки. За визначеними біоіндикаційними ознаками, що спостерігали візуально, та на 45-ту добу визначали ростові параметри рослин, їх сиру та суху масу.

## **2.5. Висновки до розділу**

На основі аналізу проблеми техногенного забруднення ґрунтів, а саме, забруднення їх нафтою і нафтопродуктами, можна зробити висновок, що дієвим методом оцінки забруднення навколишнього середовища є метод біотестування.

Перевагою біотестування є простота, оперативність й доступності у використанні. Для проведення аналізу отриманого зразка потрібно порівняно мало часу – від кількох годин до кількох діб. Також варто відзначити простоту та економічність утримання піддослідних тварин (дрібних безхребетних та хребетних), а також культур клітин ссавців та мікроорганізмів.

Проте, незважаючи на очевидну перспективність і вірогідні переваги методів біотестування, жоден з них ще не прийнятий як офіційно дозволений метод перевірки токсичності лікарських препаратів, хімічних речовин побутового призначення або забруднення навколишнього середовища. Одним із кількох малочисельних винятків є застосування штучно вирощених тканин шкіри людини, у ході якого досліджуваний препарат наноситься на око кролика (тест Драйза, що є дуже болючим для тварини).

### РОЗДІЛ 3

## ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ТОКСИЧНОСТІ ПАЛИВ З ЗАСТОСУВАННЯМ ЧЕРВІВ ВИДУ *EISENIA FOETIDA*

Збільшення видобутку нафти підсилює небезпеку забруднення довкілля. Під впливом забруднення нафтопродуктами ґрунти відновлюються набагато гірше, ніж водне та повітряне середовища, оскільки вони здатні накопичувати та закріплювати в собі токсичні речовини [38].

Вплив нафтопродуктів на ґрунтову систему є багатоплановим, що створює труднощі для вироблення критеріїв щодо допустимого їх вмісту. Відсутність до сьогодні науково обґрунтованих і затверджених державних стандартів на граничний допустимий вміст нафти та її компонентів у ґрунті (ГДК, ОБРВ) призводить до довільного, часто суб'єктивного нормування. Нормувати забруднення доцільно ж не за концентрацією забрудника, а за реакцією самого ґрунту на його токсичний вплив [39].

У порівнянні з усуненням наслідків забруднення атмосфери, ґрунту та вимирання організмів, що їх населяють, дотримання обмеження по лімітах і ГДК для нафтопродуктів та палив є більш економічно вигідним.

### **3.1. Матеріали та методика проведення досліджень**

Для експериментальних досліджень використано тварин, які згідно з аналізом літературних джерел показали себе найбільш чутливими до складових палива та нафти: черв'яків виду *Eisenia Foetida* [40].

Тестуванню підлягали бензини А-95-Євро5-Е5, А-95 Е-50 (30,3% органічних кисневмісних сполук) та ДП<sub>біо</sub> (біодизель з рослинної сировини).

Відомості про склад та властивості А-95-Євро5-Е5 та А-95 Е-50 наведені у додатках А і Б, відповідно.

Для проведення дослідження використовували штучно-забруднені різними видами палив ґрунти, які готували за наступною схемою:



- Змішували штучний ґрунт у співвідношенні: 60% - пісок, 25% - торф, 15% - чорнозем;

- Готували емульсію досліджуваних палив у дистильованій воді;

- Перемішували отриману емульсію зі штучним ґрунтом.

Кожну речовину випробовували у 3 концентраціях: 1000 мг/кг, 2000 мг/кг, 3000 мг/кг. Це відповідає низькому, середньому і високому рівням забруднення ґрунту, оскільки ГДК для вмісту нафтопродуктів у ґрунті досі не встановлені.

Згідно з прийнятими нормативами рівень забруднення ґрунту нафтопродуктами становить [41]:

- менше 1000 мг/кг — допустимий рівень;

- від 1000 до 2000 мг/кг — низький рівень;

- від 2000 до 3000 мг/кг — середній рівень;

- від 3000 до 5000 мг/кг — високий рівень.

В кожен пластиковий контейнер об'ємом 600 мл насипали по 400 г приготованого паливозабрудненого ґрунту.

Перед початком досліду черв'як промивали, висушували і зважували. Акліматизація черв'як *Eisenia Foetida* тривала 2 доби, в цей період їх не годували.

Черв'як у кількості 10 штук рівномірно розподіляли по 5 точках у субстраті. Контейнер накривали кришкою з отворами для надходження повітря.

Кількість черв'як, що загинули, визначали візуально, реєструючи на 3, 7, 10 та 14 добу. Живих черв'як зважували, фіксуючи загальну масу для кожного контейнера.

Дослід проводився в приміщенні з температурою 22°C та відотною вологістю 35%.

### 3.2. Вживання (смертність) *Eisenia Foetida*

В ході експерименту, нами було проведено оцінку токсичної дії ґрунтів забруднених різними видами палив. Встановлено лінійну залежність між рівнем смертності досліджуваних піддослідних та ступенем забруднення.

Дані про смертність *Eisenia Foetida* впродовж експерименту наведені у додатку В.

Аналіз залежності рівня смертності від часу контакту з паливозабрудненим ґрунтом показав, що:

1. В контрольному досліді смертність *Eisenia foetida* за I тиждень становила 2%, за II тиждень - 6%.

2. При низькій концентрації забрудника ( $C_{\min}=1000$  мг/кг) смертність *Eisenia foetida* в досліді з А-95-Євро5-Е5 за I тиждень становила 6%, за II тиждень - 14%; в досліді з А-95 Е-50 за I тиждень становила 4%, за II тиждень - 10%; в досліді з ДП<sub>bio</sub> за I тиждень становила 0%, за II тиждень - 8%.

3. При середній концентрації забрудника ( $C_{\text{mid}}=2000$  мг/кг) смертність *Eisenia foetida* в досліді з А-95-Євро5-Е5 за I тиждень становила 22%, за II тиждень - 42%; в досліді з А-95 Е-50 за I тиждень становила 16%, за II тиждень - 36%; в досліді з ДП<sub>bio</sub> за I тиждень становила 12%, за II тиждень - 22%.

4. При високій концентрації забрудника ( $C_{\max}=3000$  мг/кг) смертність *Eisenia foetida* в досліді з А-95-Євро5-Е5 за I тиждень становила 80%, за II тиждень - 100%; в досліді з А-95 Е-50 за I тиждень становила 52%, за II тиждень - 88%; в досліді з ДП<sub>bio</sub> за I тиждень становила 32%, за II тиждень - 50%.

Зведені результати порівняння рівня смертності *Eisenia foetida* в досліді з А-95-Євро5-Е5, А-95 Е-50 та ДП<sub>bio</sub> наведені на рис.3.1.

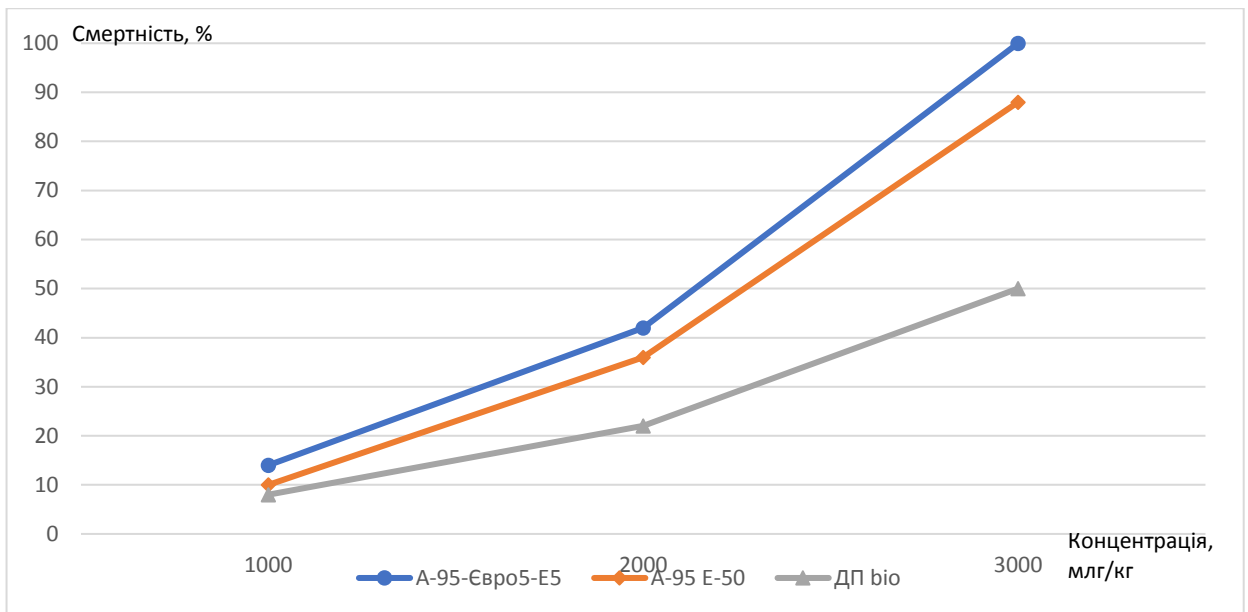


Рис.3.1. Залежність рівня смертності *Eisenia foetida* від концентрації забруднення

У всіх зразках зафіксована смертність *Eisenia foetida*. Із графіку можна зробити висновок, що найменший рівень токсичності виявляють зразки, забруднені ДП<sub>bio</sub>, в яких при високій концентрації палива ( $C_{\max}=3000$  мг/кг) на II тиждень загинуло 50% піддослідних. У зразках, забруднених А-95 Е-50 ( $C_{\max}=3000$  мг/кг), смертність на II тиждень становить 88%, що у 1,76 рази більше, ніж у досліді з ДП<sub>bio</sub>. У зразках, забруднених А-95-Євро5-Е5 ( $C_{\max}=3000$  мг/кг), смертність на II тиждень становить 100%, що у 2 рази більше, ніж у досліді з ДП<sub>bio</sub>.

У загальному видно, що паливо А-95-Євро5-Е5 є більш токсичним для піддослідних черв'яків, у порівнянні з А-95 Е-50 та ДП<sub>bio</sub>.

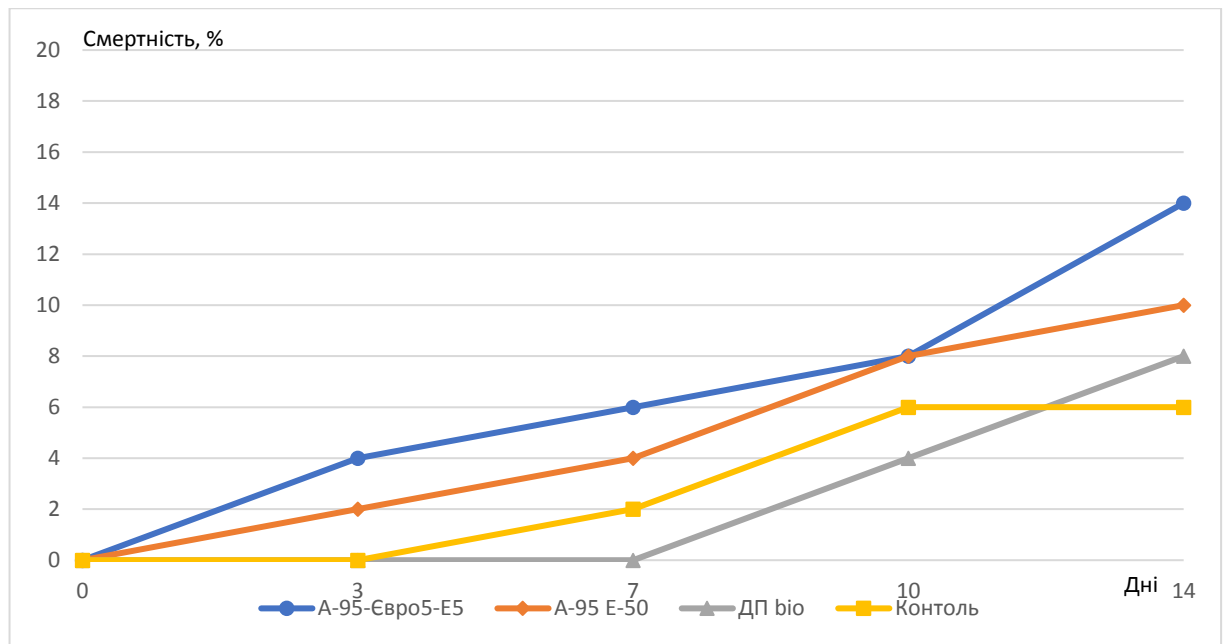


Рис.3.2. Залежність рівня смертності *Eisenia foetida* від часу контакту з паливозабрудненим ґрунтом

На 7-й та 10-й день в контрольному зразку спостерігалася смертність, спричинена природними фізіологічними причинами, що призвело до загибелі 6% піддослідних.

Особливий інтерес представляють результати отримані у зразках що були забруднені ДП<sub>bio</sub>. До 7-ї доби смертність *Eisenia foetida* була відсутня, однак подальше перебування в паливозабрудненому ґрунті несприятливо вплинуло на стан піддослідних, що призвело, у результаті, до зафіксованої 8%-ої смертності на кінець експерименту.

### 3.3. Визначення DL<sub>50</sub> для палив

На основі отриманих у процесі експерименту результатів, для всіх досліджених палив було розраховано DL<sub>50</sub> за методом Б. М. Штабського [42].

Згідно методики за Б. М. Штабським залежність відсотка летальності (Y) від дози (X) описується рівнянням прямої з кутовим коефіцієнтом (a):

$$Y = aX + b \quad (3.1)$$

де b – вільний член.

Значення а та b знаходяться за формулами:

$$a = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} \quad (3.2)$$

$$b = \frac{\sum Y - a \sum X}{n} \quad (3.3)$$

де  $X_1$  та  $X_2$  – значення досліджених доз (які призводять до загибелі менше та більше 50 % тварин відповідно);  $Y_1$  та  $Y_2$  – відповідні проценти летальності;  $n$  – число вказаних (досліджених) доз, яке рівне 2.

Розрахувавши а та b, вирішали рівняння (X) відносно X:

$$X = \frac{Y - b}{a} \quad (3.4)$$

Далі, послідовно підставляли у формулу (X+3) значення Y, яке рівне 50%, та знаходили DL<sub>50</sub>.

Проведемо розрахунок значення DL<sub>50</sub> для А-95-Євро5-Е5:

$$a = \frac{100 - 42}{3000 - 2000} = 0,058$$

$$b = \frac{142 - 0,058 * 5000}{2} = -74$$

$$DL_{50} = \frac{50 + 74}{0,058} = 2137,93 \text{ мг/кг}$$

Проведемо розрахунок значення DL<sub>50</sub> для А-95 Е-50:

$$a = \frac{88 - 36}{3000 - 2000} = 0,052$$

$$b = \frac{124 - 0,052 * 5000}{2} = -68$$

$$DL_{50} = \frac{50 + 68}{0,052} = 2269,23 \text{ мг/кг}$$

Оскільки смертність *Eisenia Foetida* при концентрації ДП біо на II тиждень становить 50%, то значення DL<sub>50</sub> для ДП біо можна прийняти 3000 мг/кг.

Отже, в досліді з А-95-Євро5-Е5 DL<sub>50</sub> = 2137,93 мг/кг; в досліді з А-95 Е-50 DL<sub>50</sub> = 2269,23 мг/кг; в досліді з ДП<sub>біо</sub> DL<sub>50</sub> = 3000 мг/кг.

### 3.4. Зміна середньої маси *Eisenia Foetida*

У досліджах із паливом маса черв'як *Eisenia Foetida* не залишалася постійною. Трофічна активність спричиняє збільшення маси безхребетних, які пропускають субстрат (штучний ґрунт) через кишечник. Перед початком дослідження кишечник *Eisenia Foetida* був порожнім. Втрата маси піддослідними тваринами спричинена частково їх фізіологічними змінами, а загальне зменшення маси є наслідком загибелі безхребетних.

Дані про зміну маси *Eisenia Foetida* наведені у додатку Д.

3.4.1. Зміна середньої маси *Eisenia foetida* при взаємодії з паливозабрудненим ґрунтом (С=1000 мг/кг)

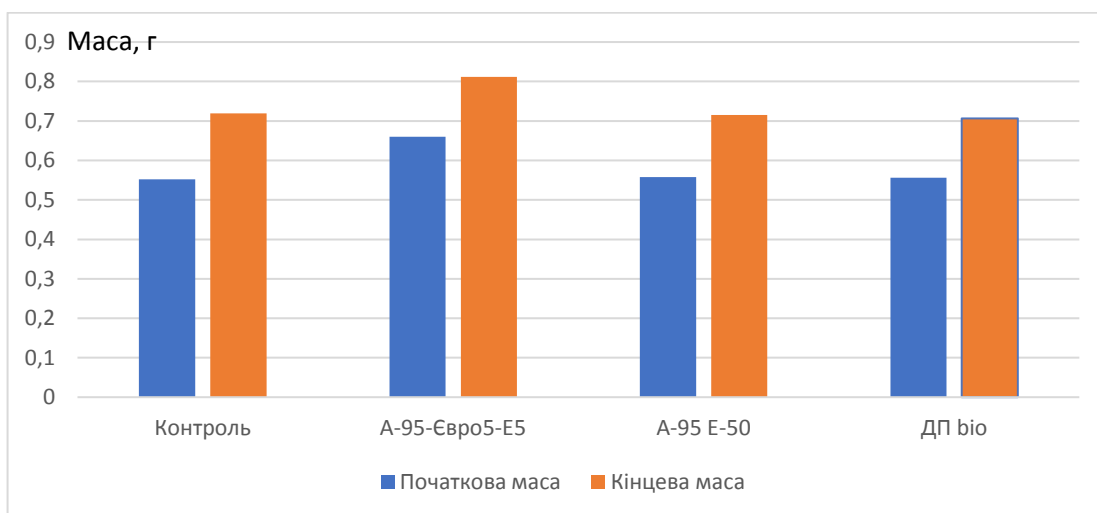


Рис.3.3. Зміна середньої маси *Eisenia foetida* при взаємодії з паливозабрудненим ґрунтом (С=1000 мг/кг)

Із рис.3.3. ми можемо простежити як додавання різних забрудників в концентрації 1000 мг на 1 кг ґрунту впливає на зміну маси *Eisenia Foetida*.

В контрольних зразках середня маса черв'як *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,552 г, на 14-й день виросла до 0,719 г. Середня маса черв'як виросла в 1,302 рази.

Після додаванні палива А-95-Євро5-Е5, середня маса черв'як *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,660 г, на 14-й день виросла до 0,811 г. Середня маса черв'як виросла в 1,229 рази.

Після додаванні палива А-95 Е-50, середня маса черв'як *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,558 г, на 14-й день виросла до 0,715 г. Середня маса черв'як виросла в 1,281 рази.

Після додаванні палива ДП<sub>біо</sub>, середня маса черв'як *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,556 г, на 14-й день виросла до 0,706 г. Середня маса черв'як виросла в 1,269 рази.

Як бачимо, при додаванні палива А-95-Євро5-Е5 черви *Eisenia Foetida* мають дещо менший приріст маси, ніж при додаванні палив ДП<sub>біо</sub> та А-95 Е-50, при цьому в усіх випадках згаданих вище зміна в масі черв'як є меншою, ніж в контрольному зразку. Це можна спробувати пояснити тим, що паливо вироблене повністю або частково з альтернативних ресурсів є менш токсичним, у порівнянні з паливом, виробленим з традиційної сировини.

### 3.4.2. Зміна середньої маси *Eisenia foetida* при взаємодії з паливозабрудненим ґрунтом (С=2000 мг/кг)

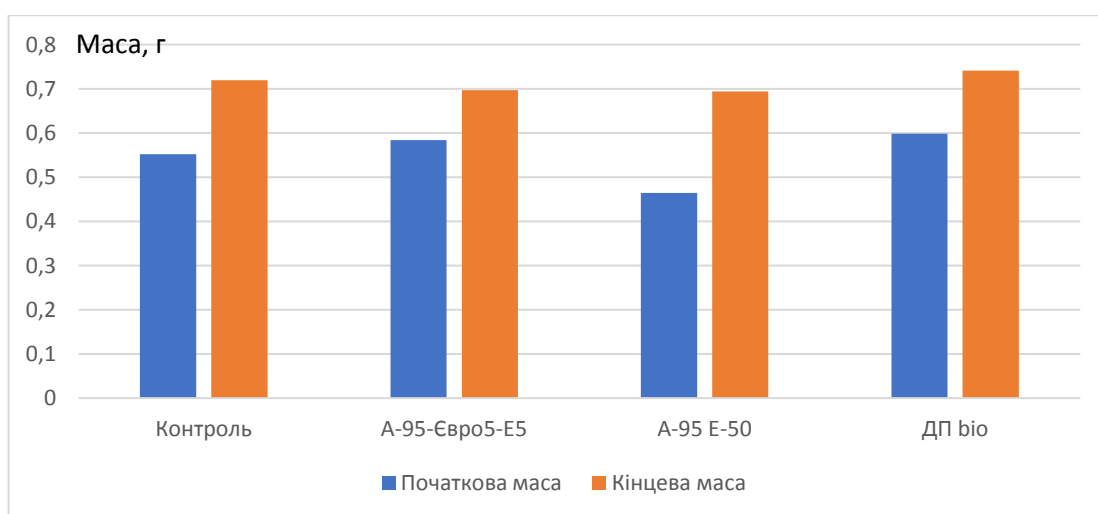


Рис.3.4. Зміна середньої маси *Eisenia foetida* при взаємодії з паливозабрудненим ґрунтом (С=2000 мг/кг)

Із рис.3.4. ми можемо простежити як додавання різних забрудників в концентрації 2000 мг на 1 кг ґрунту впливає на зміну маси *Eisenia Foetida*.

Як вже відомо, в контрольних зразках середня маса черв'як *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,552 г, на 14-й день виросла до 0,719 г. Середня маса черв'як виросла в 1,302 рази.

Після додаванні палива А-95-Євро5-Е5, середня маса черв'як *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,584 г, на 14-й день виросла до 0,696 г. Середня маса черв'як виросла в 1,161 рази.

Після додаванні палива А-95 Е-50, середня маса черв'як *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,464 г, на 14-й день виросла до 0,694 г. Середня маса черв'як виросла в 1,495 рази.

Після додаванні палива ДП<sub>біо</sub>, середня маса черв'як *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,598 г, на 14-й день виросла до 0,741 г. Середня маса черв'як виросла в 1,239 рази.

Як бачимо, при додаванні палива А-95-Євро5-Е5 черви *Eisenia Foetida* мають дещо менший приріст маси, ніж при додаванні палива ДП<sub>біо</sub>, при цьому в обох випадках зміна в масі черв'як є меншою, ніж в контрольному зразку. Це можна спробувати пояснити тим, що біопаливо на основі рослинної сировини є менш токсичним, у порівнянні з паливом, виробленим з традиційної сировини.

Особливий інтерес представляють результати отримані у зразках що були забруднені А-95 Е-50, оскільки приріст маси черв'як *Eisenia Foetida* в них є найбільшим.



### 3.4.3. Зміна середньої маси *Eisenia foetida* при взаємодії з паливозабрудненим ґрунтом (С=3000 мг/кг)

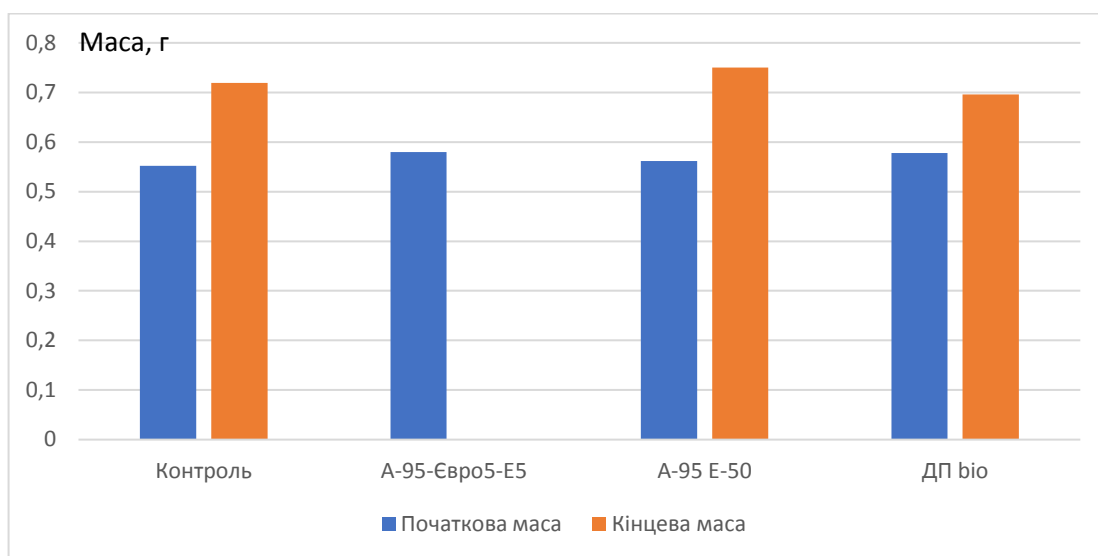


Рис.3.5. Зміна середньої маси *Eisenia foetida* при взаємодії з паливозабрудненим ґрунтом (С=3000 мг/кг)

Із рис.3.5. ми можемо простежити як додавання різних забрудників в концентрації 3000 мг на 1 кг ґрунту впливає на зміну маси *Eisenia Foetida*.

Як вже відомо, в контрольних зразках середня маса черв'яків *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,552 г, на 14-й день виросла до 0,719 г. Середня маса черв'яків виросла в 1,302 рази.

Після додаванні палива А-95-Євро5-Е5 живих черв'яків *Eisenia Foetida* не залишилося, що свідчить про перевищення допустимої концентрації забрудника.

Після додаванні палива А-95 Е-50, середня маса черв'яків *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,562 г, на 14-й день виросла до 0,750 г. Середня маса черв'яків виросла в 1,334 рази.

Після додаванні палива ДП<sub>біо</sub>, середня маса черв'яків *Eisenia Foetida*, що спочатку становила 0,578 г, на 14-й день виросла до 0,696 г. Середня маса черв'яків виросла в 1,204 рази.

Як бачимо, при додаванні палива ДП<sub>біо</sub> зміна в масі черв'яків є меншою, ніж в контрольному зразку.

Особливий інтерес представляють результати отримані у зразках що були забруднені А-95 Е-50, оскільки приріст маси черв'яків *Eisenia Foetida* в них знову є найбільшим. Це можна спробувати пов'язати з тим, що паливо А-95 Е-50 містить 30,3% органічних кисневмісних сполук, оскільки до складу ДП<sub>біо</sub> та А-95-Євро5-Е5, в зразках з якими такого явища не спостерігалось, органічні кисневмісні сполуки не входять.

### 3.5. Обговорення результатів експерименту

Відомості про склад палів А-95 Е-50, А-95-Євро5-Е5 та ДП<sub>біо</sub> записані в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Порівняльна характеристика показників якості зразків палив

Характеристика	А-95 Е-50	А-95-Євро5-Е5	ДП <sub>біо</sub>
Густина за t=15°C, кг/м <sup>3</sup>	761,0	741,5	880,1
Вміст сірки, мг/кг	35	8,7	7
Випробування на мідній пластині	Витримує	Клас 1	Витримує
Масова частка вільного гліцерину, %	0	0	0,015
Загальний вміст гліцерину, %	0	0	0,18
Об'ємна частка ароматичних вуглеводнів, %	13,1	25,12	0
Об'ємна частка бензолу, %	1,5	0,45	0
Об'ємна частка органічних кисневмісних сполук з температурою кипіння не вище 210°C, %	30,3	0	1,3
Масова частка етилових ефірів, %	0	0	97,9

Отже, проаналізувавши результати, отримані в ході виконання експерименту, та зіставивши їх із даними про хімічний склад використаних палив можна зробити наступні висновки:

1. Менший рівень смертності черв'як *Eisenia Foetida* в досліді з ДП<sub>bio</sub> пов'язаний з різною хімічною будовою ефірів жирних кислот, що входять до складу біодизельного палива ДП<sub>bio</sub> та ароматичних та інших вуглеводнів, що складають палива А-95 Е-50 та А-95-Євро5-Е5, що робить їх менш токсичними.

2. Менший рівень смертності черв'як *Eisenia Foetida* в досліді з А-95 Е-50, у порівнянні з А-95-Євро5-Е5, спричинений додаванням до А-95 Е-50 великої кількості кисневмісних сполук, що є не тільки менш токсичними у порівнянні з ароматичними вуглеводнями, але і сприяють зменшенню їх загальної об'ємної частки.

3. Приріст маси черв'як *Eisenia Foetida* в досліді з А-95 Е-50 пов'язаний з вмістом в його складі великої кількості органічних кисневмісних сполук (масова частка 30,3%), що активують механізми захисту черв'як що компенсують токсичний вплив забрудників, що надходять з навколишнього середовища. Це приводить до збільшення трофічної активності та росту маси черв'як.

### **3.6. Висновки до розділу**

Для визначення кількісних характеристик впливу забрудників було визначено залежність між реакцією черв'як виду *Eisenia foetida* на стресовий фактор і відповідною дозою забрудника. Для цього зіставляли отримані в ході експерименту дані (смертність черв'як та зміну їх маси) з відповідними дозами (концентраціями) забрудника з отриманням залежності «доза-ефект» («концентрація-ефект»), на основі яких побудували калібрувальні графіки.

У результаті проведених досліджень було встановлено що найменшу токсичну дію на черв'як виду *Eisenia foetida*, завдяки особливостям свого

складу, виявляє біопаливо з рослинної сировини ДП<sub>bio</sub>. В зразках, забруднених ДП<sub>bio</sub>, смертність червів виду *Eisenia foetida* була істотно нижча, в порівнянні зі зразками, забрудненими А-95 Е-50 та А-95-Євро5-Е5.

Також було встановлено, що додавання до палива органічних кисневмісних сполук позитивно впливає на рівень його токсичності, що було доведено в досліді з А-95 Е-50.

## ВИСНОВКИ

Проведені дослідження та аналіз літературних джерел дозволяють нам зробити наступні висновки:

1. На сьогодні практично всі ґрунти, у тій чи іншій мірі, є забрудненими паливами, важкими металами, пестицидами, тощо. Розроблення та експлуатація нафтогазових родовищ, наявність нафтовидобувної і переробної інфраструктури, розвинуті мережі нафтогазопроводів є постійними факторами потенційної загрози для навколишнього середовища.

2. Токсичність палив і нафтопродуктів є загальновідомою. Основною причиною шкідливого впливу на навколишнє середовище при роботі двигунів внутрішнього згоряння є вуглеводні, оксиди вуглецю та азоту. Окрім того, недосконалість сучасних методів транспортування нафти, а також технологічних процесів її переробки призводить не тільки до великих втрат енергетичного потенціалу цієї цінної, скінченної сировини, а й до забруднення атмосфери планети, її суші та водного середовища.

3. Методи аналізу що використовують живих істот є досить надійними та зручними у визначенні ступеня токсичності більшості забрудників, також вони дають змогу оцінити сумарний ефект дії різних видів забрудників, у тому числі для оцінки ступеня деградації ґрунтових екосистем, що зазнають різнопланово антропогенного впливу.

4. Проведено оцінку токсичності палив А-95-Євро5-Е5, А-95 Е-50 (30,3% органічних кисневмісних сполук) та ДП<sub>bio</sub> (біодизель з рослинної сировини) з використанням черв'як виду *Eisenia foetida*. Встановлено лінійну залежність між рівнем смертності черв'як та зміною їх маси від ступеня забруднення середовища паливом.

5. Встановлено, що біодизель з рослинної сировини ДП<sub>bio</sub>, завдяки особливостям свого складу, є менш токсичним для тварин, у порівнянні з А-

95 E-50, що містить в своєму складі 30,3% органічних кисневмісних сполук, та бензином А-95-Євро5-E5, що вироблений з традиційної сировини.

6. Встановлено, що додавання до традиційних палив кисневмісних сполук позитивно впливає не тільки на їх експлуатаційні характеристики, але і на рівень їх токсичності.

Таким чином, на сьогодні у світі постійно розробляється велика кількість новітніх технологій виготовлення палив з використанням як відновлюваної, так і не відновлюваної сировини. Розглянувши ситуацію, що складається в сучасній нафтопереробній галузі, та з огляду на екологічну ситуацію у світі, стан якої постійно погіршується – відмова від нафтових та перехід на альтернативні види палива є очевидним.

Отже, реальним виходом із ситуації, що склалася в економіці України, є використання сучасних енергозберігаючих технологій та поступовий перехід на рослинні олії, як альтернативну поновлювану та екологічно чисту сировину для транспортних засобів, що істотно вплине на зменшення кількості викидів в атмосферу вуглекислого газу і оздоровлення навколишнього середовища.

## СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Каня В.А. Автомобильные эксплуатационные материалы: курс лекций для студентов специальности 190601 «Автомобили и автомобильное хозяйство» / В.А. Каня. Омск: Изд-во СибАДИ, 2006. – 192 с.
2. Біорізноманіття та роль зооценозу в природних і антропогенних екосистемах: Матеріали II Міжнародної наукової конференції. – Дніпропетровськ: ДНУ, 2003. – С. 120-121 Електрон. аналог друк. вид.: режим доступу: [https://www.zoology.dp.ua/z\\_03\\_071.html](https://www.zoology.dp.ua/z_03_071.html). – Назва з екрана.
3. Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод: Учебное пособие / А. Г. Гудков. – Вологда: ВоГТУ, 2003. – 152 с.
4. Геология и геохимия нефти и газа: учебное пособие/ М.В. Бордовский, А. А. Бакиров, В.И. Ермолкин - под ред. В.И. Ермолкина, 1993г.
5. Грушко Я.М., Кожова О.М., Мамонтова Л.М. Токсические вещества в сточных водах нефтехимических предприятий и их влияние на гидробионтов (Обзор) // Гидробиологический журнал. - 1978. - Т. 14.№ 2. - С. 55 - 59.
6. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. - Москва-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика". - 2005. - 268 с.
7. Клименко Л. П. Техноекологія. – Сімферополь: Таврія, 2000 – 542 с.
8. Каплин В.Т., Фесенко Н.Г. Загрязнение и самоочищение водоемов // Гидрохимические материалы. - 1967. - Т. 45. - С. 189- 206.
9. Миронов О.Г. Проблема самоочищения и гидробиологический метод борьбы с загрязнением морской среды // Биологическое самоочищение и формирование качества воды. - М.: Наука, 1975. - С. 19 - 22.
10. Гончарук Е. И., Сидоренко Т. И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почвах. М. : Медицина, 1986. 304 с.
11. Смольникова В. В., Емельянов С. А., Дементьев М. С. Воздействие углеводородов нефти на окружающую среду и способы очистки

нефтезагрязненных субстратов. Известия Сараского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. № 1(6). С. 23–35. 6 с.

12. Канило П. М., Костенко К. В. Анализ эффективности использования альтернативных топлив на автотранспорте / ISSN 0131-2928. Проблемы машиностроения. 2011. Т. 14. № 1. С. 14–21.

13. Порядина И.М., Голосова Л.Д. Панцирные клещи некоторых районов нефтеразработок Тюменской области // Тез. докл. 7-го Всесюз. совещ. «Проблемы почвенной зоологии». – Киев: Наукова думка, 1981. – С. 170–171.

14. Любвина И.В., Рацевский Ю.К., Романюк Г.П. Влияние нефтепромысла на функциональное состояние лесного биогеоценоза // Экология и охрана животных. – Куйбышев: Изд-во Куйбыш. ун-та, 1982. – С. 27–43.

15. Pirhonen R., Huhta V. Petroleum fractions in soil: effects on populations of Nematoda, Enctthraeidae and Microarthropoda // Soil Biol. Biochem. – 1984. – V. 16, No 4. – P. 347–350.

16. Самосова С.М., Артемьева Т.И. Реакция почвенных животных и микроорганизмов на загрязнение нефтью и засоленными пластовыми водами // Тез. 6-го Всесюз. совещ. «Проблемы почвенной зоологии». – Минск: Науки и техника, 1978. – С. 207–208.

17. Алейникова М.М. Почвенная фауна различных ландшафтов Среднего Поволжья // Почвенная фауна Среднего Поволжья / Ред. М.М. Алейникова. – М.: Наука, 1964. – С. 5–51.

18. Артемьева Т.И. Некоторые закономерности формирования животного населения техногенных агроценозов // Формирование животного и микробного населения агроценозов: Тез. докл. Всесюз. совещ. – Пущино, 1982. – С. 10–11.

19. Бубнов А. Г. Биотестовый анализ – интегральный метод оценки качества объектов окружающей среды: уч.-метод. пособие / [А. Г. Бубнов, С.



А. Буймова, А. А. Гущин и др.].; под общ. ред. В. И. Гриневича; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 112 с.

20. Вайнерт Э. Биоиндикация загрязнений наземных экосистем: пер. с нем. / [Э. Вайнерт, Р. Вальтер, Т. И. Ветцель и др.; под ред. Р. Шуберта]. – М.: Мир, 1998. – 350 с.

21. Васильев А. В. Экологический мониторинг токсического загрязнения почвы нефтепродуктами с использованием методов биотестирования [Электронный ресурс] / А. В. Васильев, В. В. Заболотских, О. В. Тупицына, А. М. Штеренберг // Нефтегазовое дело. – 2012. – №4. – С.242-249. Режим доступа: URL: [http://ogbus.ru/authors/VasilyevAV/VasilyevAV\\_1.pdf](http://ogbus.ru/authors/VasilyevAV/VasilyevAV_1.pdf)

22. Єфремова О. О. Біотестування. Сучасний стан практичного використання / О. О. Єфремова, І. П. Крайнов // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – 2006. – №6. – С.27 – 30.

23. Валерко Р. А. Особливості біотестування антропогенно забруднених ґрунтів з метою їх екотоксичної оцінки / Р. А. Валерко // Вісник Харківського національного аграрного університету. Сер.: Ґрунтознавство, агрохімія, землеробство, лісове господарство. – 2013. – № 2. – С. 262-266.

24. Бешлей З. М. Використання рослинних тест-систем для оцінки токсичності техногенно забруднених субстратів / З. М. Бешлей, С. В. Бешлей, В. І. Баранов, О. І. Терек // Вісник Харківського національного аграрного університету. Серія: Біологія. – 2014. – Вип. 1. – С. 97-102.

25. Егорова Е. И. Биотестирование и биоиндикация окружающей среды: учеб. пособие по курсу «Биотестирование» / Е. И. Егорова, В. И. Белолипецкая. – Обнинск: ИАТЭ, 2000. – 80с.

26. Оливернусова Л. Оценка состояния окружающей среды методом комплексной биоиндикации / Л. Оливернусова // Биоиндикация и мониторинг. – М: Наука. – 1991. – С. 39-45.

27. Елин Е. С. Биогеохимическая трансформация нефти-загрязнителя и болотного биогеоценоза при их взаимодействии / Е. С. Елин // Вестник

екології, лесоведення и ландшафтоведення. – Тюмень: Изд-во ИПОС СО РАН, 2002. – № 3. – С. 153-166.

28. Терехова В. А. Екотоксикологічна оцінка біосорбенту нафти з метою сертифікації / В. А. Терехова, І. Б. Арчегова, Ф. М. Хабибуллина, В. Г. Пугачов, Г. М. Тулянкін // *Экология и промышленность России*. – 2006. – №3. – С.34-37.

29. Габбасова И. М. Деградація и рекультивация почв Башкортостана / И.М. Габбасова; под ред. Ф.Х. Хазиева. – Уфа: Гилем, 2004. – 284 с.

30. Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: навч. посібник / О. В. Шестопапов [та ін.]. – Харків : НТУ "ХПІ", 2015. – 116 с.

31. Франчук Г. М. Оцінювання забруднення ґрунтів нафтопродуктами внаслідок діяльності автозаправних станцій / Г. М. Франчук, М. М. Радомська // *Вісн. Нац. авіац. ун-ту*. – 2009. – т 1. – С. 46-49.

32. РД 41-580 4046-200-91. Охрана окружающей среды при строительстве разведочных и эксплуатационных скважин на нефть и газ. – К.: Госкомгеологии Украины, 1991. – 64 с.

33. ГСТУ 41-00032626-00-023-2000. “Охорона довкілля. Рекультивация земель під час спорудження нафтових і газових свердловин”, Київ, Міністерство екології та природних ресурсів України, 2000. – 69с.

34. Демиденко А. Я. Пути восстановления плодородия нефтезагрязненных почв черноземной зоны Украины / А. Я. Демиденко, В. М. Демурджан // *Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем*. М.: Наука, 1988. – С. 197-206.

35. Козлов К. С. Влияние загрязнения почвы нефтепродуктами на дождевых червей: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / К. С. Козлов. – Томск, 2003. – 13с.

36. Трублаевич Ж. М. Оценка токсичности почв с помощью лабораторной культуры коллембол *Folmosia candida* / Ж. М. Трублаевич, Е. Н. Семенова // *Экология*. – 1997. – №5. – С. 377- 381.

37. Романюк О. Розробка методу оцінки токсичності нафтозабруднених ґрунтів / О. Романюк // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. – 2016. – 72. – С. 93-100.

38. Солнцева Н.П. Принципы и методы экспериментального моделирования миграции и закрепления нефти и нефтепродуктов в почвах. Геохимия ландшафтов и география почв / Н.П. Солнцева // Ойкумена, 2002. — С. 65—90.

39. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами / Ю.И. Пиковский, А.Н.Геннадиев, С.С. Чернявский, Г.Н. Сахаров // Почвоведение, 2003, №9. — С. 1132—1140.

40. Карташев А. Г. Биоиндикация экологического состояния окружающей среды / А. Г. Карташев. — Томск: Водолей, 1999. — 180 с.

41. "Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами" (утв. Роскомземом 10 ноября 1993 г. и Минприроды РФ 18 ноября 1993 г.). — Электронный ресурс. — Режим доступа: <http://forum.inte-gral.ru/viewtopic.php?f=14&t=1859>.

42. ДСТУ ISO 11268-1:2003 Національний стандарт України. Якість ґрунту. Вплив забрудників на земляних черв'яків (*Eisenia fetida*). Частина 1. Визначення гострої токсичності з використанням штучного субстрату ґрунту. — Чинний від 01.07.2004. — Київ: Держспоживстандарт України, 2004. — 7 с.

# Паспорт якості палива А-95-Євро5-Е5

Форма № 11-НК

Товариство з обмеженою відповідальністю «ГЛОБУС-ПЕТРОЛЕУМ», м. Київ, пр-т Генерала Ватутіна, 16  
(підприємство, організація, місцезнаходження)

Ідентифікаційний код за ЄДРПОУ **21589149** Код за ДКУД **1003004**

Випробувальна лабораторія нафтопродуктів в місті Києві ТОВ «ГЛОБУС-ПЕТРОЛЕУМ»  
04073, м. Київ, вул. Куренівська, 146

Паспорт якості №256 від 08.03.2021 року

Найменування і марка нафтопродукту: Бензин автомобільний Mustang A-95-Євро5-E5  
ТУ У 19.2-37821544-001:2013 «Бензини автомобільні «MUSTANG». Технічні умови»

Завод-виробник, адреса: ВАТ "Мосирський НПЗ", р-н Білоруча, Гомельська обл., м. Мовир-11  
ТОВ "ВОГ РЕСурс", 43010, м. Луцьк, вул. Кременецька, 38 (власник компонування згідно вимог ТУ У 19.2-37821544-002:2015 та ТІ №42621776.001:2019)

Покращення якості здійснено

Постачальник, адреса: ТОВ "ВОГ РЕСурс", 43010, м. Луцьк, вул. Кременецька, 38

Декларація про відповідність/сертифікат: UA TR.037.D.00243-20 від 10.11.2020р./UA TR.037.00265-20 до 09.11.2021р.

Дата виготовлення / удосконалення: 27.02.2021року / 08.03.2021року

Зановни випробування: ТОВ "ВОГ РЕСурс", 43010, м. Луцьк, вул. Кременецька, 38

Відібрано з: Резервуар № 14, ТОВ "ГРАНДТЕРМІНАЛ" нафтобаза, м. Київ, вул. Куренівська, 14Б

Кількість (м3): 708

Акт відбирання проби: №65 від 08.03.2021 року

Лабораторні випробування початок/кінець: 08.03.2021 року / 08.03.2021 року

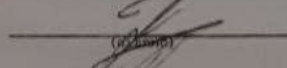
СТАНДАРТНИЙ

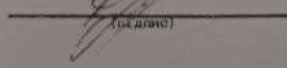
Назва фізико-хімічного показника	Значення за ТР для марки А-95	Значення за ДСТУ для марки А-95	Значення за ТУ	Фактично	Метод контролювання
<b>1. Детонаційна стійкість:</b>					
- октанове число за дослідним методом, не менше	95,0	95		95,5*	ГОСТ 32339
- октанове число за моторним методом, не менше	85,0	85		85,2*	ГОСТ 32340
<b>2. Тиск насиченої пари, кПа, період року</b>					
- літній період (з 16.04 до 15.10)	45-80	45-80			ДСТУ 4160
- зимовий період (з 16.11 до 15.03)	60-100	60-100		70,6	
- перехідний (з 16.03. до 15.04 та з 16.10 до 15.11)	30-90	30-90			
<b>3. Концентрація свинцю мг/дм3, не більше</b>					
	5	5		відсутність*	ГОСТ EN 237
<b>4. Густина за температури 15°C, кг/л</b>					
	-	720-775		741,5	ДСТУ ГОСТ 31072
<b>5. Фракційний склад:</b>					
- за 70°C випаровується, %об	-	20,0-50,0		36,8	ГОСТ 3177
- за 100°C випаровується, %об	-	46,0-71,0		58,3	
- за 150°C випаровується, %об, не менше	-	75,0		86,3	
- температура кипіння кінцева, °C, не вище	-	210		201	
- залишок після випарання, %, не більше	-	2		1,0	
<b>6. Вміст сірки, мг/кг, не більше</b>					
	10	10		8,7*	ГОСТ 180 20846
<b>7. Об'ємна частка вуглеводнів, %, не більше:</b>					
- олефінових	18	18		12,9*	ГОСТ 180 32854
- ароматичних	35	35		25,12	ГОСТ 39040
<b>8. Об'ємна частка бензолу, %, не більше</b>					
	1	1		0,45	ДСТУ EN 12177
<b>9. Масова частка кисню, %, не більше</b>					
	2,7	2,7		1,55	ДСТУ EN 13132
<b>10. Об'ємна частка кисневмісних сполук, % не більше:</b>					
- метанолу	3,0	3,0		0	ДСТУ EN 13132
- (біо)етанолу	5	5		0	
- ізопропільного спирту	10	10		0,69	
- ізобутилового спирту	10	10		0	
- третбутилового спирту	7	7		0,20	
- етери (С5 і вище)	15	15		7,49	
- інших органічних кисневмісних сполук з температурою кипіння вищою ніж 210 °C	10	10		0	
<b>11. Вміст марганцю, мг/дм3, не більше</b>					
	-	18		відсутність*	ГОСТ 33158
<b>12. Індукційний період, хв, не менше</b>					
	-	360		більше 360*	СТБ ISO 7536
<b>13. Концентрація фактичних смол, мг/100 см3, не більше</b>					
	-	5		1*	СТБ ISO 6246
<b>14. Корозія на мідній пластинці (3 год за температури 50°C), клас</b>					
	-	1	внутрішнє	клас 1	ГОСТ 6327
<b>15. Зовнішній вигляд</b>					
	-	Прозорий та світлий з рідким відділенням залежно від кольору присадки, без механічних домішок і води		Прозорий світлого кольору без механічних домішок і води	п. 7.19 ТУ

Знаком \* позначаються показники якості згідно паспорта виробника №337 від 27.02.2021 р. (який є частиною цього паспорту)

Гарантійний термін зберігання - 6 місяців від дати виготовлення. Інформація щодо присадки: частота мікрододаток в кількості 0,05 л/м.куб. та барник в кількості 0,0075 л/м.куб.

**ВИСНОВОК:** за перевіреними показниками проби, нафтопродукт відповідає вимогам: ТУ У 19.2-37821544-001:2013 «Бензини автомобільні «MUSTANG». Технічні умови»; ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови», як бензин/автомобільний Mustang A-95-Євро5-E5 та вимогам Технічного регламенту щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових та котельних палив, як бензин автомобільний марки Mustang A-95-Євро5-E5.

Начальник випробувальної лабораторії:  О.П. ФЕДОРОВСЬКА

Інженер - лаборант:  М.П. В.В. ГОРСТКА

## Паспорт якості палива А-98 Е-50

Випробувальна лабораторія ТОВ "БРСМ-НАФТА"  
вул. Шевченка, 16, с. Переяславське, Бориспільського району, Київської області

Форма № 11-НК

ПАСПОРТ ЯКОСТІ № 4  
від 02 березня 2021 р.

Найменування і марка нафтопродукту: *Паливо моторне альтернативне марки А-98<sub>Е-50</sub> Преміум плюс*  
Номер нормативного документа на нафтопродукт: ТУ У 24.6-32054607-001.2010  
Замовник випробувань: ТОВ «СТАНДАРТ ОЙЛ-2000»  
Постачальник: ТОВ «СТАНДАРТ ОЙЛ-2000»  
Акт відбирання проб: №27 від 25 лютого 2021 р.  
Дата виготовлення нафтопродукту: 25 лютого 2021 р.  
Дата проведення лабораторних випробувань: 01-02 березня 2021 р.  
Місце відбирання проби: м.Гадяч, вул. Енгельса, 39  
Номер резервуарного засобу: РГС №5.  
Маса нафтопродукту 39906 т.  
Об'єм відібраної проби 3дм<sup>3</sup>.

№ п/п	Найменування показника	Норма за нормативним документом	Результат контролювання	Метод контролювання, НД
1	Детонаційна стійкість - Октанове число за моторним методом, не менше - Октанове число за дослідним методом, не менше	85,0 95,0	85,7 95,5	Експрес-метод*
2	Густина за температури 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	720-785	761	ДСТУ ГОСТ 31072:2006
3	Фракційний склад: - температура початку перегонки, °С, не нижче - 10 % переганяється за температури, °С, не вище - 50 % переганяється за температури, °С, не вище - 90 % переганяється за температури, °С, не вище - кінець кипіння, °С, не вище - залишок у колбі, %, не більше - залишок і втрати, %, не більше	30 70 120 190 215 1,5 5,0	47 61 75 151 189 1,3 2,0	ГОСТ 2177-99 (метод А)
4	Тиск насиченої пари, кПа, не більше	100	43	ДСТУ 4160:2003
5	Концентрація фактичних есмол, промитих розчинником, мг на 100 см <sup>3</sup> палива, не більше	30,0	1,0	ДСТУ ГОСТ 1567:2006
6	Стійкість до окиснення (індукційний період), хв, не менше	360	більше 360	ГОСТ 4039
7	Кислотність, мг КОН на 100 см <sup>3</sup> палива, не більше	3	1,1	ГОСТ 5985-79
8	Масова частка сірки, мг/кг, не більше	100	35	ДСТУ EN ISO 20884:2012
9	Наявність механічних домішок	Відсутні	відсутні	П.6.3 ТУ
10	Випробування на мідній пластинці	Витримуг	Витримуг	ГОСТ 6321-92
11	Зовнішній вигляд	Прозора рідина	Прозора рідина	П.6.3 ТУ
12	Об'ємна частка бензолу, %, не більше	2,5	1,5	ДСТУ 7686:2015
13	Об'ємна частка ароматичних вуглеводнів, %, не більше	35	13,1	ДСТУ 7686:2015
14	Об'ємна частка органічних кисневмісних сполук з температурою кінця кипіння не вище 210 °С, %, не менше	30	30,3	ДСТУ 7686:2015
15	Значення рН, в межах	6-9	6,5	ГОСТ 6243-75 р-4

Начальник випробувальної  
лабораторії

(підпис)

В.О.Ткачук  
(прізвище та ініціали)

стор.1 із 1

Рівень смертності *Eisenia foetida* протягом досліді

Забрудник	Номер п/п	День проведення вимірювання смертності <i>Eisenia Foetida</i>				Смертність за I тиждень, %	Смертність за II тиждень, %
		3-й	7-й	10-й	14-й		
Контроль	№1	0	0	0	0	2	6
	№2	0	0	10	10		
	№3	0	0	10	10		
	№4	0	0	0	0		
	№5	0	10	10	10		
А-95-Євро5-Е5 (С=1000 мг/кг)	№1	0	0	0	10	6	14
	№2	10	10	10	20		
	№3	0	0	10	10		
	№4	10	10	10	20		
	№5	0	10	10	10		
А-95-Євро5-Е5 (С=2000 мг/кг)	№1	10	20	30	30	22	42
	№2	10	20	30	40		
	№3	20	30	40	60		
	№4	10	30	30	40		
	№5	10	10	20	40		
А-95-Євро5-Е5 (С=3000 мг/кг)	№1	50	60	90	100	80	100
	№2	50	70	100	100		
	№3	60	70	100	100		
	№4	100	100	100	100		
	№5	100	100	100	100		
А-95 Е-50 (С=1000 мг/кг)	№1	0	10	10	10	4	10
	№2	0	0	0	10		
	№3	0	0	10	10		
	№4	10	10	10	10		
	№5	0	0	10	10		
А-95 Е-50 (С=2000 мг/кг)	№1	10	20	20	40	16	36
	№2	20	20	30	40		
	№3	10	10	30	30		
	№4	20	20	30	30		
	№5	10	10	20	40		
- 95 Е-50 (С=3000 мг/кг)	№1	30	40	50	70	52	88
	№2	50	50	70	100		
	№3	60	60	80	90		
	№4	30	40	60	80		
	№5	50	70	100	100		
ДП bio (С=1000 мг/кг)	№1	0	0	10	10	0	8
	№2	0	0	0	10		
	№3	0	0	10	10		
	№4	0	0	0	0		
	№5	0	0	0	10		
ДП bio (С=2000 мг/кг)	№1	0	10	10	20	12	22
	№2	10	10	10	20		
	№3	0	10	10	10		
	№4	10	10	20	30		
	№5	10	20	20	30		
ДП bio (С=3000 мг/кг)	№1	20	20	30	40	32	50
	№2	30	40	40	60		
	№3	20	30	30	40		
	№4	30	30	40	50		
	№5	30	40	40	60		

Зміна маси *Eisenia foetida* протягом дослідження

Забрудник	Номер п/п	Початкова маса, г	День проведення вимірювання маси <i>Eisenia Foetida</i>				Середня початкова маса, г	Середня маса на II тиждень, г	Зміна маси <i>Eisenia Foetida</i> за час дослідження, %
			3-й	7-й	10-й	14-й			
Контроль	№1	5,7	7,2	7,2	7,3	7,3	0,552	0,719	130,2
	№2	5,4	7	7	6,3	6,4			
	№3	5,9	7,3	7,4	6,7	6,7			
	№4	5,9	7,3	7,3	7,4	7,4			
	№5	4,7	6,4	5,9	5,9	6			
А-95-Євро5-Е5 (С=1000 мг/кг)	№1	8,1	9,2	9,3	9,3	8,5	0,660	0,811	122,9
	№2	6,8	7,5	7,6	7,6	6,9			
	№3	5,1	6,4	6,5	5,8	5,8			
	№4	6,9	7,4	7,4	7,5	6,9			
	№5	6,1	7,4	6,7	6,7	6,8			
А-95-Євро5-Е5 (С=2000 мг/кг)	№1	5,1	5,5	4,9	4,1	4,2	0,584	0,696	116,1
	№2	5,9	6,1	5,5	4,9	4,3			
	№3	6	6,3	5,5	4,9	3,1			
	№4	6,1	6,3	4,9	5	4,3			
	№5	6,1	6,4	6,4	5,6	4,3			
А-95-Євро5-Е5 (С=3000 мг/кг)	№1	5,2	3,7	3,2	0,9	0	0,58	-	-100
	№2	4,8	3,3	2,1	0	0			
	№3	7	4	3	0	0			
	№4	6	0	0	0	0			
	№5	6	0	0	0	0			
А-95 Е-50 (С=1000 мг/кг)	№1	5,1	6,5	5,8	5,8	5,9	0,558	0,715	128,1
	№2	4,2	5,6	5,6	5,8	5,9			
	№3	4,1	5,4	5,4	4,7	4,8			
	№4	8	8,5	8,5	8,6	8,6			
	№5	6,5	7,7	7,8	7	7			
А-95 Е-50 (С=2000 мг/кг)	№1	7	7,5	6,8	6,8	5,1	0,464	0,694	149,5
	№2	5,6	5,4	5,5	4,7	4			
	№3	5,4	6	6	4,5	4,5			
	№4	5,2	5	5,1	4,4	4,5			
	№5	6,1	6,5	6,5	5,8	4,1			
А-95 Е-50 (С=3000 мг/кг)	№1	5,2	4,8	4	3,2	2	0,562	0,750	133,4
	№2	4,8	3,4	3,5	2,1	0			
	№3	7,1	3	3,1	1,7	0,8			
	№4	5,9	5,5	5	3,8	1,7			
	№5	5,1	3,7	2	0	0			
ДП (С=1000 мг/кг) bio	№1	6,8	8,1	8,2	7,5	7,5	0,556	0,706	126,9
	№2	5,9	7	7,1	7,1	6,4			
	№3	5,1	6,6	6,7	6	6			
	№4	5	6,6	6,7	6,7	6,7			
	№5	5	6,5	6,6	6,6	5,9			
ДП (С=2000 мг/кг) bio	№1	5,2	6,4	5,8	5,8	5,1	0,598	0,741	123,9
	№2	7	7,5	7,6	7,6	7			
	№3	5,8	7	6,4	6,4	6,4			
	№4	6,1	6,6	6,6	5,9	5,3			
	№5	5,8	6,4	5,7	5,8	5,1			
ДП (С=3000 мг/кг) bio	№1	5,9	5,7	5,7	5	4,4	0,578	0,696	120,4
	№2	6,9	6	5,2	5,2	3,5			
	№3	5	4,9	4,3	4,3	3,5			
	№4	5,1	4,3	4,4	3,7	3			
	№5	6	5,2	4,5	4,6	3			