

УДК 553.9:663.6

АСЕПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ

Мельник Н. А., к.т.н., доцент
<https://orcid.org/0000-0002-1611-0285>

Мельник Л. М., д.т.н., професор
<https://orcid.org/0000-0002-2346-564X>

Ткачук Ю. В., викладач
<https://orcid.org/0009-0001-5177-9611>

Якименко А. В., аспірант
<https://orcid.org/0009-0004-0889-726X>

Національний університет харчових технологій, Київ, Україна

<https://doi.org/10.31073/foodresources2024-23-13>

Предмет. Загострення проблеми підвищення якості питної води потребує пошуку ефективних способів її очищення. Ефективним напрямком удосконалення процесу очищення питної води є використання природних дисперсних мінералів українських родовищ, які мають низьку собівартість, високі адсорбційні властивості, легко піддаються регенерації, модифікації, утилізації. **Мета.** Дослідити використання природних адсорбентів палигорськіту, глауконіту, морденіту для очищення води для пиття від бактерій та встановити екологічну безпечність використання палигорськіту для очищення води для пиття. **Методи.** Використано метод термоактивації адсорбентів, метод мікробіологічного дослідження (посів на стандартне середовище), метод температурно-програмованої десорбційної маспектрометрії. **Результати.** Представлені структурні відмінності в будові досліджуваних мінералів, з метою встановлення найефективнішого поглинача бактерій, що накопичується у воді для питного споживання і спричиняє небезпеку для здоров'я населення. Обґрунтовано вміст адсорбентів у воді для поглинання бактерій і рекомендовано оптимальну концентрацію досліджуваних мінералів в кількості 3,3% мас. Найефективнішим поглиначем бактерій із води виявився палигорськіт. Отримано максимуми десорбції фрагментів молекул різних мас в низько (100-180⁰С) та високотемпературних (250-450⁰С) зонах. Наукова новизна результатів. Наведено результати сорбції бактерій досліджуваними адсорбентами і дано можливе пояснення активності адсорбційної поверхні палигорськіта і глауконіта, які здатні утворювати водневі зв'язки з бактеріями за рахунок сил Ван-дер-Ваальса-Лондона. **Сфера застосування результатів.** На основі проведених лабораторних і промислових досліджень розроблено ТУ У15.9-31931145-002:2008 Вода питна "Благодатна". Технічні умови.

Ключові слова: питна вода, природні дисперсні мінерали, мікробне число, палигорськіт, глауконіт, морденіт

ASEPTIC PROPERTIES OF NATURAL MINERALS

Nataliia Melnyk, PhD, Docent
<https://orcid.org/0000-0002-1611-0285>

Liudmila Melnyk, D-r of Sc., Professor
<https://orcid.org/0000-0002-2346-564X>

Yuliia Tkachuk, Lecturer
<https://orcid.org/0009-0001-5177-9611>

Andrii Yakymenko, Postgraduate
<https://orcid.org/0009-0004-0889-726X>

National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine

Subject. Aggravation of the problem of improving the drinking water quality prompts a search for effective methods of its purification. An effective way to improve the drinking water purification process is to use natural dispersed minerals from Ukrainian deposits, which have low cost, high adsorption properties, and are easily regenerated, modified, and recycled. **Purpose.** To study the use of natural adsorbents palygorskite, glauconite, and mordenite for purifying drinking water from bacteria and to determine environmental safety of using palygorskite for drinking water purification. **Methods.** The method of thermal activation of adsorbents, the method of microbiological research (seeding on a

standard medium) and method of temperature-programmed desorption mass spectrometry have been used. **Results.** The article presents structural differences in composition of the studied minerals, with the aim of establishing the most effective adsorbent of bacteria that accumulate in drinking water and present a threat to public health. The article substantiates the content of adsorbents in drinking water for the adsorption of bacteria and recommends the optimal concentration of the studied minerals in the amount of 3.3 wt%. It has turned out that palygorskite is the most effective adsorbent of bacteria from water. Desorption maxima of molecular fragments of different masses in low (100-1800°C) and high-temperature (250-4500°C) zones have been established. Scientific novelty of results of research. The results of the sorption of bacteria by the studied adsorbents has been described and activity of the adsorption surface of palygorskite and glauconite, which are able to form hydrogen bonds with bacteria due to Van der Waals-London forces, has been explained. **Scope of results.** On the basis of the conducted laboratory and industrial research Technical standard TS U15.9-31931145-002:2008 "Blahodatna" drinking water has been developed.

Key words: drinking water, natural disperse minerals, microbial count, palygorskite, glauconite, mordenite

Постановка проблеми. В умовах прискореного розвитку багатьох галузей народного господарства раціональне використання водних ресурсів та розробка способів очищення води стає надзвичайно важливою технологічною і екологічною задачами. Чиста вода стала найдефіцитнішим продуктом.

Сильне забруднення рік і озер сполуками ртуті, хрому, міді, цинку, заліза, небезпечними для здоров'я, які потрапляють у водойми із промисловими стоками, мінеральними добривами і пестицидами, господарсько-фекальними стоками суттєво знижують якість водних середовищ, що робить воду не придатною для використання як для населення, так і для тваринного та рослинного світу.

Загострення проблеми підвищення якості питної води потребує пошуку ефективних способів її очищення.

Ефективним напрямком удосконалення процесу очищення питної води є використання природних дисперсних мінералів, які мають низьку собівартість, високі адсорбційні властивості, легко піддаються регенерації, модифікації, утилізації [1].

Українські родовища мають великі запаси природних дисперсних сорбентів (цеолітів та глинистих мінералів). Так, на сьогоднішній день в Україні понад 100 родовищ глинистих мінералів різних генетичних типів сумарним запасом понад 100 млн. тонн. Це Горбське, Пижевське, Бережанське і Курцевське родовища. Черкаське родовище є одним із найбільших не тільки на території України, а й в усьому світі. Виходячи з цього, актуальним для розвитку харчової промисловості України є проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень з метою удосконалення процесу адсорбційного очищення води для пиття природними дисперсними мінералами та наукового обґрунтування механізмів поглинання шкідливих домішок. При виборі конкретного виду сорбенту для очищення вод від забрудників слід надавати перевагу сорбентам із доступними обмінними іонами або сорбентам із розвинутим поровим простором, шаровою чи шарувато-стрічковою структурою [2].

Як показують дослідження, в залежності від їх конкретних характеристик природні дисперсні мінерали можуть застосовуватися для видалення з води різних видів забрудників. Так, завдяки механізму іонного обміну цеоліти добре адсорбують важкі метали, наприклад, мідь [3, 4], свинець, кадмій та цинк [5, 6]. Водночас, палигорскіт показує один з найкращих результатів при адсорбуванні відпрацьованих медичних препаратів [7, 8] та бактерій [9, 10].

Висока адсорбційна спроможність глинистих мінералів, їх широке застосування в багатьох галузях народного господарства, налагоджене добування в Україні і низька собівартість спонукали авторів дослідити ефективність використання природних адсорбентів для очищення питної води від бактерій (оскільки гігієнічні вимоги, що визначають придатність питної води для вживання, включають також безпеку в

епідеміологічному відношенні, яка визначається показниками наявності в ній небезпечних для здоров'я бактерій).

Глинисті мінерали складають групу шаруватих і шарувато-стрічкових силікатів, кристаліти яких мають чітко окреслену тривимірну будову з розмірами 1–10 мкм.

Відстані між атомами кисню у шарах кремнекисневих тетраедрів дорівнюють приблизно 0,255 нм, а товщина цих шарів – приблизно 0,493 нм. У більшості випадків вершини тетраедрів у шарах звернені в один бік, а основи лежать в одній площині. Склад шару кремнекисневих тетраедрів передається елементом (Si_2O_5). Характерною особливістю цих мінералів є те, що в їх структурі завжди є гідроксил OH , катіони Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} та інших металів, що знаходяться в міжшаровому просторі і зв'язані з вершинами тетраедрів. Кожний з атомів металу зв'язаний шістьма атомами гідроксилу або кисню, що знаходяться на однаковій відстані від нього. Товщина цієї структурної одиниці дорівнює 0,5 нм.

У деяких мінералах тетраедри SiO_2 частково замінені на Al_2O_3 . Відсутній заряд компенсують катіони K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , молекули води, які в ролі зв'язуючих елементів розташовані між шарами, що складаються з кремнекисневих стрічок та іонів, зв'язаних безпосередньо з ними. Відмінність взаємовідношень кремнекисневих стрічок, перелік пов'язаних з ними катіонів і характер заміщень окремих атомів у структурі природних мінералів створюють різноманітність їх властивостей.

Особливості структурної будови шаруватих мінералів визначають їх фізичні властивості і вид кристалів. Внаслідок наявності плоских сіток, вони мають, переважно, гексагональну симетрію, а шарувата будова обумовлює розщеплення їх на тонкі стрічки. Деякі глинисті мінерали мають волокнисту будову і за своїми структурними характеристиками нагадують амфіболи.

Для порівняння автори також вирішили дослідити ефективність використання цеоліту – морденіту для очищення питної води від бактерій, хоча розуміли, що оскільки морденіт має меншу кількість активних центрів на своїй поверхні, ніж глини, то його поглинальна спроможність буде меншою.

Мета. На основі комплексних теоретичних і експериментальних досліджень процесу адсорбційного очищення води для пиття глинистими мінералами науково обґрунтувати механізм адсорбції шкідливих домішок, що погіршують її якість, підібрати та дослідити найбільш ефективні природні адсорбенти серед низки доступних та дешевих адсорбентів, що розробляються в Україні для очищення питної води. Обґрунтувати екологічну безпеку застосування природних адсорбентів при очищенні води для пиття.

Матеріали та методи. Спочатку проводили підготовку адсорбентів (дисперсністю – 3 мм) шляхом термоактивації. Термоактивацію адсорбентів здійснювали в електрошафі СЕШ-1 при різних температурах. Попередньо зважені палигорськіт, глауконіт сушили при температурі 180°C протягом 3 год. Морденіт піддавали висушуванню при $t=250^\circ\text{C}$ протягом 4–5 год. Висушені бокси з наважками адсорбентів витримували в ексикаторі протягом 20 хв, а потім заповнювали ними адсорбери.

Після цього для дослідження бактерицидної дії природних дисперсних мінералів палигорськіту, глауконіту та морденіту брали воду із свердловини і вносили в неї попередньо термоактивовані мінерали при концентраціях 10; 5; 3,3; 2,5% мас., суміш витримували 60 хв. при постійному перемішуванні, потім фільтрували. Вміст бактерій визначали за наступною методикою.

Санітарно-бактеріологічна оцінка якості питної води базується на визначенні мікробного числа методом посіву на стандартне середовище – м'ясо-пептонний агар (МПА), який готують на м'ясному бульйоні, додаючи на 1л бульйону 10г пептону і 5 г NaCl . Утворюється густий гель МПА, прийнятий як стандартне середовище тому, що його склад відповідає умовам розвитку більшості сапрофітів. Інкубація посіву витримується при $t=37^\circ\text{C}$ протягом 24 год. Мікробне число виражають числом клітин в 1 мл води.

Згідно Державних санітарних правил і норм “Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання” колоній утворюючі одиниці (КУО)/см³ – не більше 100.

Крім того, для перевірки можливості вилучення компонентів зі складу природних мінералів у воду та утворення шкідливих речовин, що можуть додатково забруднювати питну воду при її контакті з адсорбентами, були проведені масспектрометричні дослідження адсорбентів до та після очищення води. Для цього досліджували зразки палигорськіту, глауконіту та морденіту піддавали дії температури, що змінювалася за певною програмою. Швидкість зростання температури обиралась достатньо повільною, щоб уникнути температурних градієнтів у зразках. В системі встановлювалась рівновага. Швидкість зміни температури складала 10°/хв. або менше. Леткі продукти термічного розкладу та термічної десорбції, що виділялись із зразків під дією температури, реєструвались та досліджувались за допомогою масспектрометра. Така схема експерименту дозволяла, надійно ідентифікувати леткі продукти і відстежити кінетику неізотермічного розкладу поверхневих комплексів у зразках. Параметри обладнання, встановлені в наших тестових експериментах такі: діапазон мас – 1 – 400 Дальтон, розділення мас до 10% інтенсивності 1/м, чутливість – 10⁻⁸ г; швидкість зміни температури знаходилась в діапазоні від 0,5 до 30°/хв. Середній час масспектрометричного дослідження одного зразка – біля двох годин.

Результати та їх обговорення. Отримані результати мікробіологічних досліджень води подані на рисунку 1.

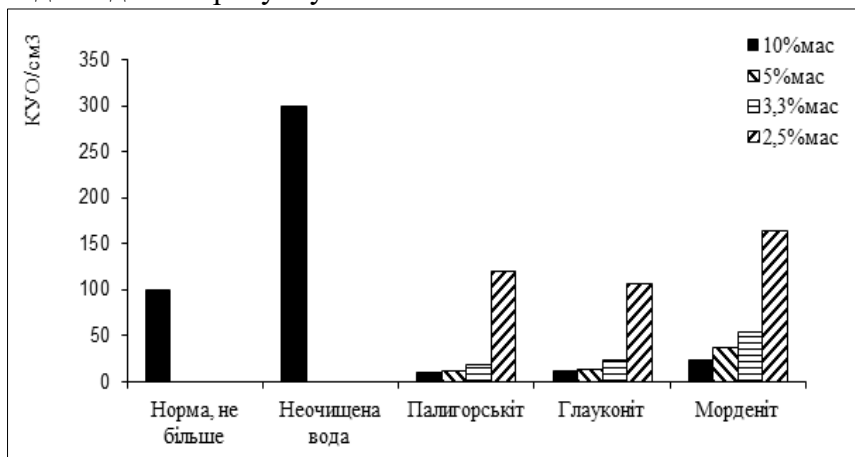


Рис. 1. Вміст бактерій в 1 см³ води, очищеної палигорськітом, глауконітом, морденітом (КУО/см³)

КУО/см³, очищеної глауконітом складав 30 КУО/см³, очищеної морденітом – 42 КУО/см³ (для порівняння початковий вміст бактерій в неочищеній воді складав 300 КУО/см³, а нормований вміст бактерій у воді повинен бути не більше 100 КУО/см³).

Вміст адсорбента у воді 2,5% мас. не може бути використаний для поглинання бактерій, оскільки не досягаються вимоги стандарту. Кількість адсорбента у воді 10, 5 та 3,3% мас. є найбільш ефективною для палигорськіта, глауконіта та морденіта. Враховуючи незначні відмінності між водою, очищеною від бактерій палигорськітом, глауконітом і морденітом у кількості 10; 5; 3,3% мас. доцільно рекомендувати для очищення води від мікроорганізмів концентрацію адсорбентів 3,3% мас.

На думку авторів, активність адсорбційної поверхні палигорськіта і глауконіта щодо бактерій можна пояснити наявністю на ній гідроксильних груп, які здатні утворювати водневі зв'язки з бактеріями за рахунок сил Ван – дер – Ваальса –Лондона, водневих зв'язків адсорбента з карбоксильними групами поверхні клітин.

Аналіз рис. 1 дає можливість зробити наступні висновки: із трьох досліджених природних мінералів найвищу адсорбційну спроможність щодо бактерій, присутніх у питній воді, має палигорськіт, потім глауконіт і найнижчу – морденіт. Так, вміст бактерій у 1 см³ води, очищеної палигорськітом, складав 20

Оскільки було встановлено, що палигорськіт має найвищу адсорбційну спроможність щодо бактерій, то на рис. 2 та рис. 3 цієї статті також наводяться отримані характерні термомаспектрограми палигорськіта до та після очищення води.

Як видно із рис. 2, 3 термомаспектрограми палигорськіта демонструють чіткі піки масзаряджених фрагментів молекул, що видаляються з поверхні адсорбента у процесі термопрограмованої десорбції. Кожному піку відповідає залишок певної сполуки визначеної молекулярної маси. По співвідношенню цих піків можна наближено стверджувати, яких залишків більше, а яких – менше.

Можна бачити, що максимуми десорбції фрагментів молекул різних мас спостерігаються в низько (100–180°C) та високотемпературних зонах (250–450°C).

Низькотемпературні адсорбційні максимуми пов'язані з видаленням адсорбційно-зв'язаної води та розчинених в ній вуглеводнів ($m/z=16, 17, 28$) з поверхневого шару палигорськіту.

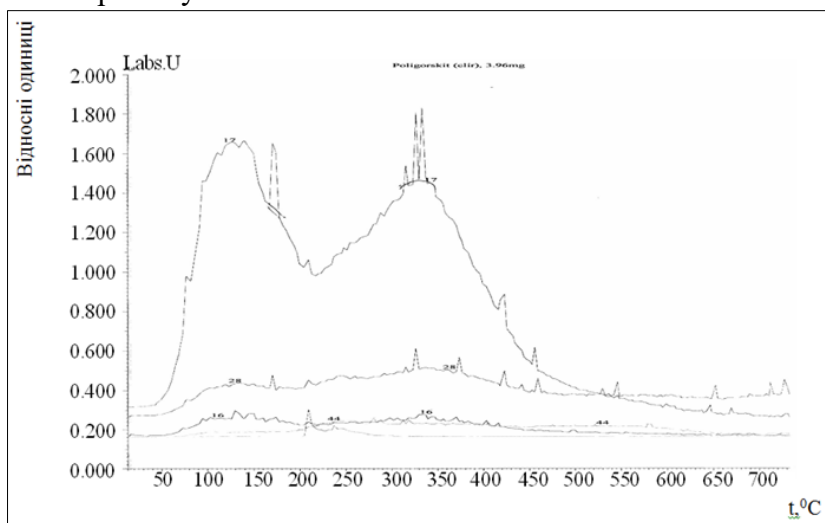


Рис. 2. Термомаспектрограма палигорськіта до адсорбції домішок із води, взятої із свердловини

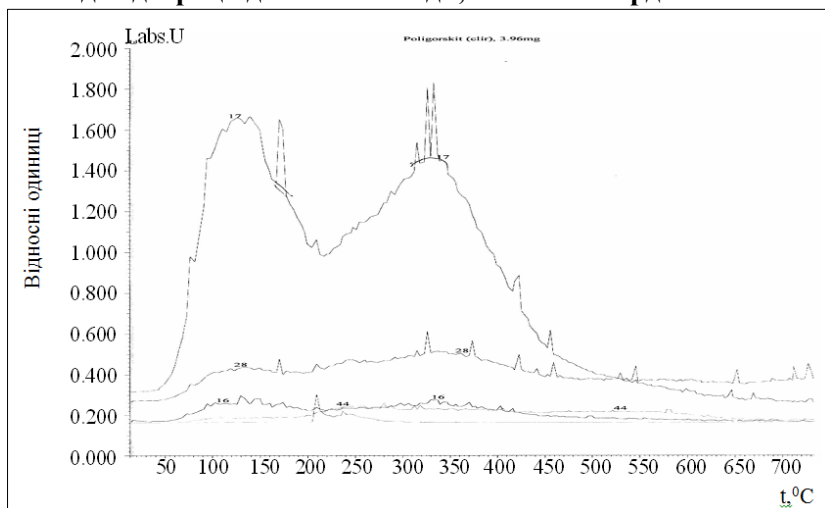


Рис. 3. Термомаспектрограма палигорськіта після адсорбційного очищення води, взятої із свердловини

фазі його молекули утворюють міцні водневі зв'язки з молекулами води і адсорбуються в порах адсорбенту. Можна припустити, що молекули CO_2 утворюють різні за міцністю зв'язки з поверхневими активними центрами і видаляються з поверхні мінералів, як і молекули води, в декілька стадій у низько та у високо температурних зонах.

Видалення фрагментів молекул у високотемпературній області зумовлюється руйнуванням гідроксильного покриття мінералів, а також, міцно зв'язаної в тонких порах води та деяких залишків вуглеводнів. Можна стверджувати, молекулярні фрагменти з $m/z=17$ відносяться до гідроксильних груп. Смуга з $m/z=16$ відноситься до позитивно зарядженого атому кисню, який з'являється внаслідок іонізації молекул води та груп OH- опромінюючими електронами.

Молекулярні фрагменти з $m/z=28$ та $m/z=44$, ймовірно, відносяться до заряджених фрагментів молекул CO та CO_2 . Присутність молекул вуглекислого газу в десорбованій фазі палигорськіта не викликає сумнівів, оскільки цей газ є складовою атмосферного повітря, а в конденсованій

Водночас, результати дослідження показують, що піки фрагментів молекул органічних речовин у десорбованій фазі термомаспектрограм палигорськіта відсутні, що певним чином свідчить про екологічну безпеку цього природного дисперсного мінералу.

Висновки. Із трьох досліджених природних мінералів найвищу адсорбційну спроможність щодо бактерій, присутніх у питній воді, має палигорськіт, потім глауконіт і найнижчу – морденіт. Активність адсорбційної поверхні палигорськіта і глауконіта щодо бактерій можна пояснити наявністю на ній гідроксильних груп, які здатні утворювати водневі зв'язки з бактеріями за рахунок сил Ван – дер – Ваальса –Лондона, водневих зв'язків адсорбента з карбоксильними групами поверхні клітин.

Для очищення води від мікроорганізмів слід використовувати палигорськіт у кількості 3.3% мас.

Адсорбовані природними адсорбентами бактерії видаляються разом з осадам.

На основі проведених лабораторних і промислових досліджень розроблено ТУ У15.9-31931145-002:2008 Вода питна “Благодатна”. Технічні умови.

За методом температурно-програмованої десорбційної маспектрометрії доведена відсутність вилучення компонентів палигорськіта у воду та утворення шкідливих речовин, що можуть додатково забруднювати питну воду при її контакті з адсорбентом.

Бібліографія

1. Singh N. B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna (2018). Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology and Innovation*, Vol. 11, P. 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.
2. Долінський А. А., Ободович О. М., Гусятинська Н. А., Сидоренко В. В. (2018). Реалії сьогодення та перспективи майбутньої підготовки питної та технологічної води. *Наукові праці НУХТ*, 23(2), 247–255, <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2018-24-2-3>.
3. Корінько І. В., Панасенко Ю. О. (2012). Інноваційні технології водопостачання. Харків:ХНАМГ. 208 с.
4. Марценюк О. С., Марценюк Л. С., Маринін А. І., Ткачук Н. А. (2021). Вода в харчовій промисловості і побуті. Київ: Видавничий дім “Кондор”. 136 с.
5. Запольський А. К. (2005). Водопостачання, водовідведення та якість води. Київ “Вища школа”. 671 с.
6. Марценюк О. С., Шевченко О. Ю., Ткачук Н. А., Маринін А. І. (2017). Коливання, пульсації і нестационарні режими у сорбційних процесах: монографія. Київ: Кондор-Видавництво. 472 с.
7. Tsai Y.-L., Chang P.-H., Gao Z.-Y., Xu X.-Y., Chen Y.-H., Wang Z.-H., Chen X.-Y., Jiang W.-T. (2016). Amitriptyline removal using palygorskite clay. *Chemosphere*, Vol. 155, P. 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.062>.
8. Chang P.-H., Li Z., Yu T.-L., Munkhbayer S., Kuo T.-H., Hung Y.-C., Jean J.-S., Lin K.-H. (2009). Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol.165 (1–3), P. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.113>.
9. Pardo L., Domínguez-Maqueda M., Cecilia J. A., Rodríguez M. P., Osajima J., Morinigo M. A., Franco F. (2020). Adsorption of Salmonella in Clay Minerals and Clay-Based Materials. *Minerals*, Volume 10 (2), 130. <https://doi.org/10.3390/min10020130>.
10. Unuabonah E. I., Ugwuja C. G., Omorogie M. O., Adewuyi A., Oladoja N. A. (2018). Clays for Efficient Disinfection of Bacteria in Water. *Applied Clay Science*, Vol. 151, P. 211–223. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.005>.

References

1. Singh, N. B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna (2018). Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology and Innovation*, Vol. 11, P. 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.
2. Dolinsky, A. A., Obodovych O. M., Husyatynska N. A., Sydorenko V. V. (2018). Realii syogodennya ta perspektvyv maybutnyoi pidgotovky pytnoi vody ta tekhnologichnoi vody [Today's realities and future prospects for processing drinking and technological water]. *Naukovi pratsi NUHT*

[Scientific works of NUFT], 23 (2), 247–255. [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2018-24-2-3>.

3. Korinko, I. V., Panasenko, Yu. O. (2012). Innovatsiini tekhnologii vodopostachannya [Innovative technologies of water supply]. Kharkiv: KhNAUE, 208. [in Ukrainian].

4. Martsenyuk, O. S., Martsenyuk, L. S., Marynin, A. I., Tkachuk, N. A. (2021). Voda v kharchovii promyslovosti i pobuti [Water in food industries and everyday life]. Kyiv: Vydavnychiy dim “Kondor” [Publishing House “Kondor”], 136. [in Ukrainian].

5. Zapolsky, A. K. (2005). Vodopostachannya, vodovidvedennya ta yakist vody [Water supply, water sewage and water quality]. Kyiv “Vyscha Schkola”, 671 [in Ukrainian].

6. Martsenyuk, O. S., Shevchenko, O. Yu., Tkachuk, N. A., Marynin, A. I. (2017). Kolyvannya, pulsatsii i nestatsionarni rezhymy u sorbtsiinyh protsessah: monografiya [Oscillations, pulsations and non-stationary regimes in sorption processes: monograph]. Kyiv: Kondor-Vydavnytstvo [Kondor-Publishing company], 472. [in Ukrainian].

7. Tsai, Y.-L., Chang, P.-H., Gao, Z.-Y., Xu, X.-Y., Chen, Y.-H., Wang, Z.-H., Chen, X.-Y., Jiang, W.-T. (2016). Amitriptyline removal using palygorskite clay. Chemosphere, Vol. 155, P. 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.062>.

8. Chang, P.-H., Li, Z., Yu T.-L., Munkhbayer S., Kuo, T.-H., Hung, Y.-C., Jean J.-S., Lin, K.-H. (2009). Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite. Journal of Hazardous Materials, Vol. 165 (1-3), P. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.113>.

9. Pardo, L., Domínguez-Maqueda, M., Cecilia, J. A., Rodríguez, M. P., Osajima, J., Morinigo, M. A., Franco, F. (2020) Adsorption of Salmonella in Clay Minerals and Clay-Based Materials. Minerals, Volume 10 (2), P. 130. <https://doi.org/10.3390/min10020130>.

10. Unuabonah, E. I., Ugwuja, C. G., Omorogie, M. O., Adewuyi, A., Oladoja, N. A. (2018). Clays for Efficient Disinfection of Bacteria in Water. Applied Clay Science, Vol. 151, P. 211–223. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.005>.