

Шифр «АВТОСЕРВІС»

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД
АВТОСЕРВІСНИХ ПІДПРИЄМСТВ БІОТЕХНОЛОГІЧНИМ
МЕТОДОМ

ЗМІСТ

	сторінки
ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	4
1.1. Характеристика автомийного підприємства як джерела забруднення стічних вод.....	4
1.2. Методи очищення стічних вод автосервісних підприємств....	7
1.3. Методи очищення виробничих стічних вод автосервісних підприємств від нафтопродуктів.....	8
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	13
РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ.....	15
РОЗДІЛ 4. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ.....	19
ВИСНОВКИ.....	23
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	25

Анотація

Останнім часом для України все більш нагальною стає проблема швидкого погіршення якості водних ресурсів. Основними причинами забруднення поверхневих вод є скидання неочищених та недостатньо очищених виробничих стічних вод підприємств, які забруднені поверхнево-активними речовинами, нафтопродуктами, іонами важких металів тощо. Розвиток сучасних підприємств обслуговування автомобілів привнесло ще одну екологічну проблему – стічні води автотранспортних підприємств. Кількість автомийок в містах збільшується з кожним днем, в той час, як якість очищення стічних вод таких міністанцій не задовольняє існуючим вимогам. Тому, з метою охорони природних водних об'єктів і підвищення якості очищення води актуальним є питання розробки ефективних, економічно вигідних та екологічно безпечних технологій.

Метою роботи є розробка, теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка технології очищення стічних вод автосервісних підприємств від нафтопродуктів біотехнологічним методом.

Вибір мети досліджень зумовив необхідність вирішення таких **завдань**:

- схарактеризувати основні технологічні етапи стічних вод автосервісних підприємств, їх хімічний склад та існуючі технології очистки;
- розробити та теоретично обґрунтувати технологію очищення стічних вод автосервісних підприємств від нафтопродуктів біотехнологічним методом;
- дослідити якісний та кількісний склад стічних вод автосервісних підприємств на основних етапах експериментально змодельованого технологічного процесу та ступінь очищення стоків.

Об'єкт дослідження – стічні води автосервісних підприємств.

Предмет дослідження – процес очищення стічних вод автосервісних підприємств від нафтопродуктів.

Методи дослідження – спеціальні аналітичні, хімічні, фізико-хімічні методи досліджень.

Наукова новизна. На основі проведених досліджень вдосконалено технологію очистки стічних вод автосервісних підприємств біотехнологічним методом шляхом використання консоціуму мікроорганізмів.

Робота складається з 4 розділів обсягом 28 сторінок, рисунків – 3, таблиць - 5, використаних наукових джерел – 39.

Ключові слова: стічні води, автосервісні підприємства, нафтопродукти, використання мікроорганізмів.

ВСТУП

Останнім часом для України все більш нагальною стає проблема швидкого погіршення якості водних ресурсів. Основними причинами забруднення поверхневих вод є скидання неочищених та недостатньо очищених виробничих стічних вод підприємств, які забруднені поверхнево-активними речовинами, нафтопродуктами, іонами важких металів, різноманітними барвниками, дубильними речовинами тощо. Небажання підприємств влаштовувати власні локальні очисні споруди для попереднього очищення виробничих стічних вод – ось чи не основні реалії сьогодення. Проте вони не дають того ступеня очищення вод від нафтопродуктів, що відповідав би всім нормативним показникам. Тому, з метою охорони природних водних об'єктів і підвищення якості очищення води актуальним є питання розробки ефективних, економічно вигідних та екологічно безпечних технологій.

Метою роботи є розробка, теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка технології очищення стічних вод автосервісних підприємств від нафтопродуктів біотехнологічним методом.

Вибір мети досліджень зумовив необхідність вирішення таких **завдань**:

- схарактеризувати основні технологічні етапи стічних вод автосервісних підприємств, їх хімічний склад та існуючі технології очистки;
- розробити та теоретично обґрунтувати технологію очищення стічних вод автосервісних підприємств від нафтопродуктів біотехнологічним методом;
- дослідити якісний та кількісний склад стічних вод автосервісних підприємств на основних етапах експериментально змодельованого технологічного процесу та ступінь очищення стоків.

Об'єкт дослідження – стічні води автосервісних підприємств.

Предмет дослідження – процес очищення стічних вод автосервісних підприємств від нафтопродуктів.

Методи дослідження – спеціальні аналітичні, хімічні, фізико-хімічні методи досліджень.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Характеристика автомобійного підприємства як джерела забруднення стічних вод

У наш час зі збільшенням кількості автомобілів, збільшилася і кількість автосервісних підприємств. Одним з пріоритетних завдань еколого-економічних досліджень є узгодження інтересів бізнесу і оздоровлення навколишнього середовища, участь підприємців у розробці та реалізації механізму забезпечення сталого розвитку країни [1].

Перші якісні автосервісні підприємства з'явилися на початку 90-х років ХХ століття, до цього моменту в основному автомобілі мили переважно ручним способом: на спеціальних спеціальних майданчиках, або біля природних водойм, без засобів очищення води, що зрозуміло негативно позначалося на навколишньому середовищі. Автосервісні підприємства є джерелом 80-85 % виробничих стічних вод автопромислового комплексу [2]. Водний баланс території мийки автомобілів формується внаслідок взаємодії складових його показників, тобто обсяги зливого стоку, обсяг інфільтрації і величини випаровування, які впливають на зміни запасів вологи на водозборі. Нажаль локальні очисні споруди, де акумулювалася стічна вода з наступним її очищенням не завжди існують на підприємстві, що не дозволяє зберегти екологічний баланс. При виборі очисної споруди необхідно враховувати екологічні вимоги до ступеня очищення поверхневих стоків, надійність споруд, а також природньо-кліматичні, гідрологічні та ґрунтові умови території будівництва. Мийка автотранспорту використовують значну кількість чистої прісної води і утворення великого обсягу стоків, що поряд з великими «водними» проблемами неприпустима.

Якісно очистити автомобіль від забруднень тільки за допомогою води під великим тиском з малими витратами неможливо. Тому в технологічних схемах очисних споруд застосовуються спеціальні миючі засоби, що містять

поверхнево-активні речовини, які також потрапляють в стічні води автосервісного підприємства. Шкідливими речовинами, які містяться в стічних водах автомийок і завдають значної шкоди навколишньому середовищу, зокрема водним об'єктам, є нафтопродукти, солі важких металів, СПАР, автошампуні [3]. За чинними нормативними документами воду від мийки автомашин допускається скидати у міську мережу каналізації тільки при їх очищенні на локальних очисних спорудах. Основною вимогою екологічного законодавства - використання для мийки автомобілів тільки зворотню воду, а питну - як виняток.

Морфологічний склад забруднювачів, що потрапляють у води, що утворюються після миття автомобілів, і визначають їх фізичні і хімічні властивості, включає в себе, як правило, такі інгредієнти: моторна олива; асфальт; пісок; МОР; ПАВ; солі важких металів; різні види палива; миючі речовини. Концентрація вуглеводнів в стічних водах досягає 10 мг/л. Автомобільні миючі засоби зазвичай складаються з набору компонентів, як розчиняють різні види забруднень, так і поліпшують їх відділення від поверхні кузова. Сюди входять лужні сполуки, поверхнево-активні речовини, дезінфікуючі добавки, ароматичні речовини і т. д. Важливу роль відіграють речовини, що запобігають повторне відкладення забруднень з миючого розчину на відмиту поверхню, а також речовини, що поліпшують розчинення у воді основних миючих компонентів [3, 4].

Аналізи води після миття автомобілів показують, що вміст у ній твердих частинок зазвичай не менше 200 мг/л, концентрація ПАР коливається в межах 5-15 мг/л, нафтопродуктів не більше 3 мг/л, а БПК може бути від 50 до 200 мг O₂/л.

Типовий склад забруднень стічних вод автомийки з основних забруднювачів (при митті легкових і вантажних автомобілів), який встановлений на підставі аналізу інформації (табл. 1.1). Так, наприклад, за даними літератури і [3-5] стічна вода має характеристики, що наведені в таблиці 1.1.

Дисперсний склад забруднюючих речовин визначається розподілом частинок суспензій і нафтопродуктів за розмірами в стоках автомийок (табл. 1.2, 1.3).

Регламентовані основні види і концентрації забруднень, які можуть бути присутніми у воді, що пройшла через автомийку, а також після її очищення. Очищена вода може бути придатна для повторного використання, якщо концентрації забруднень не перевищують такі гранично допустимі значення [6]: зважені речовини – 40 мг/л; БПК_{повн} – 80 мг О₂/л; нафтопродукти – 15 мг/л; залізо (заг.) – 5 мг/л; рН– 6,5–8,5.

Таблиця 1.1. – Склад стічних вод автомийки.

Найменування забруднювача	Вміст, мг/л
Зважені речовини,	Не більше 1500
нафтопродукти	Не більше 75
БПК	Не більше 200
СПАВ	Не більше 15

Таблиця 1.2 – Розподіл за розмірами частинок суспензій.

Розміри частинок, мкм	Частка, %
$d \leq 250$	24,2
$250 < d \leq 500$	35,9
$500 < d \leq 1000$	22,3
$1000 < d \leq 3000$	11,8
$3000 < d \leq 5000$	5,8

Таблиця 1.3 – Розподіл за розмірами частинок нафтопродуктів.

Розміри частинок, мкм	Частка, %
$5 < d \leq 20$	0,4
$20 < d \leq 60$	0,4
$60 < d \leq 100$	0,4
$100 < d \leq 140$	9,8
$140 < d \leq 200$	85,4

Воду з таким складом забруднень не можна зливати ні на відкриту місцевість, ні у водойми. Для цього пред'являються більш жорсткі нормативні вимоги до складу забруднень відведених вод: зважені речовини – 3 мг/л; БПК₅ –

3 мг O_2 /л; ГДК-30 мг O_2 /л; загальні колиформні бактерії-20 (в 100 мл); термотолерантні колиформні бактерії-10 (в 100 мл); колифаги-10 (в 100 мл).

Концентрації інших забруднень у стічних водах при скиданні у водойми відповідно до сучасних вимог не повинні перевищувати: для амонію сольового (NH_4^+) – 2 мг/л; нітратів (NO_3^-) – 10 мг/л; по БПК₂₀₋₃₋₄ мг / л; по зваженим речовинам –3–5 мг/л.

1.2. Методи очищення стічних вод автосервісних підприємств

Оптимальний спосіб утилізації відпрацьованої води на автомийці – скидання в каналізаційну систему. Але без попереднього очищення стічних вод від ПАР (поверхнево-активних речовин) скидати відпрацьоване середовище в каналізацію забороняє законодавство. Такі стоки засмічують каналізацію, негативно впливають на навколишнє середовище і здоров'я людей.

Грамотно спроектовані очисні установки для автомийок дозволяють очищати відпрацьоване середовище від ряду забруднень: хімічно активних миючих засобів; нафтопродуктів; забруднень з поверхні транспортних засобів; заліза, солей жорсткості і хлору [3-5].

Технічні стоки на автомийці проходять кілька етапів очищення (рис. 1.1.):

1. Стоки потрапляють у первинний відстійник, накопичувальний резервуар. Вода забирається резервуара занурювальним насосом.

2. Вода, що надходить з резервуара йде у фільтр очищення від зважених домішок (піщана колона); з відстійника (резервуар з брудними стоками) вода подається заглибним насосом спочатку в піщано-гравійну фільтруючу колону ємність де проводиться хімічна коагуляція (флокуляція) води видалення зважених домішок шляхом утворення пластівців в ємності, в якій відбувається дистиляція (випарювання води і видалення сухого залишку).

3. Очищена вода збирається в резервуар для чистої технічної води (200-1000 л) і готова до подальшого вживання, вона призначена для миття автомобілів. Іноді в цей резервуар додаються спеціальні хімічні речовини, що нейтралізують запах, а при необхідності знебарвлюють отриману після

очищення воду. Це може робити електричний або механічний дозатор. З ємності, очищену воду забирає станція підвищеного тиску і подає її на апарати високого тиску.

4. Очищену воду рекомендується використовувати при попередньому і основному процесах мийки з подальшим обполіскуванням автомобіля чистою водою. Погружний насос підвішується за допомогою троса і спеціального тримача в насосному відстійнику. За допомогою гнучкого шланга, муфт і перехідників погружний насос з'єднується з трубопроводом відповідно до схеми водопостачання. В установці передбачений кран перемикає чиста / оборотна вода. Це дозволяє при бажанні подавати в зону мийки чисту воду (водопровід), а зворотний (очищену) воду пускати в іншому напрямку (утилізувати). В цей же резервуар можна додавати чисту воду з системи і далі використовувати за призначенням, для миття автомашин.

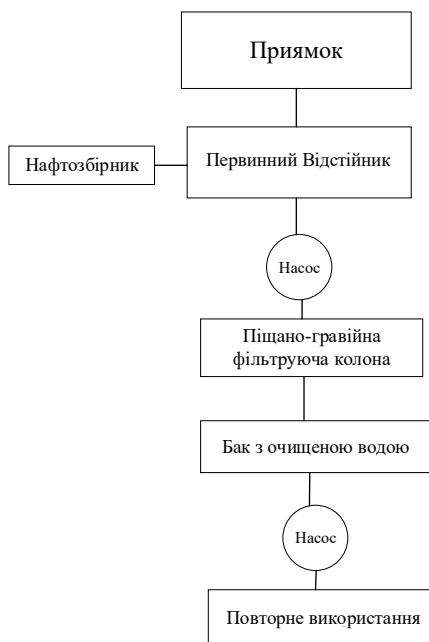


Рис. 1.1 – Принципова технологічна схема очищення стічної води на автомобільному підприємстві

1.3. Методи очищення виробничих стічних вод автосервісних підприємств від нафтопродуктів

Способи очищення забруднених промислових вод можна об'єднати в такі групи: механічні, фізичні, фізико-механічні, хімічні, фізико-хімічні, біологічні,

комплексні [7, 8].

Найбільш ефективними способами видалення нафтопродуктів є електрофлотація, сорбція, зворотний осмос. Однак, це не дешево задоволення, тому все більше розробок та інновацій з'являється в області очищення стічних вод за допомогою фільтрування. Як фільтруючий матеріал використовують еластичний поліуретан, сипрон, вазатрон, пористе скло, металева фольга і т. д. В якості завантаження використовуються пісок, подрібнений антрацит, гравій, кварц, мармур, хмиз, керамічна крихта, металургійні шлаки, деревне вугілля, полімерні матеріали (пінополістирол та ін.) [9].

Біологічний (базується на мікробіологічному розкладанні нафти за допомогою нафтоокислюючих бактерій): при температурі менше 10 °С бактерії практично «не працюють», оптимальна температура для них 20-30 °С. Переваги біологічного методу можливість видаляти різноманітні органічні сполуки, в тому числі токсичні, відносно невисока експлуатаційна вартість, проте до недоліків слід віднести високі капітальні затрати, необхідність суворого дотримання технологічного режиму очищення, токсична дія на мікроорганізми деяких органічних сполук [10-12].

У навколишньому середовищі нафтопродукти головним чином розкладаються бактеріями, водоростями, дріжджами та грибами, але ця здатність дуже варіабельна – від 6 % до 82 % у грибів, 0,13–50 % у бактерій, 0,003–100 % у морських бактерій. Найбільш активними у біодеградації вуглеводнів є бактерії *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Pseudomonas* та коринеформи. Окремі мікроорганізми здатні метаболізувати лише обмежену кількість вуглеводневих субстратів. Їх сукупність з усіма можливими ензиматичними властивостями може ефективніше, ніж поодинокі види, руйнувати комплексну суміш вуглеводнів у воді [13 -16].

Відомо широкий спектр гетеротрофних мікроорганізмів представників родів *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, *Arenimonas*, *Bacillus*, *Desulfobacterium*, *Rhodococcus* та інших, які здатні утилізувати нафтопродукти [17-21]. До

найбільш активних деструкторів вуглеводнів нафти відносяться бактерії роду *Pseudomonas* – типові хемоорганогетеротрофи, які здатні засвоювати вуглеводні як єдине джерело вуглецю та енергії [18]. Відомий штам *Pseudomonas putida* 36, що володіє здатністю до біодеградації нафти і нафтопродуктів [19]. Недоліком даного штаму є те, що він росте і утилізує нафту дуже повільно і лише при високій температурі (28-42°C). На 30 добу *Pseudomonas putida* 36 утилізує 68-74% нафти. Недоліком штаму є його низька ефективність, особливо в умовах високого вмісту нафти і нафтопродуктів вуглеводородо вмістному субстраті.

Bacillus – штам бактерій *Bacillus subtilis* – деструктор нафти і нафтопродуктів, який може бути використаний для очищення ґрунту і води від нафти і нафтопродуктів (дизельне паливо, моторне масло, масло гідравлічне, газовий конденсат). Недоліком відомих штамів є те, що вони не можуть розвиватися і утилізувати нафту і нафтопродукти при температурах +5 і +40°C, а також те, що для нарощування біомаси з клітин штамів *Bacillus atropheus* IPNG-ELA-2 і *Bacillus vallismortis* ВКІМ В-11017 потрібне спеціальне середовище з додаванням перфторвуглеців, що не економічно і ускладнює процедуру накопичення клітинної біомаси штамів, які використовуються для очищення ґрунту і води від нафти і нафтопродуктів [21].

Pseudomonas – штам бактерій *Pseudomonas delhiensis* КТ-13 ВКІМ В-11400 є аэробом, зростає при температурах від +6 °С до +33°C у діапазоні рН 6,0-8,0 од. Температурний оптимум 27-29°C, оптимум рН 6,5-7,5 од., в якості джерела вуглецю споживає глюкозу, не використовують сахарозу, прототроф, додаткових факторів росту не потребує. Володіє біодеструкційною активністю відносно С-С зв'язків нафти і нафтопродуктів, використовуючи утворюються при розщепленні сполук вуглецю для росту клітин.

Біохімічні процеси деградації нафти за участю мікроорганізмів включають у себе декілька типів ферментних реакцій на основі оксигеназ, дегідрогеназ і гідролаз, які здійснюють ароматичне та аліфатичне гідроксилування, окисне дезамінування, гідроліз та інші біохімічні перетворення вихідних нафтових речовин і проміжних продуктів їхнього розпаду. Окиснення вуглеводнів

більшістю мікроорганізмів здійснюється за допомогою адаптивних ензимів за наявності молекулярного кисню. Проміжними продуктами при розпаді вуглеводнів найчастіше є спирти, альдегіди і жирні кислоти. Споживання нафтових вуглеводнів аеробами супроводжується утворенням високомолекулярних спиртів, нафтових кислот, альдегідів та ефірів, а також утворення низькомолекулярних органічних сполук, зокрема, летких жирних кислот, які можуть використовуватися анаеробними бактеріями – метаноутворюючими та сульфатовідновлювальними [20].

За сприятливих умов нафтоокислюючі бактерії руйнують практично всі вуглеводні від метану до самих важких залишків. Проте, найбільш важкі фракції нафти важче піддаються впливу. Частково це обумовлено малою здатністю до диспергування, а також тим, що вони мають меншу площу поверхні. Алкани легко піддаються деградації, проте ароматичні вуглеводні є найбільш прийнятними джерелами вуглецю та енергії для бактерій [14-16]. Продукти неповного окиснення вуглеводнів (гідропероксиди, спирти, кетони, альдегіди, ліпіди, органічні кислоти, амінокислоти, нуклеотиди, пігменти, цукри, полісахариди, феноли), у свою чергу, є субстратом для мікробної атаки. Вибіркове відношення бактерій до різних вуглеводнів може бути зумовлене характером розподілу їх у водному середовищі і механізмом проникнення у клітину. Згідно з існуючими уявленнями, кінетика накопичення вуглеводнів у клітинах має ступінчастий характер. Перша стадія – сорбція на поверхні клітини, друга – метаболічна, при якій відбувається дифузія вуглеводнів через клітинну стінку і розчинення в ліпідах цитоплазматичної мембрани [14].

До основних чинників, які впливають на доступність вуглеводнів для бактеріального окислювання належать: наявність у мікроорганізмів відповідної системи ферментів, відносна розчинність вуглеводню, придатність вуглеводню до транспорту через клітинну оболонку, відсутність специфічної токсичної дії на цитоплазму самого вуглеводню чи продуктів його окиснення [17, 19].

Основною проблемою при мікробіологічній біодеструкції є підвищення ефективності мікробної ремедіації за допомогою різноманітних факторів:

температури, аерації, ступеня дисперсії нафти, кислотно-лужної рівноваги, наявності біогенних сполук.

Швидкість біодеградації нафти залежить від ступеня дисперсії її у воді, а також доступності забруднюючого агента (часто гідрофобного) для водної мікрофлори та належного рівня аерації. Швидкість мінералізації таких високомолекулярних ароматичних вуглеводнів, як нафталін і фенатрен, більше пов'язана з їхньою розчинністю у воді, ніж із загальною концентрацією цих сполук. Мікробіологічна деградація довгих ($\geq C_{12}$) алканів, для яких розчинність менша, ніж $0,01 \text{ мг/дм}^3$, відбувається швидше, ніж темпи розчинення цих вуглеводнів [22, 23]. Швидкість деградації таких вуглеводнів прямо залежить від площі поверхні часточок цих вуглеводнів, з якими може прямо взаємодіяти мікробна клітина – редуцент. Отже, при утворенні емульсії цих вуглеводнів площа поверхні суттєво зростає, підвищуючи таким чином швидкість деградації. Із цього випливає, що темпи біодеградації багатьох вуглеводнів не залежать від їхньої концентрації, на відміну від більшості розчинних органічних сполук. Підвищені концентрації вуглеводнів, які не диспергують у воді, а утворюють плівку, можуть спричинити пригнічення біодеградації за рахунок обмеження доступу кисню та поживних речовин до мікроорганізмів [19].

На біодеградацію нафтопродуктів впливає температура та рН середовище. Низькі температури збільшують в'язкість нафти, зменшують леткість токсичних коротколанцюгових алканів і збільшують їхню розчинність у воді. Усе це пригнічує біодеградацію нафтопродуктів. Для нафтоокислюючих мікроорганізмів температурний градієнт в інтервалі від 0 до $+40 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює 3.0 , тобто при збільшенні температури в зазначеному інтервалі на кожні $10 \text{ }^\circ\text{C}$ швидкість утилізації вуглеводнів зростає у три рази. Лише незначні кількості нафти можуть підлягати біодеградації в арктичних льодовиках і заморожених ґрунтах тундри. Підвищені температури (від $+30$ до $+40^\circ\text{C}$) збільшують швидкість метаболізму вуглеводнів до максимуму, але підвищують токсичну дію вуглеводнів на мембрани клітин [24].

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Програмою експериментальних досліджень передбачено збір необхідної інформації для вирішення поставлених завдань, обґрунтування оптимальних параметрів роботи технічних засобів очищення стічних вод автосервісних підприємств та їх покращення. При цьому основними завданнями експериментальних досліджень були:

- верифікація теоретичних принципів і тверджень, що визначають характер і структуру процесів проектування;
- оцінка адекватності розроблених моделей при оптимізації параметрів запропонованих технічних рішень і експериментальне підтвердження їх ефективності.

Незалежно від способу подання об'єкта, виду і характеру його зміни основним при оптимізації систем є вибір найбільш оптимального рішення. Для вирішення таких складних завдань було застосовано методологію системного підходу, яка спрямована на комплексне вивчення об'єктів і процесів. Характерною особливістю зазначеної методології є застосування експериментального моделювання систем і заміщення на час аналізу реального об'єкта подібною йому моделлю.

Дослідження проводилися в науково-дослідній лабораторії кафедри екології та природоохоронних технологій Одеської національної академії харчових технологій.

Об'єктом дослідження обрано зливні води підприємства автосервісного підприємства.

У лабораторних дослідженнях використовували стандартні методи хімічного аналізу: масову концентрацію нафтопродуктів спектрофотометричним методом за МВВ 081/12-0230-05 [25]; вміст завислих речовин (каламутність води) за [26]; забарвлення води за ДСТУ SSO 7887:2003 [27]; рН за ДСТУ 4077-2001 [28]; сухий залишок за КНД 211.1.4.042-95 [29]; лужність води за ДСТУ ISO

9963-1:2007 [30]; ХСК за ДСТУ ISO 6060: 2003 [31]; біохімічне споживання кисню за МВВ №081/12-0310-06 [32]; поверхнево-активні речовини за ПНД Ф14.1:2:4.158-2000 [33]; найбільш вірогідне число мікроорганізмів за МР 10.11.2.1-155-2008 [34].

Одержані результати обробляли статистично методом параметричного аналізу (розрахунок t-критерію Стьюдента при порівнянні середніх величин) за допомогою програми Microsoft Office Excel.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

Існують два основних напрямки в способах очищення стічних вод – локальне очищення із скиданням стічних вод в каналізацію та використання оборотного циклу. Локальна очистка стічних вод передбачає одноразове використання води з наступним очищенням забруднених стічних вод перед скиданням у міську каналізацію або поверхневі водойми, а оборотне водопостачання передбачає очищення єдиним потоком і повернення води на автомийку [9].

Стічні води після мийки вантажних автомобілів мають вміст зважених речовин до 3000 мг/л, після мийки автобусів 1600 і легкових автомобілів 700 мг/л. Вміст нафтопродуктів становить, відповідно 900, 850 і 75 мг/л. Відповідно до вимог санітарних норм таку воду в каналізацію зливати не можна.

Найбільш універсальним для очищення стічних вод від органічних забрудників є біотехнологічний метод. У його основі здатність мікроорганізмів використовувати різноманітні органічні речовини, що містяться у стічних водах як джерело живлення у процесі їх життєдіяльності. Завданням біологічного очищення є перетворення органічних забруднень на нешкідливі продукти окиснення – H_2O , CO_2 , NO_3 , SO_4 та ін. Процес біохімічного руйнування органічних домішок в очисних спорудах проходить під дією комплексу бактерій та мікроорганізмів, що розвиваються в даному середовищі. Біохімічне очищення стічних вод, що містять нафтопродукти проводиться в аерофільтрах (біофільтрах), аеротенках та біоставках [9].

Перевагами біотехнологічного методу очищення є можливість видаляти зі стічних вод різноманітні органічні сполуки, у тому числі токсичні, простота конструкції апаратури, відносно невисока експлуатаційна вартість. Водночас застосування таких методів очищення потребує чіткого дотримання технологічного режиму очищення та контролю концентрації деяких забрудників,

що можуть чинити токсичну дію на мікроорганізми.

Процес біологічного очищення визначається як використання мікроорганізмів для детоксикації або видалення забруднюючих речовин внаслідок застосування їх різних метаболічних можливостей. Цей метод активно застосовується для видалення і деградації багатьох забруднювачів навколишнього середовища, у тому числі продуктів нафтопереробки [17, 19, 23]. Крім того, технологія біологічного очищення, як вважається, є неінвазивною і рентабельною [16]. Біологічне розкладання природними популяціями мікроорганізмів являє собою один із основних механізмів, за допомогою яких нафтові та інші вуглеводневі забруднювачі можуть бути видалені з навколишнього середовища [16, 17], вартість таких біотехнологій значно дешевша, ніж інші технології відновлення нафтозабрудненого середовища [16]. Однак, біоремедіація має свої недоліки, серед яких необхідність контролю великої кількості зовнішніх факторів і відносна тривалість процесу очищення нафтового забруднення.

Після мийки автомобіля утворюється стічна вода, яка потрапляє у відстійник, де осаджуються шлам (гравій, трава та інше) (рис. 3.1.). З відстійника забірним фільтром вона потрапляє в сатуратор де до неї додають розчинний реагент, повітря та все це робиться під тиском. Розчинний реагент – коагулянт безпосередньо фільтрує завантаження. Апаратне оформлення: змішувачі – швидкі фільтри. Область застосування прямоочного фільтрування – невисока каламутність води при дозі коагулянту до 20 мг/л.

По трубах вода потрапляє до резервуару флотації. Тут вона піддається пневматичній флотації. Стічні води очищаються від нафтопродуктів, поверхнево-активних і органічних речовин і від зважених часток малих розмірів. Стиснене повітря у вигляді дрібних бульбашок надходить в стічну воду через насадки з пористого матеріалу. При спливанні бульбашки повітря обволікають частинки нафтопродуктів, поверхнево-активних речовин і дрібних твердих частинок, збільшуючи швидкість їх спливання. Утвориться на поверхні води, що очищається піна відсмоктується відцентровим насосом в пінозбірник для

подальшого вилучення з неї нафтопродуктів. Одночасно киснем, що міститься в бульбашках повітря, окислюються органічні домішки. Відбувається також насичення води, що очищається киснем.

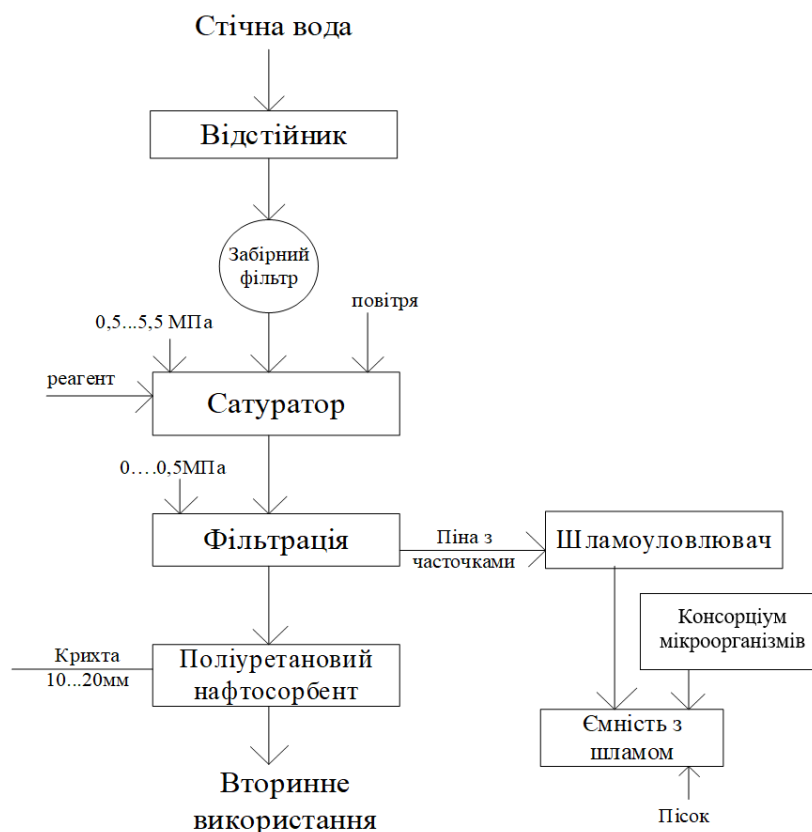


Рис. 3.1 – Блок-схема комплексної технології утилізації стічної води автосервісного підприємства

Очищення стоків від домішок нафтопродуктів фільтруванням – необхідний завершальний етап очищення: концентрація нафтопродуктів на виході відстійників або гідроциклонів досягає $0,01 \dots 0,2 \text{ кг/м}^3$, що значно перевищує ГДК нафтопродуктів у водоймах ($0,0005 \text{ кг/м}^3$ - Для водойм першої категорії і $0,00005 \text{ кг/м}^3$ - Для водойм другої категорії). Дуже низький вміст нафтопродуктів у воді вимагають і умови багаторазового використання стічних вод при оборотному водопостачанні підприємств.

У сучасних швидких фільтрах широкого поширення набули полімерні дренажні системи, що містять у своїй конструкції оболонку з пористих волокнистих матеріалів. Нами пропонується використати такі дренажі не тільки для затримання часток зернистого шару та рівномірного розподілу промивної води, але і для доочищення води, що пройшла через шар зернистого

завантаження. Це дозволяє застосовувати зернистий матеріал з більшою крупністю зерен, що сприяє більш рівномірному розподілу забруднень по товщині шару. Розмір пори і товщина полімерної оболонки дренажних систем впливає на якість очищення: зі збільшенням товщини перегородки і зменшенням розмірів пір підвищується її здатність вилучати забруднення.

У даний час відомо, що вуглеводні у навколишньому середовищі можуть розкладатись в основному бактеріями, водоростями, дріжджами і грибами [13-24]. Незважаючи на те, що ці організми в наземних та водних екосистемах є всюдисущими, кількість гетеротрофних мікроорганізмів, які можуть використовувати вуглеводні, дуже мінлива: від 6 % до 82 % ґрунтових грибів, від 0,13 % до 50 % ґрунтових бактерій, від 0,003 % до 100 % морських бактерій [11].

У резервуар з нафтошламом вноситься консорціум бактерій які сприяють деструкції нафтопродуктів. Дані бактерії є вірулентними нафтоокиснювальми, вони проявляють сорбційну та деструкційну активність стосовно вуглеводнів нафти. Зокрема, бактерії, що використовують газоподібні вуглеводні (пропан) – представники родів *Corynebacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Rhodococcus*. Мікроорганізмами, що використовують бутан як єдине джерело вуглецю і енергії – *Arthrobacter*, *Brevibacterium*, *Pseudomonas* spp. [35, 36]. *Pseudomonas* *paucimobilis*, *Pseudomonas* *fluorescens*, *Pseudomonas* *putida*, *Mycobacterium* *flavescens*, *Rhodococcus* *rhodnii* – штами, здатні використовувати поліциклічні ароматичні вуглеводні [37, 38]. Таким чином може бути досягнута повна мінералізація субстрату, адже ефективність змішаних консорціумів значно вища, ніж при застосуванні окремих штамів.

Запропонована нами технологічна схема очищення стічних вод автосервісних підприємств від нафтопродуктів складається з декількох етапів:

Очищення вода → нафтошлам + консорціум мікроорганізмів + пісок

До нафтошламу додаються пісок у різних співвідношеннях та консорціум мікроорганізмів. Вони перемішуються між собою. Температура в ємності 20-30°C, рН середовища після додавання всіх компонентів 6,5-7,5.

РОЗДІЛ 4.

ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Відомі способи очищення природного середовища від нафтопродуктів потребують покращення їхніх експлуатаційних можливостей, комплексного вирішення проблем знешкодження забруднень незалежно від умов середовища, відповідності нормам екологічної безпеки. На сьогоднішній день існує велика кількість методів очищення води від вуглеводнів, але найбільш дешевим, безпечним та перспективними є біологічний [9].

Стічна фільтрується наступним чином. З ємності де збиралась вода, через напірний фільтр вона потрапляє до сатуратора. В ньому під тиском до стічної води додається реагент та повітря. По трубах вода потрапляє до резервуару флотації. Тут вона піддається пневматичній флотації. Стічні води очищаються від нафтопродуктів, поверхнево-активних і органічних речовин і від зважених часток малих розмірів. Стиснене повітря у вигляді дрібних бульбашок надходить в стічну воду через насадки з пористого матеріалу. При спливанні бульбашки повітря обволікають частинки нафтопродуктів, поверхнево-активних речовин і дрібних твердих частинок, збільшуючи швидкість їх спливання. Утворена на поверхні води, що очищається піна відсмоктується відцентровим насосом в пінозбірник для подальшого вилучення з неї нафтопродуктів. Одночасно киснем, що міститься в бульбашках повітря, окиснюються органічні домішки.

Склад стічної води автосервісних підприємств до та після фільтрації наведений у таблиці 4.1.

Після проведення процесу фільтрації води за описаною вище схемою, шлам, що залишився піддавали процесу біоремедіації з використанням консорціуму мікроорганізмів.

Експеримент проводили в посудинах об'ємом 3 л, в які поміщали по 1 кг шламу в суміші з піском. З урахуванням високої концентрації забруднювача (44,35%), шлам перемішували зі стерильним піском у співвідношеннях 1:1 або 1:3. Консорціум мікроорганізмів вносили двічі в дозі $2 \cdot 10^8$ КУО/г шламу.

Таблиця 4.1 – Склад вихідної стічної води та фільтрату

Показник	Значення	
	Вихідні (n = 3)	Кінцеві (n = 3)
pH	5,8	7,3
Сухі речовини, %	2,65	0,15*
Зважені речовини, %	1,46	0,09 *
Розчинені речовини, %	2,23	0,07 *
ХСК, мгО ₂ /л	1730	418 *
БСК ₅ мгО ₂ /л	800	183 *
Забарвлення розчину, град	41	20 *
Загальна лужність, мг-екв/дм ³	9,7	4,67 *
Пінистість	Наявна	Відсутня

* – вірогідні дані

Мікробіологічні аналізи проб вихідних показали, що чисельність мікроорганізмів у зразках шламу, знаходилася в інтервалі $(3-5) \cdot 10^7$ КУО/г, УОМ – $(5-7) \cdot 10^6$ КУО/р.

Проведення комплексу заходів (внесення консорціуму мікроорганізмів, розбавлення піском) сприяло підвищенню чисельності мікроорганізмів в обох ґрунтах на 3 порядки – до $(3-4) \cdot 10^{10}$ КУО/г і збільшення кількості бактерій-нафтострукторів на 2 до порядку $(5-8) \cdot 10^8$ КУО/р. в ході експерименту вдалося знизити вміст забруднювача в шламi (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Зміна концентрації нафтопродуктів і ступінь біодеградації забруднення в шламi

Варіант дослід (добавки до шламу)	Концентрація нафтопродуктів, %				Ступінь біодеградації, %
	Вихідний	10 діб	20 діб	30 діб	
Шлам+консорціум	44,48±4,16	41,62±4,02	40,55±3,96	37,15±3,52	16,5
Шлам+Пісок (1:1) + консорціум	22,18±2,09	20,20±1,60	18,39±1,70	15,48±1,40	30,2
Шлам +Пісок (1:3) + консорціум	10,00±0,83	5,39±0,29	3,40±0,18	2,51±0,20	74,9

Ступінь розкладання полютанту досягав максимуму (74,9%) при перемішуванні шламу з піском в співвідношенні 1:3. Наочно ми це можемо побачити на рис. 4.1. Застосування тільки консорціуму незначно знижувало вміст полютанту, його біодеструкція складала 16,5%.

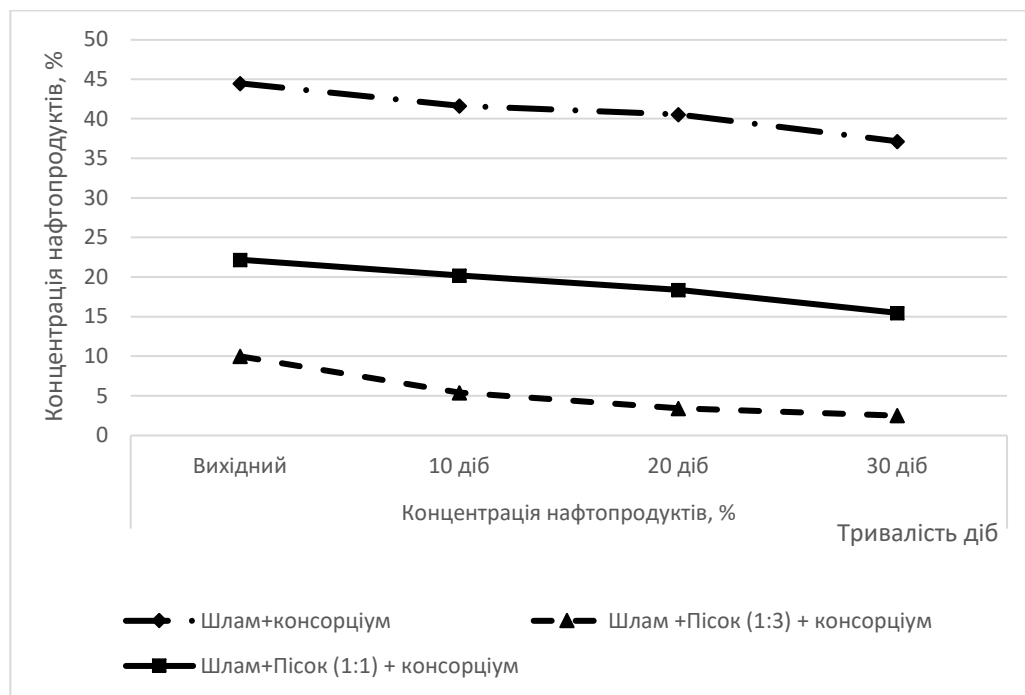


Рис. 4.1 – Зміна концентрації нафтопродуктів і ступінь біодеградації забруднення в шламi

Таким чином, в лабораторному досліді встановлено, що проведення комплексу рекультиваційних заходів із застосуванням консорціуму мікроорганізмів представників родів *Corynebacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Arthrobacter*, *Brevibacterium*, *Pseudomonas paucimobilis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putida*, *Mycobacterium flavescens*, *Rhodococcus rhodnii* сприяло очищенню шламу, ступінь біодеструкції поллютанта склала 16,5-74,9% і підвищенню в них чисельності гетеротрофних мікроорганізмів на 3 порядки і УОМ - на 2 порядки.

Ефективність перебігу процесів біологічного очищення залежить від багатьох факторів: хімічного складу очищуваної води, наявності в ній біогенних елементів, вмісту кисню, токсичних речовин, значення рН середовища, температури тощо.

Результати дослідження деструктивних властивостей штамів бактерій, призначених для використання у біотехнологіях очищення шламу від нафтопродуктів. Дослідження показали, що нафтоокиснювальна здатність всіх використаних штамів мікроорганізмів була високою у перші 10 діб експозиції – ступінь біодеструкції вуглеводнів нафти досягав 74,9%.

Експериментальні дані показують, що зі збільшенням терміну експозиції до 20 діб залишкова концентрація вуглеводнів нафти зменшувалася у 2,6–3,7 рази, а на тридцять добу – у 5 разів порівняно з вихідною концентрацією– 500 мг/л.

З наведених даних видно, що залишкова концентрація вуглеводнів за деструкції їх мікроорганізмами з десятої до двадцятої доби практично не змінилася (38,0%), а через 30 діб експозиції зменшилася до 20,6%.

Найвищу деструктивну активність виявили усі досліджувані штами впродовж перших 10 діб культивування. Це, очевидно, можна пояснити тим, що за цей час, в першу чергу, бактерії утилізують легкозасвоювані вуглеводні: н-алкани і циклічні сполуки із одним ароматичним кільцем легких фракцій нафти. Зниження швидкості деградації в другій половині експерименту зумовлено утилізацією вуглеводнів важких (асфальтенових) фракцій нафти, які є важко засвоюваними компонентами і вимагають більш тривалого періоду окиснення [39].

Здійснений комплексний аналіз існуючих даних з питання мікробіологічної біодеструкції нафтових вуглеводнів показав ступінь впливу основних біотичних та абіотичних чинників на швидкість біорозкладання вуглеводнів у навколишньому природному середовищі.

Осад, що утворюється на останньому етапі очищення являє собою нетоксичний продукт, із класом небезпеки – IV, який після зневоднення може утилізуватися, або вивозитися на полігон ТВ й використовуватися там як гідроізолюючий шар.

ВИСНОВКИ

1. Головним відходом після всієї очистки стічних вод автосервісних підприємств є нафтомісний шлам. Він утворюється в процесі очищення нафтовмісних стічних вод на очисних спорудах і при чищенні резервуарів. Шлами представляють собою важкі нафтові залишки, що містять в середньому (за масою) 10–56% нафтопродуктів, 30–85% води, 1,3–46% твердих домішок.

2. У наш час для очищення стічних вод автосервісних підприємств використовуються різноманітні схеми та технології. Способи очистки за їх технологічними особливостями можна розділити на три групи: механічні, фізико-хімічні і біологічні. На даний час застосовуються такі методи знешкодження й переробки нафтових шламів: спалювання у вигляді водних емульсій та утилізація тепла; мікробіологічний та біосорбційний; зневоднення і сушка з поверненням нафтопродуктів у виробництво; переробка в газ і парогаз. Проте вони не дають того ступеня очищення вод від нафтопродуктів, що відповідає би всім нормативним показникам. Тому, з метою охорони природних водних об'єктів і підвищення якості очищення води актуальним є питання розробки ефективних, економічно вигідних та екологічно безпечних технологій.

3. Розроблена ефективна технологія з якісними показниками, що відповідає вимогам державних стандартів та включає в себе кілька технологічних підходів, дозволяє очищувати стічні води з поверненням її до 80% для виробничо-технічних потреб підприємства; нафтошлам на переробку біотехнологічним методом. Методологічна база досліджень біологічного методу очищення є можливість видаляти зі стічних вод різноманітні органічні сполуки, у тому числі токсичні, простота конструкції апаратури, відносно невисока експлуатаційна вартість.

4. Як свідчать одержані результати найвищу деструктивну активність виявили досліджувані штами впродовж перших 10 діб культивування. Це, очевидно, можна пояснити тим, що за цей час, в першу чергу, бактерії утилізують легкозасвоювані вуглеводні: n-алкани і циклічні сполуки із одним ароматичним кільцем легких фракцій нафти. Зниження швидкості деградації в другій половині

експерименту зумовлено утилізацією вуглеводнів важких (асфальтенових) фракцій нафти, які є важко засвоюваними компонентами і вимагають більш тривалого періоду окиснення.

5. Експериментальні дані показують, що зі збільшенням терміну експозиції до 20 діб залишкова концентрація вуглеводнів у шламi зменшувалася у 2,6–3,7 рази, а на тридцять добу – у 5 разів порівняно з вихідною концентрацією – 500 мг/л. Результати дослідження свідчать, що проведення комплексу рекультиваційних заходів із застосуванням консорціуму мікроорганізмів сприяло очищенню шламу, ступінь біодеструкції політанта склала 16,5-74,9% і підвищенню в них чисельності гетеротрофних мікроорганізмів на 3 порядки і УОМ - на 2 порядки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ложачевська О.М., Григоренко Р.В. Узагальнена класифікація послуг сучасного автосервісу. Вчені записки ТНУ імені В. І. Вернадського. Серія: Економіка і управління. Том 29 (68). № 2. 2018. С 31-36
2. Нечаев И.А., Белевцев А.Н., Жаворонкова В.И. Экологические проблемы эксплуатации установок мойки автомобилей и пути их решения. Водоснабжение и санитарная техника. №3. 2010. С. 58-63
3. Гогина Е.С., Саломеев В.П., Побегайло Ю.П. Решение проблемы очистки сточных вод от автомоек и транспортных предприятий. Вестник МГСУ. № 12. 2012. С. 166-176
4. Фельдштейн Г.Н., Фельдштейн Е.Г., Морару Н.В. Водооборотная система для мойки транспорта. Экология производства. 2008. № 5. С. 65-72.
5. Муратова Л.А., Гольдин А.Я., Молодов П.В. Водопотребление и водоотведение автотранспортных и авторемонтных предприятий. Москва: Транспорт. 1988, 205 с.
6. ДСТУ 7369:2013 Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрювання.
7. Мальований М.С., Боголюбов В.М., Шаніна Т.П., Шмандій В.М., Сафранов Т.А. Техноекологія: підручник. За ред. М.С.Мальованого. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2013. 424 с.
8. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод: Учебник для вузов. М: Узд-во Ассоциации строительных вузов. 2006. 704 с.
9. Запольський А.К. Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. К. : Лібра, 2000. 552 с.
10. Малиновська І.М., Зінов'єва Н.А. Вплив забруднення сірого лісового ґрунту нафтопродуктами на його фітотоксичні властивості та стан мікробіоценозу. Збірник наук. праць Інституту землеробства. Вип. 1–2. 2010. С. 61–69.

11. Філяк О., Сибірний А., Юрим М. Біодеградація нафтопродуктів у навколишньому природному середовищі. Вісник Львів. Ун-ту. Серія біологічна. Вип. 47. 2008. С. 89–95.
12. Федюкіна Д. В. Пекарська Я.І., Трохименко Г.Г. Ефективність використання препарату «Тамір» у процесі мікробіологічної деструкції нафтових вуглеводнів. Вісник Національного університету кораблебудування. № 2. 2011. С. 147-153.
13. Osuji L., Ozioma A. Environmental degradation of polluting aromatic and aliphatic hydrocarbons: a case study. Chem. Biodivers. 2007. Vol. 4. P. 424-430.
14. Kaczorek E, Salek K, Guzik U, Jesionowski T, Cybulski Z. Biodegradation of alkyl derivatives of aromatic hydrocarbons and cell surface properties of a strain of *Pseudomonas stutzeri*. Chemosphere. 2013. Vol. 90, № 2. P. 471-478.
15. Alvarez P. J., Vogel T.M. Substrate interactions of benzene, toluene, and paraxylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries. Applied and Environmental Microbiology. 1991. Vol. 57, No. 10. P. 2981–2985.
16. Antić M. P., Jovancićević B. S., Ilić M. Petroleum pollutant degradation by surface water microorganisms. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2006. Vol. 13, No. 5. P. 320–327.
17. Cooney J. J. The fate of petroleum pollutants in fresh water ecosystems. Petroleum Microbiology, ed. R.M. Atlas. New York : Macmillan Publising Company. 1984. P. 399–434.
18. Xiaobing, L., Chunjuan Z., Jiongtian L. Adsorption of oil from waste water by coal: characteristics and mechanism. Mining Science and Technology. 2010. V. 20. P. 778–781.
19. Gallego J.L.R., Garcia-Martinez M.J., Llamas J.F. Biodegradation of oil tank bottom sludge using microbial consortia. Biodegradation. 2007. V.18 (3). P. 269–281.
20. Fallgren P.H., Jin S.J. Fallgren P. H. Biodegradation of petroleum compounds in soil by a solid-phase circulating bioreactor with poultry manure amendments. Environ. Sci. Health A Tox Hazard Subst Environ. 2008. V.43. No. 2. P.

125–131.

21. Escalante- Espinosa E., Favela-Torres E. Design of bacterial defined mixed cultures for biodegradation of specific crude oil fractions, using population dynamics analysis by DGGE. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2008. Vol. 62 (1). P. 21–30.

22. Atlas R. M., Bartha R. J. Hydrocarbon biodegradation and oil spill bioremediation. *Advances in Microbial Ecology.* 1992. Vol. 12. P. 287–338.

23. Austin B., Calomiris J. J., Walker J. D., Colwell R. R. Numerical taxonomy and ecology of petroleum-degrading bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 1977. Vol. 34. P. 60–68.

24. Prince R. C., Parkerton T. F., Lee C. Prince R. C. The primary aerobic biodegradation of gasoline hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 2007. Vol.41, N9. P. 3316–3321.

25. МВВ 081/12-0230-05. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом.

26. ДСТУ ISO 7027:2003. Якість води. Визначення каламутності.

27. ДСТУ SSO 7887:2003 Якість води. Визначення і дослідження забарвленості.

28. ДСТУ 4077-2001 Якість води. Визначення рН.

29. КНД 211.1.4.042-95 Методика гравіметричного визначення сухого залишку (розчинених речовин) в природних і стічних водах.

30. ДСТУ ISO 9963-1:2007 Якість води. Визначення лужності. Визначення загальної та часткової лужності.

31. ДСТУ ISO 6060: 2003. Якість води. Визначення хімічної потреби в кисні.

32. МВВ №081/12-0310-06 «Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика визначення біохімічного споживання кисню після n днів (БСКs).

33. ПНД Ф14.1:2:4.158-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) в пробах природной, питьевой и сточной воды

флуориметрическим методом.

34. МР 10.11.2.1-155-2008. Визначення найбільш вірогідного числа мікроорганізмів у воді з використанням тестів діагностичних QUANTI-DISC та SIMPLATE.

35. Куликова А. К. Микроорганизмы, ассимилирующие газообразные углеводороды (C2-C4) (Обзор). Прикладная биохимия и микробиология. 1995. Т. 31, № 2. С. 155–167.

36. Ulrici W. Contaminant soil areas, different countries and contaminant monitoring of contaminants. Environmental Process II. Soil Decontamination Biotechnology. 2000. Vol. 11. P. 5–42.

37. Павленко М.І., Сорока Я.М., Гвоздяк П.І., Кухар В.П. Біодеструкція поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Катализ и нефтехимия. 2007. № 15. С. 46–62.

38. Рустемов С.А., Головлева Л.А., Алиева Р.М., Баскунов Б.П. Новый путь окисления стирола культурой *Pseudomonas putida*. Микробиология. 1992. Т.61. Вып. 1. С. 5–10.

39. Kaczorek E, Salek K, Guzik U, Jesionowski T, Cybulski Z. Biodegradation of alkyl derivatives of aromatic hydrocarbons and cell surface properties of a strain of *Pseudomonas stutzeri*. Chemosphere. 2013. Vol. 90, № 2. P. 471-478.