

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ

@ Хоп'як Н.А., Омельчук С.Т., Маненко А.К., Матисік С.І., Хабровська Л.В., Ткаченко Г.М., Козуб Ю.Б., Федоришин Ю.І.

УДК 614.7:546.49 – 084.48

ГІГІЄНИЧНА ОЦІНКА АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЛАУКОНІТОЛІТУ СТОСОВНО ІОНІВ РТУТІ (II)

Хоп'як Н.А., Омельчук С.Т., Маненко А.К., Матисік С.І., Хабровська Л.В., Ткаченко Г.М., Козуб Ю.Б., Федоришин Ю.І.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця,
НВКП «Екоресурс»

Проведені дослідження адсорбційної ємкості глауконітоліта відносно іонів ртуті (Hg^{2+}) із природного сиров'язького Хмельницької обл., і глауконітоліта обогаченого, який представлений сумішшю природної сумішшю глауконіта (50-80%), кварца (10-25%) і монтморилоніта (5-25%). Дослідження адсорбційних властивостей глауконітоліта проводили в статичних умовах при $t = 20 \pm 1^\circ C$. Концентрацію залишкової ртуті визначали атомно-абсорбційним методом в холодних парах на приладі «Юлія – 2». Показано, що найбільш висока ступінь адсорбції ртуті на глауконітоліті спостерігається після 1,5-годинного контакту адсорбента з розчином Hg^{2+} , причому найбільше значення адсорбційної ємкості проявляє глауконітоліт обогачений при $pH=5 - 12,6 \cdot 10^3$ мг/г. Важливо відзначити, що при підвищенні концентрації ртуті від $0,0075$ мг/мл (ПДК – 15 мг/мл) до 1 мг/мл, адсорбційна ємкість глауконітоліта обогаченого зростає з $12,5 \cdot 10^3$ мг/г до 17900 мг/г – майже в $1,4$ млн. раз. Доведено можливість використання глауконітоліта в інженерно-геохімічних бар'єрах для захисту незабруднених ґрунтів, ґрунтових вод, а також для запобігання тривалого забруднення поверхні ґрунту залишковими кількостями ртуті (II). Отримані результати дозволяють обґрунтувати оптимальні умови застосування екологічного сорбента глауконітоліта для очищення ґрунтів, ґрунтових і стічних вод забруднених ртутью.

Ключові слова: сорбент глауконітоліт, адсорбція ртуті, час контакту, pH розчину, ємкість катіонного обміну.

Важкі метали, такі як кадмій, свинець, ртуть, є розповсюдженими забруднювачами повітря, викид яких відбувається в основному в результаті промислової діяльності [1]. Навіть при низькому вмісті в атмосфері вони мають тенденцію до стійкого накопичення у ґрунті та харчових ланцюгах як на суші, так і у воді [2]. Згідно існуючих в Україні норм гранично допустима концентрація ртуті в ґрунті становить $2,2$ мг/кг, а у воді водних об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового водокористування – $0,0005$ мг/дм³.

Відомо, що хронічне надходження в живий організм малих концентрацій ртуті призводить до розвитку астено-вегетативного синдрому, тахікардії, гіпівітві, протеїнурії [8]. Біологічні ефекти токсичної дії ртуті на організм людини доведені і встановлена її висока нефротоксичність.

Враховуючи вищевикладене, пошук нових ефективних методів очищення об'єктів довкілля від солей важких металів є надзвичайно актуальним.

Відомі синтетичні адсорбенти ртуті [3]. Зокрема, канадські вчені [4] запропонували сорбційний метод концентрування ртуті на поліуретанових пінах оброблених дитизоном. Серед апробованих елюентів (вода, розчини соляної кислоти, тіосульфату натрію і ацетону) тільки останній забезпечує кількісне елюювання ртуті [3, 4]. Японські хіміки-аналітики [5] вивчили умови екстракції і реекстракції ртуті з морських вод на колонках, заповнених дитизоном або теноїлтрифтороцетонними гелями. Набув поширення метод, який ґрунтується на поглинанні хелату активованим вугіллям [6]. Запропонований екстракційно-хроматографічний метод вилучення ртуті і відділення її від інших мікроелементів [3]. В.І. Гомонай із співавторами [7, 8] досліджували адсорбцію іонів ртуті (II) із питної води та стічних вод.

Необхідно зазначити, що серед природних адсорбентів ртуті на даний час використовують лише закавказький цеоліт (клинотиллоліт). Однак закавказь-

кий клиноптилоліт практично не містить глинистого компоненту. Водночас глауконіт є глинисто-слюдястим мінералом, що робить його, на відміну від цеоліту, більш сумісним з ґрунтом. Окрім того, глауконіт – ідеальне середовище для розвитку і життєдіяльності мікроорганізмів – редуцентів, які очищують ґрунти від багатьох органічних забруднювачів. Завданням даної роботи було дослідження адсорбційних властивостей глауконіту з родовища Хмельницької області стосовно іонів Hg^{2+} з метою вивчення можливості використання цього природного адсорбенту в інженерно-геохімічних бар'єрах для захисту незабруднених ґрунтів і рекультивації забрудненого ґрунту.

Матеріали та методи досліджень

Хімічна формула глауконіту: $K(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Al)(OH)_2(AlSiO_{10}) \cdot nH_2O$. До складу глауконіту входять також P, Ca та широкий комплекс мікроелементів. Особливості будови забезпечують велику активну питому поверхню ($96 - 140 \text{ м}^2/\text{г}$) і високу ємність катіонного обміну ($26-41 \text{ мг-екв}/100 \text{ г}$). Вміст основних оксидів у глауконіті (%): $K_2O - 4,0 \div 6,4$; $P_2O_5 - 1,3 \div 2,4$; $CaO - 2,0 \div 5,0$; $MgO - 0,5 \div 1,5$; $SiO_2 - 75,5 \div 92,0$; $Al_2O_3 - 1,5 \div 6,5$; $Fe_2O_3 - 1,5 \div 6,5$ [15, 18].

Нами досліджені адсорбційні властивості глауконітової сировини родовища з Хмельницької обл. (глауконітоліту), а також глауконітоліту збагаченого. Глауконітоліт родовища залягає переважно, на поверхні. Представлений сипучою природною сумішшю глауконіту (50-80%), кварцу (10-25%) і монтморилоніту (5-25%). Зерна кварцу у глауконітоліті виконують функції механічного фільтру. Монтморилоніт за сорбційними властивостями не поступається глауконіту [15, 16, 17].

Дослідження адсорбційних властивостей глауконітоліту проводили в статичних умовах при $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$. Оскільки адсорбційна ємність адсорбентів залежить від розміру їх частинок, то для досліджень використовували фракцію з діаметром зерен адсорбенту – $0,1 \div 0,2 \text{ мм}$. Наважку адсорбенту переносили в конічну колбу, вливали 200 мл розчину ртуті (II), встановлювали колбу в електрострушувач, де адсорбент перемішували з розчином ртуті. Далі відділяли адсорбент від розчину шляхом фільтрування його через щільний паперовий фільтр (синя стрічка). Концентрацію залишкової ртуті в розчині визначали атомно-

адсорбційним методом в холодних парах на приладі «Юлія – 2» [19, 20, 21].

Вихідні розчини ртуті (II) готували шляхом розчинення наважки $HgSO_4$ в дистильованій воді з додаванням H_2SO_4 . Точну концентрацію ртуті (II) в розчині встановлювали титриметричним методом [9]. Оскільки значення рН ґрунтових вод у більшості випадків є близьким до нейтральних, то адсорбційні властивості глауконітоліту досліджували в розчинах ртуті (II) при трьох значеннях рН, а саме рН=5, рН=6 і рН=7 [19].

Результати та їх обговорення

Результати дослідження адсорбційної ємності глауконітоліту залежно від часу контакту його з розчином Hg^{2+} різної кислотності подані в табл.1. Показано, що найефективніша адсорбція на глауконітоліті спостерігається після 1,5-годинного контакту адсорбенту з розчином Hg^{2+} . При цьому максимальне значення адсорбційної ємності проявляє глауконітоліт збагачений при рН=5. Адсорбційна ємність в цих умовах становить $12,6 \cdot 10^{-3} \text{ мг}/\text{г}$. Дані табл.1 свідчать, що 5-ти годинний контакт адсорбенту з розчином Hg^{2+} призводить до незначного зменшення адсорбційної ємності глауконітоліту. Це свідчить про те, що при тривалому перебуванні глауконітоліту в розчині відбувається часткова десорбція ртуті, ймовірно іонами K^+ . Іони K^+ в розчині з'являються внаслідок іонного обміну катіонів.

Дослідження адсорбційних властивостей глауконітоліту в розчинах з різною концентрацією ртуті показали, що адсорбційна ємність цього природного адсорбенту різко зростає із збільшенням концентрації ртуті (II) в розчині (табл.2). Зокрема, в розчинах з рН=5 при підвищенні концентрації ртуті від $0,0075 \text{ мг}/\text{мл}$ (ГДК – $15 \text{ мг}/\text{мл}$) до $1 \text{ мг}/\text{мл}$, адсорбційна ємність глауконітоліту збагаченого зростає з $12,5 \cdot 10^{-3} \text{ мг}/\text{г}$ до $17900 \text{ мг}/\text{г}$, тобто майже в 1,4 млн. разів.

Оскільки адсорбційна ємність глауконіту стосовно залишкових кількостей ртуті при вищезазначених умовах є мізерною (табл. 1, 2), нами вивчена можливість підвищення ступеня вилучення ртуті з розчинів шляхом збільшення маси адсорбенту.

Таблиця 1
Адсорбційна ємність глауконітоліту залежно від часу контакту його з розчином Hg^{2+} різної кислотності ($m_{\text{адсорбенту}} = 10 \text{ г}$; $V_{\text{розчину } Hg^{2+}} = 200 \text{ мл}$; діаметр зерен адсорбенту – $0,1 \div 0,2 \text{ мм}$; $C_{Hg^{2+}} = 0,0075 \text{ мг}/\text{мл}$)

Час контакту адсорбенту з розчином Hg^{2+} , год	Адсорбційна ємність, мг/г					
	глауконітоліт			глауконітоліт збагачений		
	рН			рН		
	5	6	7	5	6	7
0,5	$7,35 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
1,0	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
1,5	$8 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$12,6 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
5	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$

Таблиця 2
Адсорбційна ємність глауконітоліту в залежності від концентрації Hg^{2+} в розчині при різних значеннях рН ($m_{адсорбенту} = 10$ г; $V_{розчину\ Hg^{2+}} = 200$ мл; діаметр зерен адсорбенту – $0,1 \div 0,2$ мм; час контакту адсорбенту з розчином $Hg^{2+} = 1,5$ год)

$C_{Hg^{2+}}$, мкг/мл	Адсорбційна ємність, мкг/г					
	глауконітоліт			глауконітоліт збагачений		
	рН			рН		
	5	6	7	5	6	7
0,0075	$8 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$12,5 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
0,075	0,1	0,08	0,08	0,053	0,08	0,122
0,775	9,55	9,26	9,26	9,58	9,45	9,54
15	400	390	385	410	395	390
200	2545	1825	1730	2955	2190	1810
1000	17500	16785	15830	17900	17130	16020

Результати досліджень показали, що збільшення маси глауконітоліту у 2,2 рази не призводить до суттєвого збільшення ступеню вилучення ртуті з розчину при рН=6 і рН=7 (табл.3). На нашу думку, це пов'язано з тим, що при збільшенні маси глауконітоліту зменшується його адсорбційна ємність. Вважаємо, що великі кількості глауконітоліту можна використовувати лише в інженерно-геохімічних бар'єрах, що може забезпе-

чити повне очищення ґрунту та ґрунтових вод від залишкових кількостей ртуті. Як видно з табл.3, 10г глауконітоліту забезпечує 100% вилучення ртуті з 200мл розчину з концентрацією 15 мкг/мл. Це свідчить про те, що глауконітоліт є надзвичайно ефективним адсорбентом стосовно мікрограмових кількостей ртуті у водах.

Таблиця 3
Адсорбційна ємність глауконітоліту і ступінь вилучення Hg^{2+} з розчинів при різних масах адсорбенту і різних значеннях рН ($V_{розчину\ Hg^{2+}} = 200$ мл; діаметр зерен адсорбенту – $0,1 \div 0,2$ мм; час контакту адсорбенту з розчином $Hg^{2+} = 1,5$ год)

Маса адсорбенту, г	рН вихідного розчину	рН фільтрату	Початкова концентрація розчину Hg^{2+} , мкг/мл	Глауконітоліт			Глауконітоліт збагачений		
				залишкова концентрація Hg^{2+} в розчині (фільтраті), мкг/мл	Ступінь вилучення Hg^{2+} з розчину, %	Адсорбційна ємність, мкг/г	залишкова концентрація Hg^{2+} в розчині (фільтраті), мкг/мл	Ступінь вилучення Hg^{2+} з розчину, %	Адсорбційна ємність, мкг/г
10	5	6,0	0,0075	0,0071	5,3	$8 \cdot 10^{-3}$	0,00687	8,4	$12,6 \cdot 10^{-3}$
10	6	6,3	0,0075	0,00716	4,5	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,00707	5,7	$8,6 \cdot 10^{-3}$
10	7	6,4	0,0075	0,00721	3,9	$5,9 \cdot 10^{-3}$	0,00726	3,2	$4,8 \cdot 10^{-3}$
22	5	6,0	0,0075	0,0072	4	$2,45 \cdot 10^{-3}$	0,0070	6,7	$4,5 \cdot 10^{-3}$
22	6	6,5	0,0075	0,0070	6,7	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,0068	9,3	$6,6 \cdot 10^{-3}$
22	7	6,8	0,0075	0,0071	5,3	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,0072	4	$2,45 \cdot 10^{-3}$
10	5	6,1	15	0	100	400	0	100	410
10	6	6,2	15	0	100	390	0	100	395
10	7	6,8	15	0	100	385	0	100	390

Відомо [11-14], що в природних алюмосилікатах відповідальними за адсорбцію іонів важких металів є поверхневі ОН-групи. Тому характер процесу адсорбції $Hg(II)$ зумовлений як особливостями поверхні сорбентів, що використовуються, так і формами існування $Hg(II)$ у водних розчинах при різних рН. При низьких значеннях рН дисоціація гідроксильних груп на поверхні часток мінералу, у першу чергу відповідальних за сорбцію іонів $Hg(II)$ з розчинів, практично повністю пригнічена, що визначає низький ступінь зв'язування іонів $Hg(II)$. При підвищенні рН дисоціація поверхневих груп зростає і одночасно повинна була б збільшуватись величина сорбції. Варто зазначити, що у лужному середовищі $Hg(II)$ переходить у різні гідролізовані форми ртуті. Наші дослідження показали, що адсорбційна ємність глауконітоліту стосовно $Hg(II)$ в розчинах з інтервалом рН 5÷7, практично не залежить від значення рН розчину (табл. 1-3). На нашу думку, це пов'язано з тим, що під час контакту глауконітоліту з розчинами $Hg(II)$ кислотність розчинів практично ви-

рівнюється. Як видно з даних табл. 3, рН фільтратів знаходиться в межах 6,0 – 6,8. Така зміна кислотності розчинів зумовлена переходом обмінних катіонів глауконітоліту в розчин, а також поглинанням розчином CO_2 з повітря під час струшування суміші глауконітоліту з розчин $Hg(II)$. Процеси обміну одно- і двовалентних катіонів на глауконітоліті вивчалися багатьма дослідниками [19, 20,21] які прийшли до висновку, що обмінна ємність глауконітоліту залежить від рН розчину – у лужному середовищі вона різко збільшується, в кислому – знижується; підвищення константи обміну катіонів прямо пропорційне величині рН. Крім того, ємність катіонного обміну глауконітоліту знаходиться в прямій залежності від вмісту в структурі мікроконкрецій монтморилонітової фази, яка при набуханні може складати 45-50 мг-екв/100 г. Кінетика поглинання катіонів глауконітолітом залежить від часу контакту глауконітоліту з розчином: спочатку вона зростає і стає максимальною через 1,5 години, подальше збільшення часу контакту призводить до падін-

ня швидкості поглинання катіонів. Це пов'язано із ступенем насиченості іоніту.

На нашу думку перспективними є майбутні дослідження адсорбційних властивостей термічно- та кислотномодифікованого (обробленого поліелектролітом) глауконітоліту, що призведе до значного підвищення його поглинальної здатності.

Висновки

1. Встановлено, що глауконітоліт Хмельницького родовища має високу адсорбційну ємність стосовно іонів ртуті (II). Максимальна адсорбційна ємність глауконітоліту досягається після 1,5-годинного контакту адсорбенту з розчином Hg(II). Адсорбційна ємність глауконітоліту різко зростає із підвищенням концентрації ртуті у розчині.

2. Показано, що ефективність сорбції Hg(II) на глауконітоліті практично не змінюється у розчинах з інтервалом pH 5÷7.

3. Доведено можливість використання глауконітоліту в інженерно-геохімічних бар'єрах для захисту незабруднених ґрунтів, ґрунтових вод, а також для запобігання тривалому забрудненню поверхні ґрунту залишковими кількостями ртуті (II).

4. Висока адсорбційна ємність глауконітоліту стосовно мікрограмових кількостей ртуті (II) дає підставу пропонувати цей природний адсорбент для очищення ґрунтів, ґрунтових вод, які піддаються сильному антропогенному впливу, а також для очищення стічних вод тих підприємств, де у технологічних процесах використовується ртуть.

Література

1. Ф.Корте, М.Бахадир, В.Клайн, Я.Лай, Г.Парлар, И.Шойнерт. Экологическая химия: Пер. с нем./Под ред. Ф.Корте. – М.: Мир, 1997. – 396 с.
2. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
3. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
4. Chow A., Buksak D. – Can. J. Chem. –1975.– V.53, №9. – P.1373.
5. Yano T., Ide S., Tobeta Y. e.a. – Talanta.– 1976.– V.23. – P.457.
6. Vanderborcht B.M., Van Grieken R.E. – Anal. Chem.– 1977.– V.49, №2. – P.311-316.

7. Гомонай В.И., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Адсорбция ионов ртути (II) на природном клиноптилолите // Экологические и ресурсосбережение. – 1996. - №1.- С.64-66.
8. Gomonay V., Golub N., Gomonay P., Szekeres K. Preventing from ingress of radionuclides, heavy metals and other dangerous mutagenic factors into human and animal organisms // Book of proceedings of the International Regional Seminar "Environment Protection: Modern Studies in Ecology and Microbiology". Uzhgorod.– 1997. – V.2. – P.90-96.
9. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия. – 1976. – 184 с.
10. Прокофьев А.К. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах// Успехи химии. – 1981. – Т.50, -№1. – С.64-83.
11. Ковальчук І.А. Очищення природних і стічних вод від сполук урану (VI) і торію (IV)// Автореферат канд. дисерт. – Київ.–2001.–17 с.
12. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Lebedynets L.O. Adsorption of Cadmium on Transcarpathian clinoptilolite // Adsorp.- Sci. Technol. 2000. –V.18.- №7. – P.621-630.
13. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Zakordonskiy V.P., Vasylechko L.O., Lebedynets L.O., Kalytovska M.V. Adsorption of Cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite // Microporous and mesoporous Materials. – 2003. – V.60.–P. 183-196.
14. Закордонський В., Василенко В., Стащук П., Гришук Г., Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів // Вісник Львів. Ун-ту. Сер. Хім. – 2004. – Вип. 44.– С.247-256.
15. Маненко А.К. Технічні умови ТУ У 03772476.001-2001 "Глауконітоліт природний і модифікований". – Львів, 2001.–С 23.
16. Маненко А.К. Токсиколого-гігієнічний паспорт хімічної речовини, що впроваджується в господарство та побут. Глауконітоліт (модифікований). – Львів, 2001. – 6 с.
17. Маненко А.К., Хоп'як Н.А., Хабровська Л.В. та ін. Гігієнічна та токсикологічна характеристика екологічного сорбенту глауконітоліту // Практична медицина. –2007. – Т. XIII, № 4. – С. 95-99.
18. Артеменко А.М., Шоломей М.В. Глауконітоліт. Український реєстр ПОВХБП. Сертифікат державної реєстрації небезпечного фактора № 13000336 2001 С5С.
19. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения. Дисс. канд. хим. наук. Челябинск.– 2004. – С.74-82.
20. Глауконит. Отчет института минералогии. Миасс. 1997.
21. Сборник докладов НПК «Глауконит – калийное удобрение и минерал, пригодный для реабилитации загрязненных радионуклидами земель. – Челябинск: Изд-во ЧДУ. – 2003. 55 с.

Summary

HYGIENIC ASSESSMENT OF GLAUCONITOLITE ADSORPTION PROPERTIES TO MERCURY ION (II)

Khopyak N., Omelchuk S., Manenko A., Matsysk S., Khabrovska L., Tkachenko H., Kozub Y., Phedoryshyn Y.

Key words: sorbent glauconitolite, adsorption of mercury, contact time, pH of solution, cation exchange capacitance

Researches of adsorption capacity of glauconitolite are conducted relatively ions mercuries (Hg²⁺) from natural raw material of deposits of Khmel'nicky region, and glauconitolite enriched, which is presented friable natural mixture of glauconite (50-80%), quartz (10-25%) and montmorillonite (5-25%). Researches of adsorption properties of glauconitolite conducted in static terms at t = 20 °C. The concentration of remaining mercury was determined an atomic-absorption method in cold pair on the device of «Julius – 2». It is rotined that the most high degree of adsorption of mercury on glauconitolite is observed after the 1,5-sentinel contact of adsorbent with solution of Hg²⁺, thus the maximal value of adsorption capacity shows glauconitolite enriched at pH=5 - 12,6·10⁻³ mcg/gramme. It is important to mark that at the increase of concentration of mercury from 0,0075 mcg/мл (PDK – 15 mcg/мл) a to 1 mg/мл, adsorption capacity of glauconitolite enriched a mcg/gramme rises from 12,5·10⁻³ to 17900 mcg/gramme - almost in 1,4 million one times. Possibility of the use of glauconitolite is well-proven in engineer-geochemical barriers to defence of unpolluted soils, groundwaters, and also for prevention of the protracted contamination of surface of soil by the remaining amounts of mercury (Hg²⁺). The got results allowed to ground the optimum terms of application of ecological sorbenta of glauconitolite for cleaning of soils, soil and sewer waters of muddy by a mercury.

Lviv National Medical University named Danylo Galitsky, Lviv
National Medical University named OO Bogomol'tsya, Kiev
NVKP "Ekoresources"

Матеріал надійшов до редакції 19.05.2010 р.