

УДК 504:621.893:[665.213:664.959.5:664.951.013]

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ АНТИФРИКЦИОННОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЖИРОВЫХ ОТХОДОВ РЫБОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

Петров Б.Ф., Мотылева Т.А.

*ФГОУ ВПО «Мурманский государственный технический университет»,
Мурманск, Россия, e-mail: petrovbf@mstu.edu.ru*

Исследована экологическая безопасность антифрикционной смазочной композиции на основе жировых отходов рыбоперерабатывающих предприятий. Произведена оценка влияния смазочной композиции на водные биологические объекты и гидрохимический режим рыбохозяйственных водоемов. Определена предельно допустимая концентрация смазочной композиции для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение.

Ключевые слова: жировые отходы; рыбоперерабатывающие предприятия; антифрикционная смазочная композиция, морские нефтегазовые месторождения; экологическая безопасность; предельно допустимая концентрация; водные биологические объекты; гидрохимический режим; рыбохозяйственные водоемы

Поиск эффективных и экологически безопасных компонентов для улучшения триботехнических свойств буровых растворов на водной основе, несмотря на ряд исследований в этом направлении [1, 2], остается актуальной задачей.

Разработанная нами антифрикционная композиция, получившая название МОРЖ (модифицированные отходы рыбного жира), представляет собой дисперсную систему, содержащую модифицированные жировые отходы (жиропеномасса), образующиеся в результате флотационной очистки сточных вод рыбоперерабатывающих производств. Жирнокислотный состав жиропеномассы наполовину представлен высокомолекулярными ненасыщенными карбоновыми кислотами. Известно, что такие кислоты обладают высокой смазочной способностью за счет образования прочных граничных слоев сетчатой структуры с многократными перекрестными связями между цепями [3]. Использование в качестве модифицирующего комплексного реагента

ГКЖ-10, представляющего собой 30%-ный водно-спиртовой раствор моносодовой соли этилсилантриола [4], позволило получить смазочную композицию, обладающую высокими смазочными, противоизносными и антиадгезионными свойствами.

Использование МОРЖ в качестве смазочного компонента бурового раствора при освоении морских нефтегазовых месторождений требует оценки его экологической безопасности.

Совместно с государственным научно-исследовательским институтом озерного и речного рыбного хозяйства (ГОСНИОРХ) проведены исследования по разработке экологорыбохозяйственного норматива содержания смазочной композиции МОРЖ в воде водного объекта – предельно допустимой концентрации (ПДК).

В соответствии с требованиями инструктивных документов по установлению ПДК [5] были использованы стандартные тест-объекты различного систематического положения, отличающиеся по уровню ток-

сичности: низшие *ракообразные* *Daphnia magna* *Straus*, одноклеточные зеленые водоросли *Seenedesmus quadricauda* и рыбы-годовики радужной форели. Бактериальные процессы изучали по изменению численности сапрофитов.

Эксперименты проведены в условиях лабораторного моделирования в стеклянных аквариумах емкостью 5 дм³ с использованием в качестве разбавителя смазочной композиции природной речной воды, химические показатели которой соответствуют санитарным и рыбохозяйственным нормативам.

Проведен комплекс краткосрочных (5 и 10 суточных) экологотоксикологических экспериментов с образцом средней пробы МОРЖ с содержанием в природной воде: 0,4; 0,8; 1,6; 3,2; 6,4; 12,8; 25,6; 51,2 мг/дм³.

Острое влияние изучаемой смазочной композиции оценивали по изменению фотосинтетической активности водорослей путем определения первичной продукции и по показателю выживаемости ветвистоусых рачков *D. magna* и годовиков форели.

На основании полученных результатов в остром эксперименте были определены следующие концентрации МОРЖ для сапрофитных бактерий:

- острodeйствующая – 51,2 мг/дм³;
- пограничная – 25,6 мг/дм³;
- недействующая – 12,8 мг/дм³;

Концентрации МОРЖ ниже 25,6 мг/дм³ не оказывали отрицательного действия на жизнедеятельность водорослей. Остролетальное действие МОРЖ на ветвистоусых рачков *D. magna* проявлялось в виде налипания взвесей вещества на антенны, что приводило к иммобилизации и неподвижности особей, а затем к их гибели. Такое действие оказывали концентрации 12,8 мг/дм³ и выше, концентрация МОРЖ 3,2 мг/дм³ и ниже оказалась недействующей для даф-

ний. Концентрация МОРЖ 50 мг/дм³ оказалась недействующей по показателю выживаемости годовиков форели, хотя были выявлены клинические и патолого-анатомические признаки токсикоза.

Для общей оценки токсического действия веществ по отношению к гидробионтам необходимо знать о качественных и количественных изменениях среды обитания под влиянием МОРЖ. С этой целью проведен широкий спектр исследований на гидрохимический режим модельных водоемов и процессов самоочищения водной среды: содержание растворенного кислорода, водородный показатель, изменение окисляемости, биогенные элементы азота (аммонийные, нитритные, нитратные ионы), изменение динамики потребления кислорода (БПК), органолептические свойства воды.

Изучение влияния МОРЖ на химические свойства воды и биохимические процессы, протекающие в водоеме, проводилось в концентрациях 1,0; 10,0; 25,0; 50,0; и 100,0 мг/дм³.

В результате эксперимента было установлено, что при высокой концентрации МОРЖ снижение кислорода наступает к концу 3-х суток и до конца опыта остается низким по сравнению с контролем. В растворах с концентрациями МОРЖ 50,0 и 25,0 мг/дм³ количество кислорода изменялось от 6,7 мгО₂/дм³ до 5,7 мгО₂/дм³. В концентрациях 10,0 мг/дм³ его содержание несколько отличается от контроля, а в концентрации 1,0 мг/дм³ практически оставалось на уровне контроля.

Результаты эксперимента по влиянию МОРЖ на pH среды показали, что величина активной реакции среды в опытных растворах начинает возрастать с концентрации 10,0 мг/дм³. С увеличением экспозиции опытов отмечается нормализация величины pH, близкая к контролю. С повышением концентрации увеличивается и величи-

на рН, которая также нормализуется к концу эксперимента.

Известно, что окисляемость является косвенным показателем, позволяющим судить о суммарном содержании органического вещества в воде. Исследование влияния МОРЖ на перманганатную окисляемость (при экспозиции 30 суток) показало, что МОРЖ стимулирует повышение перманганатной окисляемости, причем с увеличением его концентрации увеличивается и величина показателя.

Для полной характеристики влияния МОРЖ на химический состав водной массы также необходимо было установить его действие на биогенные элементы азота, от количественной и качественной характеристики которых зависит продуктивность рыбохозяйственных водоемов.

Результаты эксперимента показывают, что в максимальных концентрациях МОРЖ оказывает стимулирующее действие на процессы аммонификации азота. Максимальное количество аммонийного азота отмечено в концентрациях 50 и 100 мг/дм³ на 5, 7 и 10-е сутки опыта.

Исследование динамики содержания нитритов под действием МОРЖ (при экспозиции 30 суток) показали, что исследуемые концентрации МОРЖ влияют на протекание процесса первой фазы нитрификации. Так, в концентрациях от 10,0 до 100,0 мг/дм³ отмечено максимальное количество нитритов на 5 и 7-е сутки опыта.

Вторая фаза нитрификации, прослеживаемая по динамике содержания нитратных ионов, свидетельствует о том, что повышение содержания этого показателя происходит начиная с концентрации МОРЖ 10,0 мг/дм³; по мере увеличения концентрации токсиканта увеличивается и содержание количества нитратных ионов на протяжении всего эксперимента.

Исследование динамики изменения биологической потребности в кислороде

(БПК) под действием МОРЖ (при экспозиции 30 суток) показали, что стимуляция БПК наблюдается уже начиная с концентрации 10,0 мг/дм³ с первых суток эксперимента. С повышением концентрации происходит повышение величины БПК.

Результаты эксперимента по влиянию МОРЖ на количественное содержание сапрофитной микрофлоры (при экспозиции 7 суток) указывают на то, что концентрация МОРЖ 0,5 мг/дм³ не изменяет количество сапрофитных микроорганизмов более чем на 24%. Что касается концентрации 1,0 мг/дм³ и выше, то они увеличивают количество сапрофитов в течение первых пяти суток эксперимента, а при концентрации 25 мг/дм³ повышение количества сапрофитов отмечается в первые сутки опыта, а в последующие – угнетение развития сапрофитной микрофлоры.

При изучении влияния МОРЖ на органолептические свойства воды установлено, что опытный раствор 50 мг/дм³ имеет специфический запах, он слегка мутный, цвет – желтовато-белый. Более прозрачными являются растворы с концентрациями МОРЖ 10,0–25,0 мг/дм³. Растворы с содержанием МОРЖ 0,5–1,0 мг/дм³ по прозрачности близки к контролю.

Установлено, что МОРЖ не склонен к пенообразованию и в концентрациях 1,0–10,0 мг/дм³ не изменяет природный цвет воды.

Интенсивность запаха устанавливали методом разбавления и оценивали в баллах. Характер и интенсивность запаха растворов МОРЖ определяли при комнатной температуре и нагревании.

Следует отметить, что растворы МОРЖ в концентрациях 50,0 и 100,0 мг/дм³ обладают слабо заметным запахом при комнатной температуре и отчетливым при нагревании. В разбавленных в 2 раза растворах ощущался слабый запах. При концен-

трациях 0,5 и 1,0 мг/дм³ запах отсутствовал при комнатной температуре, а при нагревании до 60°C слабый запах сохранился в концентрации 1,0 мг/дм³.

Результаты гидрохимических исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. Концентрации МОРЖ выше 1,0 мг/дм³ влияют на органолептические свойства воды.

2. Концентрация МОРЖ 1,0 мг/дм³ и выше изменяет содержание сапрофитной микрофлоры.

3. Концентрации МОРЖ выше 10,0 мг/дм³ ухудшают кислородный режим и стимулируют процессы биохимического потребления кислорода.

4. МОРЖ оказывает влияние на протекание процессов минерализации азота. Наиболее чувствительными звеньями к присутствию токсиканта являются I и II фазы нитрификации, для которых пороговая концентрация – 10,0 мг/дм³.

5. Изменение активной реакции среды начинает проявляться при концентрации 10,0 мг/дм³.

Полученные в ходе эксперимента данные позволили заключить, что для гидрохимических показателей общей предельно допустимой концентрации МОРЖ следует считать 0,5 мг/дм³.

На основании результатов комплексных исследований разработана и утверждена Приказом Комитета Российской Федерации по рыболовству от 28.06.1995 г. №100 предельно допустимая концентрация (ПДК) смазочной композиции МОРЖ для воды во-

дных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, – 0,2 мг/дм³. Определен класс опасности – 4-й и лимитирующий показатель вредности (ЛПВ) – санитарный.

Некоторые традиционные смазочные добавки, содержащие нефтепродукты (например, СМАД-1, СОНБУР), относятся к токсичным веществам 3-го класса опасности, их ПДК имеют значения от 0,01 до 0,05 мг/л, ЛПВ – токсикологической.

Таким образом, смазочная композиция МОРЖ является экологически малоопасной и может использоваться при бурении скважин на шельфе арктических морей.

Список литературы

1. Яров А.Н., Жидовцев Н.А., Кендис М.Ш., Гильман К.М. Смазочные добавки к буровым растворам. – М.: ВНИИОЭНГ, 1975. – 86 с.

2. Конесев Г.В., Мавлютов М.Р., Спивак А.И. Смазочное действие сред в буровой технологии. – М.: Недра, 1994. – 272 с.

3. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1963. – С. 282-300.

4. Мотылева Т.А., Верховская Н.Н., Грошева Т.А., Кашкаров Н.Г., Холодилов В.А. Буровой раствор // Патент России № 2012588. 1994. Бюл. №9.

5. Методические указания по установлению экологорыбохозяйственных нормативов (ПДК и ОБУВ) загрязняющих веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М.: ВНИРО, 1998. – 148 с.

Рецензент:

Путинцев Николай Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой химии, Мурманский государственный технический университет Федерального агентства по рыболовству, академик РАЕ.

RESEARCH OF ECOLOGICAL SAFETY OF THE ANTIFRICTIONAL COMPOSITION ON THE BASIS OF FATTY WASTE FROM FISH-PROCESSING ENTERPRISES

Petrov B.F., Motyleva T.A.

*Murmansk state technical university, Murmansk, Russia,
e-mail: petrovbf@mstu.edu.ru*

Ecological safety of an antifrictional lubricant composition on the basis of a fatty waste of fish processing enterprises is investigated. The estimation of influence of a lubricant composition on water biological objects and a hydrochemical mode of fish economic reservoirs is made. Maximum-permissible concentration of a lubricant composition for water of the water objects having fish economic value is defined.

Keywords: fatty waste; fish-processing enterprises; an antifrictional lubricant composition, sea oil and gas deposits; ecological safety; maximum-permissible concentration; water biological objects; hydrochemical mode; fish economic reservoirs