

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОТОКСИЧНОСТИ ОТРАБОТАННЫХ АДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ

Л. Н. Студеникина, Л. В. Попова, В. И. Корчагин

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий», г. Воронеж, Россия*

Рецензент д-р техн. наук, профессор Л. И. Бельчинская

Ключевые слова: отработанные адсорбенты; отходы масложировых производств; фитотестирование; экотоксичность.

Аннотация: Обоснована необходимость оценки экотоксичности отработанных адсорбентов масложировых производств в процессе их хранения для выбора способа утилизации. Установлено, что перекисное число отработанных масложировых адсорбентов за три месяца хранения в нормальных условиях увеличивается в 20 раз, что резко повышает их токсичность. В момент образования и первые сутки хранения данный отход слаботоксичен, через один месяц хранения токсичность возрастает до «средней», а через четыре – до «очень высокой» и далее не меняется (период исследования полтора года). Условия хранения существенно влияют на скорость образования перекисей. Размещение окисленных масложировых адсорбентов в объектах окружающей среды требует проведения дополнительных мероприятий по снижению их токсичности.

В последнее время на ряде масложировых производств (МЖП) внедряется технология рафинации растительных масел с использованием в качестве адсорбента микроцеллюлозы, которая после выработки своего сорбционного ресурса становится отходом – отработанной микроцеллюлозой (ОМЦ). Только в Воронежской области объемы образования ОМЦ превышают 2 тыс. тонн в год [1].

Известны способы утилизации отработанных адсорбентов МЖП в качестве кормовых добавок и сырья для производства олеохимикатов, но до сих пор на многих предприятиях данные отходы вывозятся на полигоны

Студеникина Любовь Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, e-mail: lovov-churkina@yandex.ru; Попова Любовь Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств; Корчагин Владимир Иванович – доктор технических наук, заведующий кафедрой промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, Россия.

твердых коммунальных отходов (ТКО), создавая пожароопасные ситуации [2]. Захоронение отработанных адсорбентов МЖП осуществляется в связи с тем, что в момент образования они имеют 4 класс опасности, а, следовательно, в соответствии с действующим законодательством могут размещаться на полигонах. При этом не учитывается тот факт, что в процессе хранения данные отходы претерпевают существенные изменения качественного состава и становятся опасными для окружающей среды.

Окисляемость органической части отработанных адсорбентов МЖП с образованием токсичных перекисей ограничивает не только их захоронение на полигонах, но и применение в качестве кормовых добавок. Так, в работе [2] рекомендуется реализация подобных отходов в кормовых целях только в «свежем» виде (то есть в течение нескольких суток после образования), исключая длительное хранение. В этой связи целесообразно исследование влияния условий хранения на динамику изменения перекисного числа (ПЧ) отходов.

Еще одним аспектом изучения токсичности отработанных адсорбентов МЖП является оценка лимитирующих факторов при их биоремедиационной утилизации, которая может быть альтернативой физико-химическому обезвреживанию органических отходов [3]. В условиях контролируемого компостирования с добавлением ферментных препаратов возможно биологическое обезвреживание отработанных адсорбентов МЖП, но при этом необходимо знать предельно допустимое содержание в компостной смеси маслосодержащих отходов.

Для оценки степени экотоксичности отходов с последнее время все большее распространение получают методы фитотестирования [4], при котором чувствительные фитоиндикаторы указывают на присутствие токсичного вещества ранними морфологическими реакциями [5]. В качестве одного из способов фитотестирования используется оценка всхожести и количественные показатели роста и развития семян растений, так как семена наиболее чутко реагируют на специфические стрессовые факторы, к которым не успело адаптироваться «взрослое» растение во время экогенеза [6].

Цель работы – изучение влияния внешних факторов на образование перекисных соединений и фитотоксичность при продолжительном воздействии на ОМЦ.

Задачи исследования:

- оценка изменения перекисного и бромного числа (БЧ) ОМЦ в процессе хранения при различных условиях в течение полутора лет;
- определение морфологических показателей кресс-салата в условиях фитотестирования на субстратах, содержащих ОМЦ различной степени окисления.

Методы исследования: БЧ определяли по методу Кноппа, ПЧ – по ГОСТ Р51487–99, фитотоксичность – по методу учета энергии прорастания семян тест-объекта.

На рисунке 1 показан внешний вид и микроструктура ОМЦ, которая представляет собой окамкованную массу, содержащую не менее 50 об.% масложировых компонентов (восков, жирных кислот и пр.). В начальный период хранения ОМЦ имеет характерный запах подсолнечного масла.

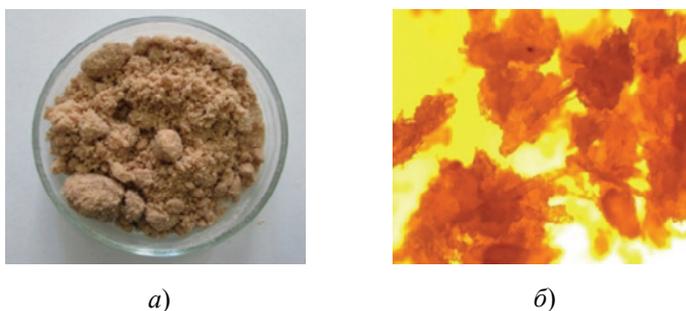


Рис. 1. Внешний вид (а) и микроструктура (б) ОМЦ

Насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты растительных масел (входящих в состав отработанных адсорбентов МЖП) под действием кислорода воздуха подвергаются окислению с образованием продуктов различной степени экотоксичности, в частности – пероксидов, гидропероксидов, альдегидов, кетонов и др. [1, 7].

На рисунке 2 отражено изменение БЧ (г Вг₂ на 100 г продукта) и ПЧ (моль на кг ½ O₂) ОМЦ через 120 суток хранения в различных условиях (без доступа воздуха при $t = 4^\circ\text{C}$ (I), с доступом воздуха при $t = 20^\circ\text{C}$ (II)). В условиях доступа кислорода воздуха при $t = 20^\circ\text{C}$ через 120 суток ПЧ увеличивается в 20 раз, без доступа воздуха при $t = 4^\circ\text{C}$ – в шесть раз. Бромное число ОМЦ снижается при хранении с доступом кислорода воздуха и $t = 20^\circ\text{C}$ в три раза, а без доступа воздуха при $t = 4^\circ\text{C}$ уменьшение данного показателя незначительно.

Снижение БЧ в процессе хранения свидетельствует об уменьшении количества непредельных соединений в составе ОМЦ, а рост ПЧ указывает на активацию процессов окисления и накопление продуктов их реакции.

В работе [2] выявлено, что ПЧ масла в отработанных отбеленных глинах МЖП при их хранении возросло в семь раз, а в отработанных фильтровальных порошках – в 1,6 раз за четверо суток.

Для проведения фитотеста неокисленной ОМЦ (пять суток с момента образования отхода) приготовлены четыре модельных субстрата (рис. 3): № 1 – чернозем типичный (контроль); № 2 – смесь «ОМЦ : чернозем», 30:70 об.%; № 3 – смесь «ОМЦ : чернозем», 70:30 об.%; № 4 – ОМЦ (неокисленная); в каждый субстрат высаживали по 50 семян кресс-салата. В течение недели ежедневно подсчитывали число проросших семян и измеряли длину надземной части растений.

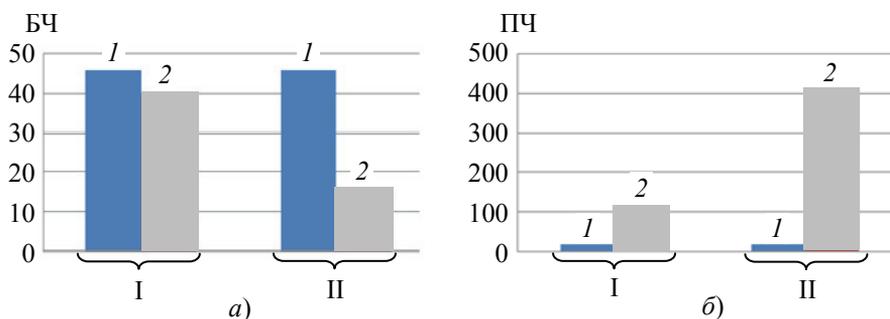


Рис. 2. Изменения бромного (а) и перекисного (б) чисел ОМЦ через 0 (I) и 120 (2) суток хранения в различных условиях

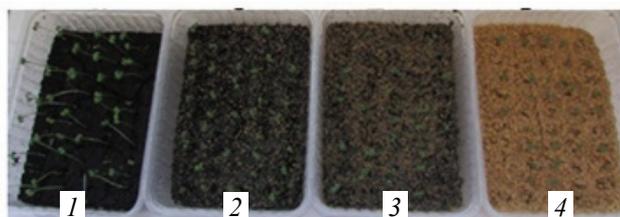


Рис. 3. Развитие кресс-салата на модельных субстратах № 1 – 4

Морфометрические параметры кресс-салата измеряли на 7-й день проращивания (рис. 4). Установлено, что по сравнению с контролем происходит снижение длин побега и корня проростков кресс-салата пропорционально объему внесенной в субстрат ОМЦ. По шкале учета энергии прорастания семян тест-растений, выраженной в % к контролю (0 – 20 – очень высокая, 20 – 40 – высокая, 40 – 60 – средняя, 60 – 80 – слабая, 80 – 90 – очень слабая токсичность), установлено, что неокисленная ОМЦ обладает слабой токсичностью.

Далее проведены фитотесты для ОМЦ с различной степенью окисления (отбор проб ОМЦ проводился через 1, 2, 4, 6 и 18 месяцев хранения в нормальных условиях (20 °С) с доступом кислорода воздуха), при этом фитотесты проводились как на ОМЦ, так и на модельных субстратах «ОМЦ : чернозем» (70:30; 50:50; 30:70 об.%). Для отработанной микроцеллюлозы получены следующие результаты: через один месяц хранения – средняя; два – высокая; четыре и далее – очень высокая токсичность. Следует отметить, что после трех месяцев хранения очень высокая токсичность проявляется у всех исследуемых субстратов (даже при содержании чернозема в смеси 70 об.%), а в течение первых двух месяцев хранения токсичность субстратов снижается при повышении содержания чернозема в смеси.

Также проводился эксперимент по естественному развитию микромицетов на поверхности окисленной ОМЦ (срок хранения – один год) и описанных модельных субстратов, для этого емкости с хорошо увлажненными субстратами оставляли открытыми на несколько суток (для естественного заражения спорами микромицетов), затем еще раз увлажняли, закрывали крышками и помещали в термостат на 10 суток, после чего визуально оценивали развитие микромицетов на поверхности субстратов. Результаты эксперимента проиллюстрированы на рис. 5, из которого видно, что при

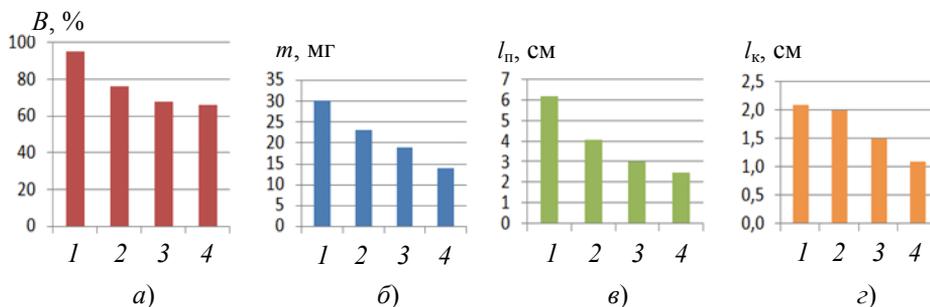


Рис. 4. Всхожесть B (а) и морфометрические показатели кресс-салата (масса ростка m (б), длины побега l_n (в) и корня l_k (з)), выращенного на модельных субстратах № 1 – 4

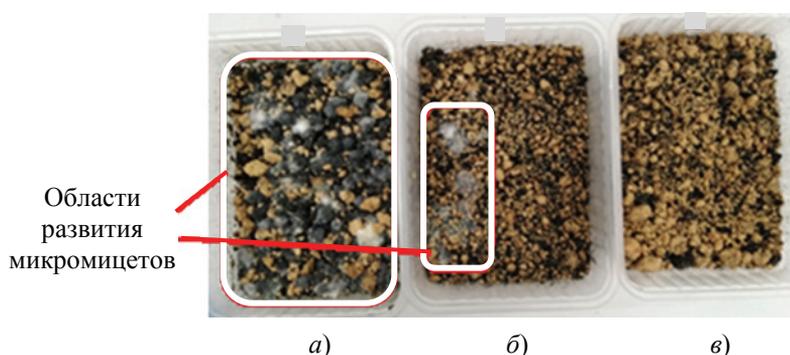


Рис. 5. Развитие микромицетов на модельных субстратах «ОМЦ : чернозем», в соотношении, об. %:
a – 30:70; *б* – 50:50; *в* – 70:30

содержании 30 об.% ОМЦ в субстрате произошло обрастание всей поверхности, 50 об.% ОМЦ – обрастание около 25 % поверхности, а при 70 об.% ОМЦ (как и на однокомпонентой ОМЦ) – обрастание отсутствует.

В результате проведенных исследований экотоксичности ОМЦ установлено, что в начальный момент хранения данный отход обладает слабой токсичностью, через один месяц хранения токсичность возрастает до «средней», а через четыре – до «очень высокой» и далее не меняется (период исследования полтора года). Токсичность ОМЦ проявляется даже в смеси с двукратно превышающим количеством чернозема. Поэтому размещение окисленных масложировых адсорбентов в объектах окружающей среды требует дополнительных мероприятий по снижению их токсичности.

Отработанную микроцеллюлозу можно утилизировать не только в кормовых целях (при этом срок ее использования ограничен несколькими сутками после образования), но и в качестве сырья для oleохимикатов (для окисленной ОМЦ – единственный способ целеобразного использования). В работах [1, 8, 9] проводились исследования по применению ОМЦ в качестве пластифицирующих добавок к полимерным композитам различного назначения. Для стабилизации ОМЦ ее можно подвергать ингибированию, что уменьшит скорость окислительных процессов и продлит сроки хранения [10].

Список литературы

1. Студеникина, Л. Н. Утилизация оксо-неустойчивых отходов в производстве полимерных композиций / Л. Н. Студеникина, Л. В. Попова, В. И. Корчагин // *Экология и промышленность России*. – 2019. – Т. 23, № 3. – С. 4 – 8. doi: 10.18412/1816-0395-2019-03-4-8
2. Мустафаев, С. К. Комплексная переработка отходов масложирового производства / С. К. Мустафаев, Е. О. Смычагин, О. В. Смычагин // *Научные труды КубГТУ*. – 2019. – № 1. – С. 378 – 382.
3. Recent Advances in Phytoremediation of Soil Contaminated by Industrial Waste: A Road Map to a Safer Environment / M. K. Awasthi, Di Guo, S. K. Awasthi [et al.] // *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*. – Singapore : Springer, 2020. – P. 77 – 112.

4. The Use of the Seed Germination Test to Evaluate Phytotoxicity in Small-Scale Organic Compounds: A Study on Scientific Production and Its Contributions to Goals 2 and 12 of the UN 2030 Agenda / I. C. Ribeiro, W. N. Barcellos, I. M. de Castro Filogônio [et al.] // *International Business, Trade and Institutional Sustainability*. – Springer, 2020. – P. 461 – 474.

5. Использование метода фитотестирования для определения класса опасности отходов / Л. В. Попова, Р. С. Репин, В. И. Корчагин [и др.] // *Экология и промышленность России*. – 2019. – Т. 23, № 9. – С. 49 – 53. doi: 10.18412/1816-0395-2019-09-49-53

6. Sultanova M.I., Islamova A.A. Estimation of Phytotoxicity of Snow Melt Water by the Method of Biotesting / M. I. Sultanova, A. A. Islamova // *Modern Science*. – 2017. – № 5-1. – С. 6 – 9.

7. Мурашова, Д. Н. Качество растительных масел в условиях термо- и микроволновой обработки / Д. Н. Мурашова, Н. В. Макарова // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. – 2009. – № 4 (310). – С. 22 – 25.

8. Корчагин, В. И. Получение загрузки биофильтра для очистки сточных вод на основе вторичных ресурсов пищевых производств / В. И. Корчагин, М. С. Мельнова, Л. Н. Студеникина // *Экономика. Инновации. Управление качеством*. – 2015. – № 3 (12). – С. 129.

9. Корчагин, В. И. Реологическое поведение бинарной полимерной композиции / В. И. Корчагин, Л. Н. Студеникина, М. В. Шелкунова // *Пластические массы*. – 2019. – № 9-10. – С. 52 – 55. doi: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-52-55

10. Попова, Л. В. Ингибирование сопутствующих продуктов производств растительных масел / Л. В. Попова, С. И. Корыстин, Т. В. Тарасевич // *Материалы XLV отчетной науч. конф. за 2006 год в 3-х частях, 22 – 24 марта 2006 г., Воронеж*. – Воронеж, 2007. – Ч. 1. – С. 182 – 183.

References

1. Studenikina L.N., Popova L.V., Korchagin V.I. [Utilization of oxo-unstable wastes in the production of polymer compositions], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2019, vol. 23, no. 3, pp. 4-8, doi: 10.18412/1816-0395-2019-03-4-8 (In Russ., abstract in Eng.)

2. Mustafayev S.K., Smychagin Ye.O., Smychagin O.V. [Integrated processing of waste oil and fat products], *Nauchnyye trudy KubGTU* [Scientific works of Kuban State Technical University], 2019, no. 1, pp. 378-382. (In Russ., abstract in Eng.)

3. Awasthi M.K., Guo Di, Awasthi S.K., Wang Q., Chen H., Liu T., Duan Yu., Soundari P.G., Zhang Z. *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*, Singapore: Springer, 2020, pp. 77-112.

4. Ribeiro I.C., Barcellos W.N., de Castro Filogônio I.M., Zampiroli Pires P.D., Bringham J.R., da Silva Ribeiro Sh.S., Korres A.M.N. *International Business, Trade and Institutional Sustainability*, Springer, 2020, pp. 461-474.

5. Popova L.V., Repin P.S., Korchagin V.I., Plotnikova R.N. [Using the phytotesting method to determine the hazard class of waste], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2019, vol. 23, no. 9, pp. 49-53, doi: 10.18412/1816-0395-2019-09-49-53 (In Russ., abstract in Eng.)

6. Sultanova M.I., Islamova A.A. Yestimation of Phytotoxicity of Snow Melt Water by the Method of Biotesting, *Modern Science*, 2017, no. 5-1, pp. 6-9.

7. Murashova D.N., Makarova N.V. [The quality of vegetable oils in the conditions of thermal and microwave treatment], *Izvestiya vysshikh uchebnykh*

zavedeniy. Pishchevaya tekhnologiya [News of higher educational institutions. Food technology], 2009, no. 4 (310), pp. 22-25. (In Russ.)

8. Korchagin V.I., Mel'nova M.S., Studenikina L.N. [Obtaining biofilter loading for wastewater treatment based on secondary resources of food production], *Ekonomika. Innovatsii. Upravleniye kachestvom* [Economics. Innovation. Quality control], 2015, no. 3 (12), p. 129. (In Russ., abstract in Eng.)

9. Korchagin V.I., Studenikina L.N., Shelkunova M.V. [Rheological behavior of a binary polymer composition], *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2019, no. 9-10, pp. 52-55, doi: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-52-55 (In Russ., abstract in Eng.)

10. Popova L.V., Korystin S.I., Tarasevich T.V. *Materialy XLV otchetnoy nauchnoy konferentsii za 2006 god v 3-kh chastyakh* [Materials of the XLV Reporting Scientific Conference for 2006 in 3 parts], 22 - 24 March, 2006, Voronezh, 2007, part 1, pp. 182-183. (In Russ.)

Ecotoxicity Study of Spent Adsorbents in Storage

L. N. Studenikina, L. V. Popova, V. I. Korchagin

Voronezh State University Engineering Technologies, Voronezh, Russia

Keywords: spent adsorbents; waste oil and fat production; phytotesting; ecotoxicity.

Abstract: The necessity of assessing the ecotoxicity of spent adsorbents of oil and fat industries in the process of their storage for the choice of disposal method is justified. It was found that the peroxide number of spent oil and fat adsorbents for three months of storage under normal conditions increases by 20 times, which sharply increases their toxicity. At the time of formation and the first day of storage, this waste is slightly toxic, after one month of storage, toxicity increases to “medium”, and after four months it increases to “very high” and does not change further (study period is one and a half years). Storage conditions significantly affect the rate of peroxide formation. Placing oxidized oil and fat adsorbents in environmental objects requires additional measures to reduce their toxicity.

© Л. Н. Студеникина, Л. В. Попова, В. И. Корчагин, 2020