ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПАВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Бондарь М.И.¹, Титова И.И.²

ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления», г. Улан-Удэ, Россия

В работе проведена сравнительная оценка токсичности ПАВ, используемых в кожевенно-меховой промышленности. В качестве тест-объекта использовались семена высших растений. Полученные результаты показали, что все анализируемые ПАВ обладают выраженными токсичными свойствами.

Ключевые слова: ПАВ, токсичность

ASSESSMENT OF THE ECOLOGICAL SAFETY OF SURFACTANTS APPLIED IN THE INDUSTRY

M.I. Bondar¹, I.I. Titova²

East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia

The paper presents a comparative assessment of the toxicity of surfactants used in the leather and fur industry. The seeds of higher plants were used as a test object. The results obtained showed that all analyzed surfactants have pronounced toxic properties.

Keywords: surfactant, toxicity

Одним из основных требований к поверхностно-активным веществам (ПАВ) является экологическая безопасность. Попадая в водоемы, ПАВ активно участвуют в процессах перераспределения и трансформации других загрязняющих веществ (таких как хлорофос,

¹Бондарь Максим Игоревич – студент каф. «Технология кожи, меха. Водные ресурсы и товароведение» тел.:+7 (3012) 41-72-22, e-mail: maxxilluminati@gmail.com
Maksim Bondar – Student of the Department «Leather and Fur Technology. Water Resources and Commodity Research»; Tel.:+7 (3012) 41-72-22, e-mail: : maxxilluminati@gmail.com

²Титова Ирина Ивановна – к.т.н., доц. каф. «Технология кожи, меха. Водные ресурсы и товароведение» тел.:+7 (3012) 41-72-22, e-mail: ititova_u@mail.ru
Irina Titova – Cand. of Tech. Science, Ass. Prof. of the Department «Leather and Fur Technology. Water Resources and Commodity Research»; Tel.:+7 (3012) 41-72-22, e-mail: ititova_u@mail.ru

анилин, цинк, железо, бутилакрилат, канцерогенные вещества, пестициды, нефтепродукты, тяжёлые металлы и др.), активизируя их. В настоящее время эти вещества являются одним из самых распространенных химических загрязнений водоемов.

Основные пути поступления ПАВ в источники воды: а) с бытовыми сточными водами, в результате использования ПАВ в составе синтетических моющих средств (СМС); б) с промышленными сточными водами при производстве и в результате использования ПАВ и СМС в промышленности; в) с поверхностным стоком с сельскохозяйственных полей как результат использования ПАВ для эмульгирования пестицидов, а также с территорий, прилегающих к предприятиям, производящим СМС; г) в подземные воды ПАВ могут попадать в результате использования почвенных методов очистки сточных вод, содержащих ПАВ, при пополнении подземных вод водой из поверхностных источников воды и при прочих загрязнениях почвы этими веществами.

По отношению к процессу биоразложения ПАВ принято делить на «мягкие» и «жесткие». Степень биоокисления так называемых «мягких» ПАВ зависит от структуры гидрофобной части молекулы ПАВ: при ее разветвленности биоокисление резко ухудшается. Теоретически биоокисление идет до превращения органических веществ в воду и углекислый газ, практически проблема сводится лишь к времени окисления, т. е. к кинетике процесса. Если окисление происходит медленно, ПАВ успевает произвести вредное влияние на живые организмы и окружающую среду. В отличие от биологически «жестких» ПАВ, выведение которых из стоков затруднено или невозможно (алкил-сульфонаты, ОП-7, ОП-10, сульфонол, НП-1, контакт Петрова) биологически мягкие ПАВ (например, Синтанол ДС-10) хорошо поддаются обезвреживанию [1].

Потребление синтетических ПАВ в составе различных моющих средств и соответствующее загрязнение ими водных объектов в ряде стран на сегодня достигает: анионных ПАВ – свыше 6 г на одного человека в день, неионогенных ПАВ – свыше 4 г, катионных ПАВ – свыше 1 г на одного человека в день [2].

Необходимы дальнейшие исследования воздействий ПАВ-содержащих препаратов на окружающую среду. Среди таких ПАВ те, которые широко используются при производстве специальных препаратов для кожевенно-меховой промышленности. Их воздействие на высшие растения в последние годы не проводилось.

Цель данной работы – внести вклад в заполнение этого пробела в научных знаниях.

В данной работе исследовали воздействие растворов СПАВ на ингибирование прорастания семян высших растений.

В качестве объектов исследования были выбраны наиболее известные марки ПАВ, из применяемых в настоящее время на кожевенно-меховых предприятиях.

ОП-10 – оксилэтилированный продукт, относится к ПАВ неионогенного типа в зависимости от массы оксида этилена, входящего в состав реагента, выпускается марки ОП-4 (маслорастворимый), ОП-7 (масло- и водорастворимый), ОП-10 и выше – водорастворимые. ОП-10 представляет собой маслообразную вязкую жидкость от светло-коричневого до темно-коричневого цвета с плотностью 1.05 г/см^3 . Эмульгатор. ОП-10, хорошо растворимую в воде любой минерализации без образования осадка. Водный раствор ОП-10 0.1%-ной концентрации имеет $\text{pH}=6-8$ и сохраняет поверхностно-активные свойства при температуре до 90°C . ОП-10 применяется в качестве эмульгатора в буровых растворах на водной основе при добавке до 1% и, в отличие от сульфанола, не флоккулирует флотационные утяжелители.

Сульфанол – сыпучий гранулированный порошок от жёлтого до светло-коричневого цвета, без запаха или со слабым запахом керосина; содержание натриевых солей алкилбензолсульфокислот – не менее 80 %, сульфата натрия – не более 15 %. Хорошо растворяется в воде, в жёсткой воде выпадает осадок. Водные растворы мутнеют в присутствии NaCl .

Превоцелл W-OF-100, пенообразователь представляет собой смесь жирного спирта и окиси этилена с блокеополимером окиси этилена (окиси пропилена), растворимость в воде хорошая, плотность $1,20 \text{ г/см}^3$ при 20°C .

Препарат «Белочка» (ТУ 2458-008-51444626-02) – применяется в качестве моющего и обезжиривающего средства при выделке кожи и меха.

Wetter HAC – разработка компании «Lowenstein», высокоэффективный неионогенный смачиватель для отмочки сырья любых способов консервирования. Помимо высокой смачивающей активности данный препарат обладает бактерицидными свойствами, благодаря наличию в нем специальных добавок.

Для оценки экологической безопасности ПАВ определяли показатель фитотоксичности. Фитотоксичность – способность химических

веществ (в т.ч. ПАВ), растворенных в воде, угнетать (ингибировать) прорастание семян высших растений.

Оценку степени фитотоксичности ПАВ проводили согласно ГОСТ 33777-2016 [3].

Для этой цели в чашку Петри, покрытую слоем фильтровальной бумаги, с помощью пинцета помещали по 10-15 отобранных семян овса (*Avena sativa*). Для испытания использовали неповрежденные, недеформированные, непотравленные семена овса, имеющие всхожесть не менее 95%.

Затем, в каждую из 11 чашек пипеткой 2-2-2 приливали 2 см³ раствора испытуемого ПАВ определенной концентрации, в одну из чашек – питьевую воду (контрольный опыт). Раствор (или вода) должен покрывать только половину каждого семени.

Чашки Петри с увлажненными семенами овса помещали в климатическую камеру с контролируемой температурой. Испытания проводили при температуре 22±0,5°C. Длительность испытания составляла 3 суток до появления главного корня семени (рисунок 1).

Рисунок 1 - Главные корни семян овса

По истечении срока экспозиции проросшие семена из чашек Петри помещали на бумагу и измеряли длины главных корней (l_i) с помощью линейки.

Таблица 1 Результаты измерений длин главных корней семян овса в растворе ПАВ (Сульфанол)

№ чашек с семенами	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Массовая концентрация раствора испытуемого ПАВ мг/дм ³ , P_i	0	1000	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,95	1

$\lg(p_i)$	-	3	2,699	2,398	2,097	1,796	1,494	1,193	0,892	0,591	0,290	0
Средняя длина корней мм в конце испытаний через 72 ч	2,59	0	0,10	0,11	0,18	1,13	2,76	3,07	2,81	3,92	2,95	3,95

По результатам испытаний построили зависимости (рисунок 1).

Изменения длин главных корней проросших семян тест-растений в контролируемых условиях в водных растворах ПАВ обусловлены адсорбцией молекул ПАВ на поверхностях смачиваемых семян и описываются зависимостями, аналогичными зависимостям адсорбции молекул ПАВ от концентрации ПАВ на границе вода-воздух.

Угнетение прорастания семян наблюдалось при концентрациях ПАВ от 0,1 до 0,5 критической концентрации мицеллообразования (ККМ), т.е. в интервале 10-500 мг/дм³.

Рисунок 2 - Изменения длин главных корней проросших семян овса в растворе ОП-10

Пороговую массовую концентрацию (ПК, мг/дм³) определяли графически [3]. Параллельно оси ($\lg p$) проводят линию контроля. От точки пересечения l_i и l_0 (по точкам) строят прямую до оси ординат ($\lg p$). Область пересечения прямых l_i и l_0 соответствует $\lg(\text{ПК})$. По значению $\lg(\text{ПК})$ вычисляют значение ПК.

По значению ПК и максимальной массовой концентрации (1000 мг/дм³) ПАВ рассчитывают коэффициент разбавления K_R $\lg p$ мг/дм³.

$$K_R = \frac{1000}{\text{ПК}}$$

Рисунок 3 - Изменения длин главных корней проросших семян овса в растворе "Wetter HAC"

Рисунок 4 - Изменения длин главных корней проросших семян овса в растворе «Сульфанол»

Рисунок 5 - Изменения длин главных корней проросших семян овса в растворе "Белочка"

Рисунок 6 – Изменения длин главных корней проросших семян овса в растворе Превоцелла W-OF-100

По величине коэффициента разбавления (K_R) по ГОСТ [3] с учетом биоразлагаемости ПАВ устанавливают класс фитотоксичности ПАВ (таблица 2).

Анализ полученных значений пороговой массовой концентрации (ПК) ПАВ показал, что относительно более высокую степень фитотоксичности проявляли Превоцелл W-OF-100 и ОП-10. Наименьшую степень фитотоксичности ПАВ Wetter HAC. В дальнейшем для определе-

ния класса фитотоксичности необходимо определить показатель «класс биоразлагаемости» по ГОСТ 32509.

Таблица 2 - Определение класса фитотоксичности ПАВ

Коэффициент разбавления, K_R	Класс фитотоксичности			
	1	2	3	4
Более 150	Быстро разлагаемые	Быстро разлагаемые	Умеренно разлагаемые	Медленно разлагаемые
16-150	Быстро разлагаемые	Умеренно разлагаемые	Чрезвычайно медленно разлагаемы	Чрезвычайно медленно разлагаемы
6-15	Умеренно разлагаемые	Медленно разлагаемые	Чрезвычайно медленно разлагаемы	Чрезвычайно медленно разлагаемы
Менее 5	Медленно разлагаемые	Чрезвычайно медленно разлагаемы	Чрезвычайно медленно разлагаемы	Чрезвычайно медленно разлагаемы

Полученные данные о степени фитотоксичности можно рекомендовать для предприятий кожевенно-меховой промышленности с целью минимизации экологической нагрузки сточных вод предприятий на окружающую среду.

Список использованных источников

1. Поверхностные явления в адгезированных полимерных системах [URL <https://zadocs.ru/fizika/2365/index.html?page=4>].
2. Остроумов С. А., Соломонова Е. А. Фитотоксичность ПАВ-содержащего препарата для макрофитов // Экологическая химия. – 2012. – Т. 21. – №. 2. – С. 112-116.
3. ГОСТ 33777-2016. Вещества поверхностно-активные. Метод определения фитотоксичности на семенах высших растений.

References

1. Surface phenomena in adhered polymer systems [URL <https://zadocs.ru/fizika/2365/index.html?page=4>].
2. Ostroumov SA, Solomonova EA Phytotoxicity of surfactant-containing preparation for macrophytes // Ecological chemistry. - 2012. - T. 21. - No. 2. - S. 112-116.
3. GOST 33777-2016. Surface active substances. Method for determination of phytotoxicity on seeds of higher plants.