

ЭКОЛОГИЯ / ECOLOGY

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.19>

УПРАВЛЯЕМАЯ БИОДЕГРАДАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМАЗОЧНЫХ (МОТОРНЫХ) МАСЕЛ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Научная статья

Ганиев И.М.^{1,*}, Морозов Н.В.²

¹ORCID : 0000-0002-6171-5347;

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Российская Федерация

¹Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности, Казань, Российская Федерация

²ООО "СТРОЙИНВЕСТ-ЛОГИСТИК", Казань, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (ilnurgm-vgora[at]mail.ru)

Аннотация

Проведены исследования по управляемой биодegradации синтетических смазочных (моторных) масел с углеводородокисляющими микроорганизмами (УОМ) в статистических условиях.

Определено, что при нагрузке смазочных масел в очищаемом стоке до 1680 мгО₂/дм³ по ХПК, до 200 мгО₂/дм³ – БПК₅ и при росте численности микроорганизмов в пределах 101•10⁶ - 106•10⁶ кл/см³ (при непрерывном режиме очистки – за 14 дней) степень обезвреживания воды достигает до 89,9%, что соответствует норме использования очищенной воды в оборотном водоснабжении. Эффективность биоокисления масел в эксперименте располагаются в следующий убывающий ряд: Shell Helix Ultra 5W-40 > Mobil 1 10W-60 > Castrol Magnatec 5W-40, 89,86; 50,23 и 38,71 % соответственно. Эти максимальные показатели получены при концентрации их в среде от 1000 ± 6 до 1500 ± 6 мг/дм³.

Из результатов опытов следует, что биодegradация синтетических масел отселектированными углеводородокисляющими микроорганизмами в управляемом режиме вполне реалистична, она направлена на практическое решение по очистке маслосодержащих сточных вод малой канализации и крупнотоннажных производств.

Ключевые слова: биодegradация, смазочные (моторные) масла, сточные воды, концентрация, углеводородокисляющие микроорганизмы.

CONTROLLED BIODEGRADATION OF SYNTHETIC LUBRICATING (MOTOR) OILS IN INDUSTRIAL WASTEWATER

Research article

Ganiev I.M.^{1,*}, Morozov N.V.²

¹ORCID : 0000-0002-6171-5347;

¹Kazan (Volga) Federal University, Kazan, Russian Federation

¹Federal Center for Toxicological, Radiation and Biological Safety, Kazan, Russian Federation

²STROYINVEST-LOGISTIK LLC, Kazan, Russian Federation

* Corresponding author (ilnurgm-vgora[at]mail.ru)

Abstract

Studies on controlled biodegradation of synthetic lubricating (motor) oils with hydrocarbon-oxidizing microorganisms (HOM) under statistical conditions were conducted.

It was determined that under the load of lubricating oils in the treated effluent up to 1680 mgO₂/dm³ by COD, up to 200 mgO₂/dm³ by BOD₅ and with the growth of microorganisms in the range 101-106 - 106-106 cells/cm³ (at continuous treatment regime – for 14 days) the degree of neutralization of water reaches 89.9%, which corresponds to the norm of treated water in the recycled water supply. Biooxidation efficiency of oils in the experiment is arranged in the following descending order: Shell Helix Ultra 5W-40 > Mobil 1 10W-60 > Castrol Magnatec 5W-40, 89,86; 50,23 and 38.71 %, respectively. These maximum values were obtained at their concentration in the medium from 1000 ± 6 to 1500 ± 6 mg/dm³.

From the results of experiments it appears that biodegradation of synthetic oils by selective hydrocarbon-oxidizing microorganisms in a controlled mode is quite realistic, it is aimed at a practical solution for treatment of oil-containing wastewater of small sewage and large-tonnage industries.

Keywords: biodegradation, lubricating (motor) oils, waste water, concentration, hydrocarbon-oxidizing microorganisms.

Введение

Бурное развитие промышленности вызывает необходимость в предотвращении отрицательного воздействия сточных вод на водоёмы [11]. В последние годы проблема очистки сточных вод приобретает все большую остроту и актуальность во всем мире, в том числе и в Российской Федерации. В процессе хозяйственной деятельности современное общество потребляет всевозрастающие количества пресных вод, большая часть которой в результате становится загрязненной самыми различными веществами. Среди них особую остроту имеют сточные воды, загрязненные смазочными маслами разнообразной природы [2]. По степени вредного влияния на экосистемы смазочные масла и присадки занимают второе место после радиоактивного загрязнения [15]. В состав моторного масла, а, следовательно, стоков входят углеводороды нефти в интервале C₂₀ - C₅₀ с молекулярной массой от 300 до 700

а.е. [3], в которых доля присадок колеблется от 15 % до 25 % [13]. Масла, используемые в качестве моторных, делятся на минеральные, гидрокрекингвые, полусинтетические и синтетические. Последние более токсичны и приносят огромный ущерб окружающей природной среде [7], [8], [10].

Для утилизации их используют разнообразные физические, физико-химические и биологические методы.

На сегодняшний день во всем мире биологическая очистка является важным методом удаления из промышленных и др. сточных вод большей части органических и бактериальных загрязнений, потому что он характеризуется как наиболее экономический, эффективный и безвредный способ очистки [6], [9].

Однако многие вопросы, связанные с очисткой природных и сточных вод от смазочных масел, особенно в составе которых имеются синтетические, остаются малоизученными.

Целью настоящей научной работы явилось исследовательское обоснование управления биологической очистки сточных вод предприятий и сельскохозяйственных объектов от масляных загрязнений синтетического происхождения с определением оптимальных концентраций, допустимых для обезвреживания углеводородокисляющими микроорганизмами.

Материалы и методы исследования

Эксперимент проводили в лабораторных условиях синтетическими смазочными маслами Shell Helix Ultra 5W-40 (Россия); Mobil 1 10W-60 (Европа) и Castrol Magnatec 5W-40 (Германия) в концентрациях с исходным загрязнением 90 ± 6 , 300 ± 6 , 400 ± 6 , 1000 ± 6 и 1500 ± 6 мг/дм³ статических условиях при температуре от +16 до +29 °С в колбах объемом 1 л из расчёта 400 мл/л. В качестве основных микроорганизмов для биоокисления, данных видов загрязнений применяли углеводородокисляющие микроорганизмы (УОМ), представленный родами: *Alcaligenes* (1 вид), *Micrococcus* (1 вид), *Brevibacterium* (2 вида), *Bacillus* (1 вид), *Flavobacterium* (1 вид), *Clostridium* (1 вид) и *Pseudomonas* (2 вида) [12]. Микроорганизмы объединены в консорциум по принципу их совместимости между собой и обеспечивают биоремедиацию широкого класса углеводородов. Рост УОМ оценивали по величине оптической плотности и методом титра, путем посева проб воды на среду МПА методом предельных разведений с последующим подсчетом выросших колоний [1]. Исходная численность УОМ для заражения ими опытные варианты стоков (по 20 мл) принята в пределах $10^1 \cdot 10^6$ - $10^6 \cdot 10^6$ кл/см³. Длительность эксперимента равнялась от 2 часов до 14 суток. Опыты проводили в трех повторностях. В качестве контроля использовали колбы со средой и смазочными маслами без микроорганизмов.

Схема вариантов опытов по биодеградации синтетических смазочных масел в разных концентрациях в статических условиях использовалась для каждого вида масла:

1. Среда Мюнца + Масло (90 ± 6 мг/дм³) + 9 УОМ;
2. Среда Мюнца + Масло (300 ± 6 мг/дм³) + 9 УОМ;
3. Среда Мюнца + Масло (400 ± 6 мг/дм³) + 9 УОМ;
4. Среда Мюнца + Масло (1000 ± 6 мг/дм³) + 9 УОМ;
5. Среда Мюнца + Масло (1500 ± 6 мг/дм³) + 9 УОМ;
6. Контроль: Среда Мюнца + Масло (90 ± 6 мг/дм³);
7. Контроль: Среда Мюнца + Масло (300 ± 6 мг/дм³);
8. Контроль: Среда Мюнца + Масло (400 ± 6 мг/дм³);
9. Контроль: Среда Мюнца + Масло (1000 ± 6 мг/дм³);
10. Контроль: Среда Мюнца + Масло (1500 ± 6 мг/дм³).

Очистку воды от масляной пленки с углеводородокисляющими бактериями оценивали по динамике изменения УОМ, растворенного кислорода (О₂) йодометрический методом Винклера [14], биохимическому потреблению кислорода за пять суток (БПК₅) [4], [5], химического потребления кислорода (ХПК) [4] и остаточного количества недоокисленных моторных масел спектрометрически на приборе Фурье Инфралайм ФТ-08 (Россия) [5].

Статистическую обработку полученных данных проводили в компьютерной программе Microsoft Office 2010 (Word и Excel) с использованием дополнительной функции «анализ данных».

Результаты и обсуждения

Во время выполнения экспериментов по биодеградации сточной воды от смазочных масел Shell Helix Ultra 5W-40, Mobil 1 10W-60 и Castrol Magnatec 5W-40 установлены следующие закономерности:

1. УОМ активно используют в своем метаболизме синтетические смазочные масла в качестве единственного источника углерода и энергии. На это указывает активное увеличение численности УОМ в среде на 6-9 сутки контакта (в зависимости от видового состава), видимые изменения структуры и цвета «поглощаемой» бактериями масляной пленки, которая сопровождается расслоением, затем образованием отдельных кусочков с разрывами и свободными пространствами, а далее к 14 дню эксперимента численность микроорганизмов постепенно снижалась, так как запас питательных веществ (а именно смазочного масла) уменьшалась в результате её интенсивного разложения микроорганизмами и образованием отдельных хлопьев, частичек, которые к концу опыта оседают или исчезают.

2. УОМ, участвующие в процессе биодеградации масел показали, что наиболее активный процесс биоразложения по остаточному количеству микроорганизмов происходит со смазочными маслами Mobil 1 10W-60 от $5,6 \cdot 10^3$ до $8,1 \cdot 10^3$ кл/см³ на 9-ые сутки эксперимента, Shell Helix Ultra 5W-40 на 6-ые сутки исследования от $2,7 \cdot 10^3$ до $3,6 \cdot 10^3$ кл/см³, а с Castrol Magnatec 5W-40 – $0,4 \cdot 10^3$ - $0,8 \cdot 10^3$ кл/см³ на 6-ые сутки.

3. Динамика растворенного кислорода, БПК₅, и ХПК (биологического и химического потребления О₂) указывают на интенсивное протекание окислительных процессов, а, следовательно, очистки воды от моторных масел: значение О₂ максимально падает в первые 1-6-ые сутки (в зависимости от видового состава), к концу исследований возрастает по мере уменьшения содержания смазочных масел; БПК₅ и ХПК уменьшаются в процессе очистки из дня в день (0.2 часа

→ 0.6 часов → 1 день → 6 дней → 9 дней → 14 дней), достигая минимума к 14-ти суткам и в последующие дни, что является доказательством интенсивного освобождения воды от загрязнений, микроорганизмами.

4. Биодеструкция всех смазочных масел УОМ идет быстрее и интенсивнее при концентрации от 1000 ± 6 до 1500 ± 6 мг/дм³ (см. рис. 1).

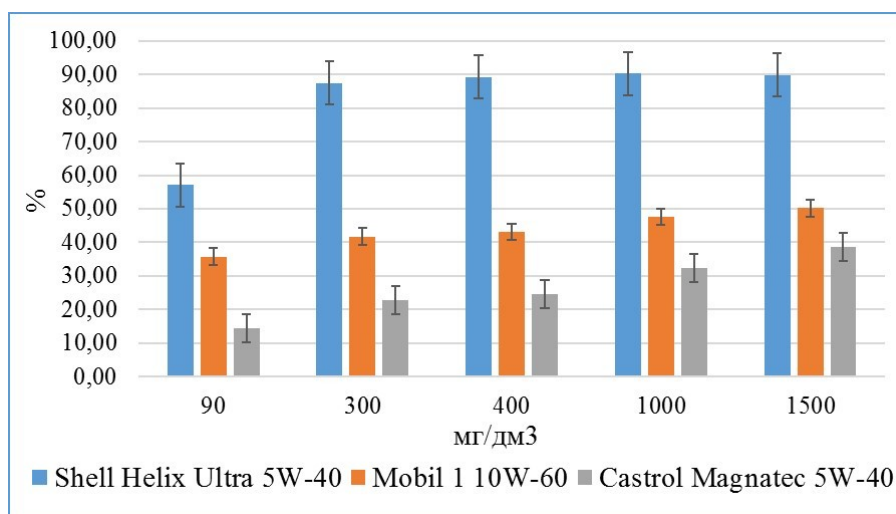


Рисунок 1 - Эффективность деструкции окисленных смазочных масел Shell Helix Ultra 5W-40, Mobil 1 10W-60 и Castrol Magnatec 5W-40 без аэрации в различных концентрациях
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.127.19.1>

Эффективность окисления масляных пятен с УОМ выше у смазочного масла Shell Helix Ultra 5W-40 (57,14 % - 89,86 %), затем Mobil 1 10W-60 (35,71 % - 50,23 %) и Castrol Magnatec 5W-40 (14,29 % - 38,71 %) (см. рис. 1). Моторное масло Castrol Magnatec 5W-40 подвергается окислению медленнее, чем Mobil 1 10W-60 и Shell Helix Ultra 5W-40 – значит, что они лучше деградируются за счёт УОМ до конечных продуктов окисления.

Заключение

На основании проведенных настоящих испытаний можно считать целесообразной возможность создания управляемой по составу видов углеводородокисляющих микроорганизмов с разнообразными технологиями их применения, которые позволяют полно и экономично решать ликвидацию отдельных видов смазочных масел в окружающей среде.

Таким образом, исследования раскрывают теоретические и прикладные вопросы, направленные на практическую утилизацию маслозагрязнений в сточных водах предприятий промышленности, сельского хозяйства и быта, а также в целях эффективного окисления загрязнения в сточной воде углеводородокисляющими микроорганизмами.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Герхардт Ф. Методы общей бактериологии / Ф. Герхардт — М.: Наука, 1983. — 536 с.
2. Данилова-Данильяна В.И. Экология: охрана природы и экологическая безопасность / В.И. Данилова-Данильяна — М.: МНЭПУ, 1997. — 744 с.
3. Кузнецов А.Е. Прикладная эковиотехнология / А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова, С.В. Лушников и др. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 629 с.
4. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова — М.: Химия, 1974. — 336 с.
5. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова — М.: Химия, 1984. — 305 с.
6. Морозов Н.В. Обезвреживание отработанных смазочных масел в сточных водах производств с использованием консорциума микроорганизмов в распылительно-отстойном биореакторе / Н.В. Морозов, И.М. Ганиев, Н.А. Лебедев и др. // Вестник технологического университета. Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т.; — Вып. 21. — Казань: Изд-во КНИТУ, 2018. — с. 78-83.

7. Морозов Н.В. Смазочные моторные масла и их утилизация нефтеокисляющими микроорганизмами. / Н.В. Морозов, В.Н. Морозов, И.М. Ганиев и др. // Биотехнология: состояние и перспективы развития: материалы VIII Международного конгресса, 17-20 марта 2015 г.; — М.: Экспо-биохим-технологии, 2015. — с. 111-113.
8. Морозов Н.В. Технология биоочистки производственных сточных вод от отработанных смазочных (моторных) масел. / Н.В. Морозов, И.М. Ганиев // Принципы экологии; — Петрозаводск: РЦ НИТ ПетрГУ, 2021. — с. 67-78. doi: 10.15393/j1.art.2021.11802
9. Morozov N.V. Intensification of the biotreatment processes of natural and waste water, contaminated with spent lubricating oils with sorbents of various nature. / N.V. Morozov, I.M. Ganiev // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. ; — Issue 815. — London: IOP Publishing Ltd, 2021. — p. 012025. doi: 10.1088/1755-1315/815/1/012025
10. Morozov N.V. Microbiological removal of engine oils from natural water using plant-derived sorbents. / N.V. Morozov, I.M. Ganiev // Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences; — India: RJPBBP, 2016. — p. 1728–1735.
11. Новиков Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина — М.: Медицина, 1990. — 399 с.
12. Пат. 201114557910 Russian Federation, МПК14/С02F 3/34 А. Биопрепарат для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов «ОН-НОВО» / Морозов Н.В., Иванов А.В., Жукова О.В. и др.; заявитель и патентообладатель ФГБНУ "Федеральный центр токсикологический, радиационной биологической безопасности" ("ФЦТРБ-ВНИВИ"). — № 14/С02F 3/34; заявл. 2011-11-09; опубл. 2013-05-20, — 2 с.
13. Сафонов А.С. Химмотология горюче-смазочных материалов / А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, В.В. Гришин — М.: НПИКЦ, 2007. — 488 с.
14. Чернокальский Б.Д. Руководство к лабораторным занятиям по рекультивации вторичных материалов / Б.Д. Чернокальский. — Казань, 1980. — 47 с.
15. Экологические проблемы топливно-энергетического комплекса России // Зеленый мир. — 2007. — 1-2. — с. 6–8.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Gerxardt F. Metody' obshhej bakterologii [Methods of general bacteriology] / F. Gerxardt — М.: Nauka, 1983. — 536 p. [in Russian]
2. Danilova-Danil'yana V.I. E'kologiya: oxrana prirody i e'kologicheskaya bezopasnost' [Ecology: nature protection and environmental safety] / V.I. Danilova-Danil'yana — М.: MNE'PU, 1997. — 744 p. [in Russian]
3. Kuznetsov A.E. Prikladnaya ekobiotekhnologiya [Applied Ecobiotechnology] / A.E. Kuznetsov, N.B. Gradova, S.V. Lushnikov et al. — М.: BINOM. Laboratoriya znanii, 2010. — 629 p. [in Russian]
4. Lur'e Yu.Yu. Ximicheskij analiz proizvodstvenny'x stochny'x vod [Chemical analysis of industrial wastewater] / Yu.Yu. Lur'e, A.I. Ry'bnikova — М.: Ximiya, 1974. — 336 p. [in Russian]
5. Lur'e Yu.Yu. Ximicheskij analiz proizvodstvenny'x stochny'x vod [Chemical analysis of industrial wastewater] / Yu.Yu. Lur'e, A.I. Ry'bnikova — М.: Ximiya, 1984. — 305 p. [in Russian]
6. Morozov N.V. Obezvrezhivanie otrabotannikh smazochnykh masel v stochnykh vodakh proizvodstv s ispolzovaniem konsortsiума mikroorganizmov v raspilitelno-otstoinom bioreaktore [Neutralization of used lubricating oils in wastewater production using a consortium of microorganisms in a spray-settling bioreactor] / N.V. Morozov, I.M. Ganiev, N.A. Lebedev et al. // Bulletin of the Technological University. Ministry of Education and Science of Russia, Kazan. nats. research. technol. un-t.; — Issue 21. — Kazan: KNITU Publishing House, 2018. — p. 78-83. [in Russian]
7. Morozov N.V. Smazochny'e motornye masla i ix utilizatsiya nefteokislyayushhimi mikroorganizmami [Lubricating motor oils and their utilization by oil-oxidizing microorganisms]. / N.V. Morozov, V.N. Morozov, I.M. Ganiev et al. // Biotechnology: state and prospects of development: materials of the VIII International Congress, March 17-20, 2015; — М.: E'kspo-bioxim-texnologii, 2015. — p. 111-113. [in Russian]
8. Morozov N.V. Texnologiya bioochistki proizvodstvenny'x stochny'x vod ot otrabotanny'x smazochny'x (motorny'x) masel [Technology of bio-purification of industrial wastewater from spent lubricating (motor) oils]. / N.V. Morozov, I.M. Ganiev // Principles of ecology; — Petrozavodsk: RCz NIT PetrGU, 2021. — p. 67-78. doi: 10.15393/j1.art.2021.11802 [in Russian]
9. Morozov N.V. Intensification of the biotreatment processes of natural and waste water, contaminated with spent lubricating oils with sorbents of various nature. / N.V. Morozov, I.M. Ganiev // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. ; — Issue 815. — London: IOP Publishing Ltd, 2021. — p. 012025. doi: 10.1088/1755-1315/815/1/012025
10. Morozov N.V. Microbiological removal of engine oils from natural water using plant-derived sorbents. / N.V. Morozov, I.M. Ganiev // Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences; — India: RJPBBP, 2016. — p. 1728–1735.
11. Novikov Yu.V. Metody' issledovaniya kachestva vody' vodoemov [Methods of water quality research in reservoirs] / Yu.V. Novikov, K.O. Lastochkina, Z.N. Boldina — М.: Medicina, 1990. — 399 p. [in Russian]
12. Пат. 201114557910 Russian Federation, МПК14/С02F 3/34 А. Биопрепарат для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов «ОН-НОВО» [Biological product for environmental treatment of oil and petroleum products "ON-NOVO"] / Морозов Н.В., Иванов А.В., Жукова О.В. и др.; the applicant and the patentee Federal center for toxicological and radiation biological safety (FCTRБ-VNIVI). — № 14/С02F 3/34; appl. 2011-11-09; publ. 2013-05-20, — 2 p. [in Russian]
13. Safonov A.S. Ximmotologiya goryuche-smazochny'x materialov [Chemmotology of fuels and lubricants] / A.S. Safonov, A.I. Ushakov, V.V. Grishin — М.: НПИКЦ, 2007. — 488 p. [in Russian]

14. Chernokalskii B.D. Rukovodstvo k laboratornim zanyatiyam po rekultivatsii vtorichnikh materialov [Guide to laboratory classes on recultivation of secondary materials] / B.D. Chernokalskii. — Kazan, 1980. — 47 p. [in Russian]
15. Ekologicheskie problemy toplivno-energeticheskogo kompleksa Rossii [Ecological problems of fuel and chemical the energy complex of Russia] // Zelenyj mir [Green World]. — 2007. — 1-2. — p. 6-8. [in Russian]