

покрова и почве / Б.А. Ревич и др. М.: Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов: Глав. сан.-профилактич. упр. МЗ СССР, 1990. 15 с.

25. Клос В.Р., Жовинский Э.Я. Биогеохимические индикаторы зон экологического риска городских агломераций // Пошукова та екологічна геохімія. 2014. № 1 (14). С. 8–12.

26. Ткалич С.М. Некоторые общие закономерности содержания химических элементов в золе растений. Биогеохимические поиски рудных месторождений. Улан-Удэ: Изд-во СО АН СССР, 1969. 179 с.

27. Markert B. Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment VCH, Weinheim, FR Germany, 1993. 644 p.

28. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. / под ред. Э.К. Буренкова. М.: Недра, 1994. 304 с.

29. Лагутин В.В. Защита атмосферы на объектах добычи и переработки природного газа, содержащего сероводород // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 3. С. 61–62.

30. Шахова Т.С., Филимонов Е.А. Оценка загрязнения снежного покрова в зоне влияния предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (на примере г. Павлодара и г. Томска) // Наука будущего – наука молодых: Казань, 20–23 сентября 2016 г.: сборник тезисов участников форума: в 2 т. 2016. Т. 2. С. 174–177.

ELEMENTS-INDICATORS OF OIL REFINERIES IMPACT IN THE COMPONENTS OF ADJACENT ECOSYSTEMS

© 2019

Baranovskaya Natalya Vladimirovna, doctor of biological sciences,
professor of Geology Division of Engineering School of Natural Resources
Boev Vladislav Viktorovich, postgraduate student of Geology Division of Engineering School of Natural Resources
National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation)
Boev Viktor Aleksandrovich, candidate of biological sciences, associate professor of Geoecology Department
Tyumen State University (Tyumen, Russian Federation)

Abstract. This paper discusses differences in chemical elements concentration by the components of an ecosystem exposed to the refinery, relative to the territory taken as the background. The study was conducted in the Antipinsky Oil Refinery location area, the territory of the Tyumen Federal Reserve was considered as the background. The change in the elemental composition of the soil, bedding, grass stand, and birch leaves has been studied. The study was carried out by instrumental neutron activation and atomic absorption analysis methods. For all considered components of ecosystems, the patterns of the spatial distribution of elements with respect to refinery were analyzed (both to remote and to cardinal directions). The change in the associations of chemical elements in technogenic conditions was studied. The obtained results were compared with the Clarke and literature data, on the basis of which the background status of the natural territory was confirmed, and low pollution of the technogenic region was revealed. According to the results, an elevated content of many of the studied chemical elements in the upper soil horizon was found. For most of them, a change in the distribution over the profile was recorded. The greatest pollution among the studied objects is characteristic of birch leaves. The spatial distribution of pollution is different for the components considered, but is consistent with the predominant wind direction. In the studied components of the technogenic ecosystem, an accumulation of elements specific to the oil refining industry was found: Br, Sb, La, Tb, Yb, Ce, As, Hg, Zn, Co. In all considered components of the technogenic ecosystem a violation of correlations and the presence of specific associations were recorded.

Keywords: regional background level; Antipinsky Oil Refinery; Tyumen Federal Reserve; Tyumen Region; technogenic change of ecosystem components; elements-indicators; ecosystem components; geochemical indicators; oil refinery emissions; distribution of chemical elements in ecosystem components; regional geochemical specificity.

УДК 543.97

DOI 10.24411/2309-4370-2019-11102

Статья поступила в редакцию 30.12.2018

СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНДИАМИНА И ОЦЕНКА ИХ ТОКСИЧНОСТИ ФИТОТЕСТИРОВАНИЕМ

© 2019

Быковский Николай Алексеевич, кандидат технических наук,
доцент кафедры автоматизированных и информационных систем
Кантор Евгений Абрамович, доктор химических наук, профессор кафедры физики
Пучкова Людмила Николаевна, кандидат технических наук,
доцент кафедры общей химической технологии
Фанаква Надежда Николаевна, кандидат технических наук,
доцент кафедры оборудования нефтехимических заводов
Фанак Вадим Станиславович, магистрант кафедры общей химической технологии
*Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке
(г. Стерлитамак, Республика Башкортостан, Российская Федерация)*

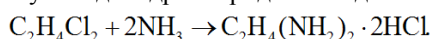
Аннотация. В данной статье рассматриваются вопросы возникновения токсичных сточных вод производства этилендиамина аминированием 1,2-дихлорэтана аммиаком. Показано, что сточные воды производства этилендиамина образуются на стадиях выпаривания дигидрохлорида этилендиамина и ректификации смеси Самарский научный вестник. 2019. Т. 8, № 1 (26)

аминов, полученных в результате выпарки. В первом случае сточная вода содержит насыщенный раствор NaCl с содержанием $1 \div 2\%$ полиэтиленполиаминов, а во втором случае сток содержит раствор, содержащий порядка 1% этилендиамина и порядка 2% аммиака. Для исследования токсичности указанных сточных вод использованы кресс-салаты сортов Забава и Крупнолистной. Оценка токсичных свойств сточных вод проводили по таким величинам, как всхожесть семян, средняя длина проростков и сухой вес проростков. Выявлено, что исследуемые стоки оказывают острое токсичное действие на кресс-салаты обоих сортов. Показано, что в уравнениях регрессии, полученных для веса сухих ростков и всхожести семян, в сравнении с длиной ростков нет адекватного описания результатов эксперимента и поэтому они не применены для вычисления безопасной степени разведения. Безопасная степень разведения, рассчитанная с помощью усредненной длины ростков, составляет величины от 489,1 до 892,9 для разных стоков и сортов кресс-салатов. Показано, что наиболее токсичным является сток, содержащий насыщенный раствор NaCl с содержанием $1 \div 2\%$ полиэтиленполиаминов, а наиболее чувствительным к степени токсичности стока является сорт Забава.

Ключевые слова: производство этилендиамина; сточные воды; аммиак; полиэтиленполиамины; поваренная соль; токсичность; кресс-салаты сортов Забава и Крупнолистной; всхожесть семян; сухой вес проростков; средняя длина проростков; коэффициенты корреляции; уравнения регрессии; безопасная кратность разведения.

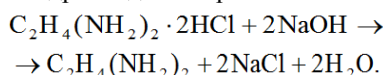
Благодаря своим уникальным свойствам этилендиамин (ЭДА) нашел употребление в различных областях. С использованием ЭДА получают антиокислительные присадки к моторным маслам, стабилизаторы латексов, фунгициды, пластификаторы и так далее [1–3].

Синтез ЭДА осуществляется при взаимодействии 1,2-дихлорэтана с аммиаком [4–7]. В результате синтеза образуется дигидрохлорид этилендиамина:



Как показано в работах [6; 7], реакция дихлорэтана и аммиака протекает в $20 \div 70\%$ водном растворе. При этом необходимо соблюдение следующих параметров: температура процесса около 180°C , давление изменяется от 0,8 до 7 МПа, молярное отношение дихлорэтана к аммиаку – $1:2 \div 6:4$.

Для выделения этилендиамина дигидрохлорид разрушают гидроксидом натрия:



В результате образуется водный раствор, в состав которого входят этилендиамин, полиэтиленполиамины и хлорид натрия. Далее этот раствор поступает на выпарку и ректификацию [7]. Выпарка приводит к образованию газообразного аммиака, раствора аминов и насыщенного раствора поваренной соли с содержанием $1 \div 2\%$ полиэтиленполиаминов. Газообразный аммиак применяют для получения водного раствора, используемого в процессе аминирования. Раствор аминов для их разделения подвергается ректификации. При ректификации в верхней части колонны образуется водная фракция, содержащая до 1% этилендиамина и до 2% аммиака. В первом случае образуется сток, который содержит насыщенный раствор поваренной соли с примесью полиэтиленполиаминов. Во втором случае это сток, содержащий этилендиамин и аммиак. Производство 1 т этилендиамина сопровождается образованием до 3 м^3 стока со стадии выпарки и до 14 м^3 стока со стадии ректификации. Концентрация аминов, аммиака и поваренной соли в указанных стоках намного больше их предельно-допустимых концентраций.

Целью исследований является оценка токсичности стоков и степени их разбавления перед сбросом.

Токсичность сточных вод определяли фитотестированием, применив в качестве фитоиндикаторов 2 сорта кресс-салата [8–16]. Опыты проводили согласно методике [17].

Нами представлены результаты исследований токсичности сточной воды, образующейся в верхней части ректификационной колонны и содержащей этилендиамин и аммиак, а также сточной воды, образующейся на стадии выпарки и содержащей насыщенный раствор NaCl и полиэтиленполиамины.

Материал и методы исследования

Анализ токсичности сточных вод производства этилендиамина проводили с двумя стоками. Первый сток содержал 1% этилендиамина и 2% аммиака. Второй сток содержал насыщенный раствор NaCl с 2% полиэтиленполиаминов. В роли фитоиндикаторов применяли кресс-салат сортов Крупнолистной и Забава. Опыты осуществляли таким образом. На фильтровальную бумагу, помещенную в чашки Петри и смоченную 5 мл испытуемого раствора, укладывали по 30 семян растения. Анализируемый раствор представлял собой неразбавленную сточную воду и сточную воду, разведенную в 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 и 1024 раза. В контрольной пробе фильтровальную бумагу смачивали дистиллированной водой. Каждый опыт проводился в 3-кратной повторности. По истечении восьми суток измеряли всхожесть семян, сухой вес и длину проростков кресс-салата [17]. Относительную погрешность измерений определяли по результатам каждого опыта. При этом достоверная вероятность составляла 95% . Согласно методике [17; 18], для получения зависимости исследуемых параметров от степени разведения применяли уравнение линейной регрессии.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние кратности разведения сточной воды на всхожесть семян представлено в таблицах 1 (сорт Забава) и 2 (сорт Крупнолистной).

Таблица 1 – Влияние кратности разведения сточной воды на всхожесть семян кресс-салата сорта Забава

Разведение	Сток, содержащий NaCl + ПЭПА		Сток, содержащий NH ₃ + ЭДА	
	Всхожесть, %	Погрешность, %	Всхожесть, %	Погрешность, %
16	32,3	19,5	42,7	23,6
32	84,5	11,2	95,4	5,1
64	88,8	3,5	98,8	4,8
128	97,9	7,4	96,7	14,9
256	97,6	7,5	94,3	10,3
512	92,4	15,3	95,6	5,2
1024	98,8	3,4	–	–
Контроль	93,5	22,2	94,5	13,5

Таблица 2 – Влияние кратности разведения сточной воды на всхожесть семян кресс-салата сорта Крупнолистовой

Разведе- ние	Сток, содержащий NaCl + ПЭПА		Сток, содержащий NH ₃ + ЭДА	
	Всхо- жесть, %	Погреш- ность, %	Всхо- жесть, %	Погреш- ность, %
16	29,7	18,7	30,0	65,5
32	89,9	17,9	92,2	32,4
64	90,0	6,8	95,5	13,2
128	94,5	7,6	87,8	19,6
256	93,3	11,4	84,4	49,4
512	92,2	7,7	88,9	14,2
1024	94,2	25,2	–	–
Контроль	93,6	11,4	93,3	15,4

Прорастание семян начинается с 16-кратного разведения сточной воды. При этом всхожесть колеблется от 29,7% до 40,6% при 16-кратном разведении стока. Дальнейшее разведение сточной воды приводит к увеличению значения всхожести семян до величины 98,9%. Однако, начиная с 32-кратного разведения, зависимости величины всхожести семян от

степени разведения стока не наблюдается. Это является справедливым как для сорта Забава, так и для сорта Крупнолистовой. Величины погрешности в определении всхожести семян кресс-салата обоих сортов колеблются в широких пределах от 3,4% до 65,5%. Следует отметить, что значения всхожести семян в случае контрольной пробы как для сточной воды, содержащей NH₃ + ЭДА, так и для стока, содержащего NaCl + ПЭПА, отличаются друг от друга не более чем на 1,2%. Это свидетельствует о достаточно хорошем воспроизведении результатов, полученных в идентичных условиях.

Для оценки возможности использования экспериментальных результатов всхожести семян при определении безопасной кратности разбавления стока рассчитали уравнения регрессии зависимости всхожести семян от степени разведения. В соответствии с методикой [17; 18] для обработки экспериментальных результатов использовали уравнение линейной регрессии. При этом рассчитывали коэффициенты корреляции между экспериментальными результатами и уравнениями, полученными для их описания. Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции зависимости всхожести семян от степени разведения

Сток	Сорт Забава		Сорт Крупнолистовой	
	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции
NH ₃ + ЭДА	$Y = 96,63 - 0,003 \cdot X$	0,212	$Y = 72,15 + 0,049 \cdot X$	0,347
NaCl + ПЭПА	$Y = 90,40 + 0,008 \cdot X$	0,465	$Y = 92,71 - 0,005 \cdot X$	0,288

Примечание. Y – всхожесть семян, %; X – кратность разбавления.

Известно [18], что критические значения выборочного коэффициента корреляции при доверительной вероятности 95% для 18 опытов (сток NH₃ + ЭДА) равны 0,468, а для 21 опыта (сток NaCl + ПЭПА) – 0,433. Анализ полученных результатов показывает, что коэффициенты корреляции лежат в пределах от 0,212 до 0,465. Это указывает на то, что уравнения регрессии зависимостей всхожести семян для обоих сортов кресс-салата от степени разведения описывают экспериментальные данные не достоверно. Таким образом, использование зависимости всхожести семян кресс-салатов от кратности разбавления не позволяет достоверно определить безопасную степень разбавления для обоих стоков.

В табл. 4 и 5 приведена средняя длина проростков семян кресс-салатов при различных степенях разведения сточной воды для каждого параллельного опыта.

Минимальная длина проростков кресс-салатов равна 6,12 мм и наблюдается при кратности разведения стока равной 16. Максимальная длина проростков кресс-салата составляет величину 115,61 мм и наблюдается при кратности разведения равной 512. При этом в случае 16-кратного разведения стока имеется явная зависимость длины проростков, как от состава сточной воды, так и от сорта кресс-салата. Так, для стока, содержащего насыщенный раствор NaCl с 2% ПЭПА, средняя длина проростков меньше, чем для стока, содержащего 1% ЭДА и 2% NH₃. При этом разница в длине проростков составляет 58,7% для сорта Забава и 41,4% для сорта Крупнолистовой. Погрешность в определении средней длины проростков для всех опытов имеет примерно одинаковые значения и изменяется в пределах от 6,33% до 15,62%. Этот факт свидетельствует о достаточно высокой воспроизводимости данного параметра.

Таблица 4 – Зависимость средней длины проростков семян кресс-салата сорта Забава от степени разведения

Разведе- ние	Сток, содержащий NH ₃ + ЭДА		Сток, содержащий NaCl + ПЭПА	
	Длина, мм	Погреш- ность, %	Длина, мм	Погреш- ность, %
16	29,14	10,36	11,56	7,86
	30,52	12,54	13,42	12,41
	25,68	11,48	10,25	11,25
32	38,21	9,43	19,16	13,78
	34,86	9,78	21,26	14,56
	41,07	13,04	24,00	21,26
64	77,10	13,37	56,92	8,87
	69,86	9,88	59,93	10,62
	80,62	11,55	55,22	9,66
128	73,11	10,14	90,21	9,75
	80,54	7,67	76,53	12,11
	85,27	8,35	83,33	11,04
256	84,82	10,03	84,70	11,17
	86,12	12,48	96,32	7,38
	89,52	10,93	99,17	8,65
512	85,58	10,59	97,38	11,47
	84,74	7,73	95,84	12,39
	91,58	8,30	95,38	9,17
1024	–	–	98,80	8,08
	–	–	99,13	10,56
	–	–	91,79	7,73
Контроль	99,13	11,27	99,32	11,34
	97,46	10,02	102,83	10,53
	107,56	13,21	113,93	11,17

Таблица 5 – Зависимость средней длины проростков семян кресс-салата сорта Крупнолистной от степени разведения

Разведение	Сток, содержащий NH ₃ + ЭДА		Сток, содержащий NaCl + ПЭПА	
	Длина, мм	Погрешность, %	Длина, мм	Погрешность, %
16	11,12	14,91	6,12	10,25
	14,40	12,59	8,31	11,67
	14,73	15,62	9,15	9,84
32	41,38	11,80	24,17	14,35
	43,63	10,52	22,54	12,56
	45,89	13,05	23,33	14,88
64	61,74	13,05	62,82	10,42
	60,21	6,33	73,89	13,18
	62,94	9,31	70,96	16,15
128	65,13	15,01	80,03	7,67
	82,19	12,71	98,07	7,49
	79,14	8,40	87,76	14,83
256	94,79	15,24	84,30	14,84
	89,47	16,58	96,90	11,04
	95,03	13,47	83,93	10,06
512	106,59	10,39	96,11	13,23
	115,61	11,46	92,89	13,73
	108,64	15,09	97,48	11,59
1024	–	–	103,62	9,87
	–	–	107,08	9,13
	–	–	91,18	9,04
Контроль	102,41	9,74	103,52	11,66
	122,53	11,01	114,96	7,62
	124,33	9,81	106,46	8,21

В табл. 6 представлены уравнения регрессии и коэффициенты корреляции зависимости средней длины проростков от степени разведения для обоих стоков.

Величины коэффициентов корреляции между экспериментальными данными и уравнениями регрессии значительно больше их критических значений [18]. Это указывает на достаточно хорошее соответствие между экспериментальными результатами и уравнениями регрессии, полученными для их описания. Следовательно, уравнения регрессии, приведенные в таблице 6, могут быть использованы для определения безопасной степени разведения. Так, безопасная степень разведения, полученная с использованием сорта Забава, составила 554,8 для сточной воды, содержащей NH₃ + ЭДА и 892,9 для стока, содержащего NaCl + ПЭПА. Безопасная степень разведения, полученная с использованием сорта Крупнолистной, составила 489,1 для сточной воды, содержащей NH₃ + ЭДА и 545,8 для стока, содержащего NaCl + ПЭПА.

В таблице 7 приведен вес сухих проростков в зависимости от кратности разбавления сточной воды, содержащей NaCl+ПЭПА для каждого параллельного опыта.

Сухой вес проростков изменяется от 1,30 мг до 2,15 мг. Погрешность, определенная для усредненных значений сухого веса ростков, в каждом параллельном опыте изменяется от 7,57% до 15,68%, это свидетельствует о неплохой воспроизводимости этого параметра. Но зависимости сухого веса проростков от степени разбавления стока не наблюдается.

Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции зависимости сухого веса проростков от степени разведения приведены в таблице 8.

Таблица 6 – Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции зависимости средней длины проростков семян от степени разведения

Сток	Сорт Забава		Сорт Крупнолистной	
	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции
NH ₃ + ЭДА	$Y = 49,78 + 0,093 \cdot X$	0,686	$Y = 43,06 + 0,150 \cdot X$	0,876
NaCl + ПЭПА	$Y = 46,43 + 0,066 \cdot X$	0,668	$Y = 52,67 + 0,102 \cdot X$	0,669

Примечание. Y – средняя длина проростка, мм; X – кратность разбавления.

Из таблицы 8 следует, что множители кратности разбавления принимают достаточно низкие значения. Вследствие этого даже при кратности разведения, равной 1000, величины сухого веса проростков изменяются от 0,6% до 5,7%. Это указывает на то, что сухой вес проростков практически не зависит от кратности разбавления стока для обоих сортов кресс-салата. При этом коэффициенты корреляции имеют величины ниже их критических значений [18]. Все это говорит о том, что данные зависимости не могут использоваться для определения безопасной кратности разведения сточной воды.

Проведенные исследования показывают острую токсичность сточных вод производства этилендиамина. Всхожесть семян кресс-салатов для обоих сортов наблюдается, начиная с 16-кратного разбавления как для стока, содержащего NH₃ + ЭДА, так и для

стока, содержащего NaCl + ПЭПА. Полученные результаты констатируют то, что для определения безопасной степени разведения обоих стоков могут использоваться только уравнения регрессии зависимости средней длины проростков от степени разведения. Следует отметить, что сток, содержащий NaCl + ПЭПА, является более токсичным, чем сток содержащий NH₃ + ЭДА. При этом кресс-салат сорта Забава оказывается более чувствительным к степени токсичности сточной воды, чем кресс-салат сорта Крупнолистной. Так, безопасная степень разведения стока, содержащего NH₃ + ЭДА, определенная по длине проростков кресс-салата сорта Забава, почти на 12% больше, чем степень разведения, определенная по длине проростков кресс-салата сорта Крупнолистной. В случае сточной воды, содержащей NaCl + ПЭПА, аналогичный результат составляет почти 39%.

Таблица 7 – Зависимость веса сухих проростков от степени разведения в сточной воде, содержащей NaCl + ПЭПА

Разведение	Забава		Крупнолистовой	
	Вес, мг	Погрешность, %	Вес, мг	Погрешность, %
16	1,98	9,25	2,15	10,03
	1,86	10,13	1,96	8,26
	2,07	8,17	2,07	9,48
32	1,96	8,87	1,88	10,07
	1,76	8,28	1,94	9,01
	1,85	9,51	1,95	9,57
64	1,88	7,30	1,85	9,68
	1,78	8,83	1,66	7,57
	1,73	7,76	1,74	7,98
128	1,48	7,53	1,52	10,43
	1,59	9,79	1,60	9,48
	1,57	8,35	1,53	9,81
256	1,30	13,65	1,53	10,07
	1,38	9,79	1,64	8,66
	1,48	11,06	1,50	11,60
512	1,49	6,90	1,44	9,35
	1,45	8,26	1,54	11,68
	1,41	11,77	1,49	10,23
1024	1,51	9,78	1,64	7,39
	1,50	9,78	1,51	10,16
	1,58	6,75	1,45	14,32
Контроль	1,04	15,68	1,41	9,09
	1,25	12,53	1,34	9,17
	1,13	15,38	1,37	10,36

Таблица 8 – Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции зависимости сухого веса проростков от степени разведения

Сток	Сорт Забава		Сорт Крупнолистовой	
	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции
NaCl + ПЭПА	$Y = 1,677 + 0,00001 \cdot X$	0,467	$Y = 1,733 + 0,0001 \cdot X$	0,362

Примечание. Y – сухой вес проростка, мг; X – кратность разбавления.

В заключение отметим, что сорта кресс-салата Забава и Крупнолистовой могут использоваться для исследования токсичности сточных вод, содержащих различные вещества. Однако для сравнения токсичности стоков, содержащих разные компоненты, необходимо применение одного сорта фитоэкоиндикатора.

Список литературы:

- Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Изд. 2-е, пер. и доп. Л.: Химия, 1985. 312 с.
- Пат. 2174997. Российская Федерация, МПК C10G 33/04, B01F 17/46. Блок-сополимер окисей этилена и пропилена на основе этилендиамина в качестве деэмульгатора водонефтяной эмульсии, обладающей защитным эффектом от коррозии, и деэмульгатора на его основе / О.А. Варнавская, Л.К. Хватова, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Б.Р. Фахрутдинов, Д.Х. Сафин, А.И. Чебарева, В.А. Шепелин: заявитель и патентообладатель ОАО «Научно-исследовательский институт по нефтепромышленной химии». 2019. Т. 8, № 1 (26)

- ститут по нефтепромышленной химии». № 2000132428/04; заявл. 26.12.2000; опубл. 20.10.2001. Бюл. № 29.
- Левашова В.И., Мудрик Т.П. Бактерицидные реагенты на основе этилендиамина и гидрохлорида пиперилена // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15, № 4. С. 102–104.
- Пат. 2114849. Российская Федерация, МПК C07D 487/08. Способ получения триэтилендиамина / Н.В. Тестова, О.Б. Сухова, К.Г. Ионе; заявитель и патентообладатель Конструкторско-технологический институт каталитических и адсорбционных процессов на цеолитах «Цеолит» СО РАН – № 96106959/04; заявл. 09.04.1996; опубл. 10.07.1998.
- Пат. 2226189. Российская Федерация, МПК C07C 211/10. Способ получения амина / Н.А. Быковский, Р.Р. Даминев, Р.Н. Фаткуллин, Л.Н. Пучкова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Уфимский государственный технический университет» – № 2013136661/04; заявл. 25.08.2013; опубл. 10.01.2015. Бюл. № 1.
- Пат. 2537564. Российская Федерация, МПК C07C 209/08, C07C 211/10, C07F 1/461. Способ получения этилендиамина и полиэтиленполиаминов / Р.Н. Загидуллин; заявитель и патентообладатель ЗАО «Каустик» – № 2002128683/04; заявл. 25.10.2002; опубл. 27.03.2004. Бюл. № 9.
- Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия, 1988. 592 с.
- Быковский Н.А., Пучкова Л.Н., Фанакова Н.Н. Исследование токсичности дистиллерной жидкости аммиачно-содового производства различными тест-объектами // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19, № 10. С. 48–51.
- Даминев Р.Р., Исламутдинова А.А., Шаяхметов А.И. Allium-тест и математическая модель при оценке токсичности циклических аммониевых соединений // Экология урбанизированных территорий. 2012. № 2. С. 80–84.
- Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование / под ред. О.П. Мелеховой, Е.И. Егоровой. М.: Издательский центр «Академия», 2010. 288 с.
- Дмитриев А.И. Биоиндикация. Нижний Новгород: Изд-во Волго-Вят. акад. гос. службы, 1996. 33 с.
- Евгеньев М.И. Тест-методы и экология // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 11. С. 29–34.
- Олькова А.С. Биотестирование в научно-исследовательской и природоохранной практике России // Успехи современной биологии. 2014. Т. 134, № 6. С. 614–622.
- Persoon G. Ecotoxicology and water quality standards. In: rier water quality – ecological assessment and control / eds: P. Newman, A. Piavaux, R. Sweeting. Bruselas: Commission of European Communities, EUR III, 1992. 751 p.
- Брагинский Л.П. Биологические тесты как метод индикации токсичности водной среды // Проблемы аналитической химии. Т. 5. М., 1977. С. 27–35.
- Брагинский Л.П. Оценка качества вод природных водоемов по токсикологическим показателям // Научные основы контроля качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям. Л.: Гидрометеоздат, 1981. С. 201–206.

17. ПНД Ф Т 14.1:2:4.19–2013. Биологические методы контроля. Методика определения токсичности питьевых, грунтовых, поверхностных и сточных вод, растворов химических веществ по измерению показателей всхожести, средней длины и среднего сухого веса проростков семян кресс-салата (*Lepidium sativum*).

18. Урбах В.Ю. Биометрические методы (статистическая обработка опытных данных в биологии, сельском хозяйстве и медицине). М.: Наука, 1964. 415 с.

Публикация подготовлена в рамках выполнения государственного задания № 5.12863.2018/8.9.

WASTEWATER PRODUCTION OF ETHYLENEDIAMINE AND THE ASSESSMENT OF THEIR TOXICITY BY PHYTOTESTING

© 2019

Bykovsky Nikolai Alekseevich, candidate of technical sciences, associate professor of Automated and Information Systems Department

Kantor Evgeny Abramovich, doctor of chemical sciences, professor of Physics Department

Puchkova Lyudmila Nikolaevna, candidate of technical sciences, associate professor of General Chemical Technology Department

Fanakova Nadezhda Nikolaevna, candidate of technical sciences, associate professor of Equipment for Petrochemical Plants Department

Fanakov Vadim Stanislavovich, master student of General Chemical Technology Department
Ufa State Petroleum Technological University (Sterlitamak Branch)
(Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russian Federation)

Abstract. This paper discusses occurrence of toxic wastewater from the production of ethylenediamine by aminating 1,2-dichloroethane with ammonia. It is shown that wastewater from ethylenediamine production is formed at the stages of evaporation of ethylenediamine dihydrochloride and rectification of a mixture of amines obtained as a result of evaporation. In the first case, the wastewater contains a saturated NaCl solution with a content of 1 ÷ 2% polyethylene polyamines, and in the second case, the drain contains a solution containing about 1% of ethylenediamine and about 2% of ammonia. To study the toxicity of these wastewater, watercress of Zabava and Krupnolistovoy varieties were used. The assessment of toxic properties of wastewater was carried out according to such values as seed germination, the average length of seedlings and the dry weight of seedlings. It is revealed that the studied drains have an acute toxic effect on the watercress of both varieties. It is shown that the regression equations obtained for the dry weight of seedlings and seed germination, in contrast to the length of the seedlings, do not adequately describe the experimental results and cannot be used to determine the safe multiplicity of breeding. The safe multiplicity of breeding, calculated using the average length of seedlings, ranges from 489,1 to 892,9 for various drains and watercress varieties. It is shown that the most toxic is the runoff containing a saturated NaCl solution with a content of 1 ÷ 2% of polyethylene polyamines Zabava is the most sensitive to the degree of toxicity of runoff.

Keywords: ethylene diamine production; wastewater; ammonia; polyethylene polyamines; salt; toxicity; watercress varieties Zabava and Krupnolistovoy; seed germination; dry weight of seedlings; average length of seedlings; correlation coefficients; regression equations; safe multiplicity of breeding.

УДК 504.732 + 581.553

DOI 10.24411/2309-4370-2019-11103

Статья поступила в редакцию 15.01.2019

ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ОНТОГЕНЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕНОПОПУЛЯЦИЙ КОВЫЛЯ КОРЖИНСКОГО (*STIPA KORSHINSKYI ROSHEV.*, POACEAE)

© 2019

Зенкина Татьяна Евгеньевна, кандидат биологических наук, начальник отдела экологии; старший преподаватель кафедры биологии

Волгограднефтепроект (г. Волгоград, Российская Федерация);

Волгоградский государственный университет (г. Волгоград, Российская Федерация)

Ильина Валентина Николаевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры биологии, экологии и методики обучения

Самарский государственный социально-педагогический университет (г. Самара, Российская Федерация)

Аннотация. Математические методы анализа пространственно-онтогенетической структуры ценопопуляций редких видов растений позволяют выявить особенности организации отдельных популяций растений и фитоценозов в целом. Изучены особенности популяционной структуры ковыля Коржинского (*Stipa korshinskyi Roshev.*, Poaceae) в Самарском Высоком Заволжье (Серноводный шихан, Сергиевский район, Самарская область). Пространственное расположение и возрастные состояния особей определены согласно традиционным популяционно-онтогенетическим методам. Особенности размещения особей *S. korshinskyi* с учетом их возрастного состояния определены с использованием современных математических методов. С помощью ядерной функции выявлено, что плотность особей ковыля в описываемой ценопопуляции варьировала в пределах 1–3 особи на 1 м². Анализ интенсивности расположения особей ковыля в ценопопуляции методом квадратов показал наличие уплотненных и разреженных участков. Графическая интерпретация функции Рипли показала, что в изученной ценопопуляции растения распределены случайным образом. С помощью карты распределения доминирующих возрастных состояний отмечено, что генеративные растения находи-