

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ TiF_3 , HF И HCl ДО И ПОСЛЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ФИТОТЕСТИРОВАНИЯ

© 2017

Быковский Николай Алексеевич, кандидат технических наук,
доцент кафедры автоматизированных и информационных систем

Забиров Тимур Зульфугарович, аспирант кафедры общей химической технологии

Овсянникова Инна Вячеславовна, техник-лаборант кафедры общей химической технологии

Пучкова Людмила Николаевна, кандидат технических наук,

доцент кафедры общей химической технологии

Фанакова Надежда Николаевна, кандидат технических наук,

доцент кафедры оборудования нефтехимических заводов

*Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке
(г. Стерлитамак, Республика Башкортостан, Российская Федерация)*

Аннотация. В статье производится оценка токсичности отработанного кислого травильного раствора (ОКТР), образующегося в производстве изделий из титана при его травлении смесью плавиковой и соляной кислот. ОКТР содержал TiF_3 , HF и HCl в количестве 21,9 г/л, 1,7 г/л и 6,2 г/л соответственно. Для определения токсичности ОКТР применяли метод фитотестирования. В качестве фитозкоиндикатора использовали кресс-салат сорта Забава. Эксперимент проводили по методике 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*). Токсичность ОКТР определяли до его нейтрализации щелочью и после нейтрализации щелочью. Показано, что ОКТР обладает острым токсичным действием и до нейтрализации и после нейтрализации его щелочью. Для определения безопасной кратности разбавления исследовано влияние разбавления ОКТР на всхожесть семян, среднюю длину и средний сухой вес проростков. Обнаружено, что уравнения зависимости средней длины проростков от степени разведения наиболее достоверно описывают экспериментальные данные. Безопасная кратность разбавления, рассчитанная по этим зависимостям, составляет 669,2 для не нейтрализованного ОКТР и 382,5 для нейтрализованного щелочью ОКТР.

Ключевые слова: производство изделий из титана; травление; отработанный кислый травильный раствор; нейтрализация; фитотестирование; кресс-салат; всхожесть семян; средняя длина проростков; средний сухой вес проростков; токсичность; уравнения регрессии; коэффициенты корреляции; безопасная кратность разведения.

Актуальность исследований

Широкое использование титана в различных областях промышленности обусловлено его уникальными свойствами, такими как низкая плотность, высокая механическая прочность, стойкость к различным агрессивным средам, высокая температура плавления и т.д. Изготовление изделий из титана связано с удалением окисной пленки на его поверхности. Большинство методов удаления окисной пленки связано с травлением поверхности титана различными кислотами [1–4]. При использовании в качестве травильного раствора смеси плавиковой и соляной кислот образуется отработанный кислый травильный раствор (ОКТР), содержащий TiF_3 , HF и HCl и обладающий сильной токсичностью. Рядом исследователей предлагается перед разведением или переработкой ОКТР нейтрализация его щелочью [5; 6]. При этом образуется сток, содержащий NaF и NaCl.

В последнее время для определения токсичности сточных вод все шире применяются различные фитозкоиндикаторы, одним из которых является кресс-салат [7–9]. Преимущество использования последнего в качестве фитозкоиндикатора обусловлено отзывчивостью на токсичность среды трех параметров (всхожести, длины проростков и сухого веса проростков).

Объекты и методика исследований

В статье представлены результаты исследований токсичности ОКТР, содержащих TiF_3 , HF и HCl до и после нейтрализации их NaOH. В качестве индикатора использовался кресс-салат сорта Забава, зарегистрированный в Государственном реестре селекционных достижений. ОКТР содержал 21,9 г/л фторида титана, 1,7 г/л плавиковой кислоты и 6,2 г/л соляной кислоты. Нейтрализация ОКТР производилась до достижения последним pH равным 7,6.

Эксперимент проводили согласно методике [10]. В чашки Петри на фильтровальную бумагу раскладывалось по 30 семян растения. После этого фильтровальная бумага смачивалась 5 мл исследуемого раствора. В качестве исследуемого раствора использовали неразбавленный ОКТР до и после нейтрализации, а также ОКТР до и после нейтрализации с различной кратностью разведения. В качестве контрольной пробы применяли дистиллированную воду. Каждый опыт повторяли по 3 раза. На восьмые сутки после начала эксперимента определяли всхожесть семян, длину и сухой вес проростков [10]. При этом рассчитывали относительную погрешность измерений с использованием распределения Стьюдента для доверительной вероятности равной 95%. В соответствии с [11] зависимость анализируемых параметров от кратности разбавления обрабатывали уравнениями прямой линии.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты измерений всхожести семян, средней длины и среднего сухого веса проростков кресс-салата в пробе с ОКТР до нейтрализации представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Всхожесть, длина проростков и сухой вес кресс-салата в ОКТР до нейтрализации

Разведение	Всхожесть, %	Погрешность, %	Длина, мм	Погрешность, %	Вес, мг	Погрешность, %
128	62,22	42,7	27,24	17,5	0,93	20,0
			21,27	25,7	0,97	18,2
			26,85	21,1	0,91	25,3
256	65,55	51,0	81,36	16,3	0,88	16,1
			51,20	21,5	1,09	14,6
			65,73	18,5	0,71	18,7
512	92,22	22,6	122,47	12,0	1,24	12,2
			90,44	15,7	1,16	14,9
			100,46	9,4	1,09	9,8
1024	90,0	9,2	149,11	10,6	1,38	10,6
			146,15	10,8	1,45	9,4
			139,69	12,0	1,27	11,7
Контроль	91,06	24,0	111,96	12,8	0,98	13,2
			113,25	14,4	1,09	16,1
			100,84	10,9	1,03	12,8

Всхожесть семян определяли как среднюю величину в трех параллельных опытах.

Семена кресс-салата в пробе с ОКТР до нейтрализации начинают всходить при 128-кратном разбавлении. При этом с увеличением разбавления всхожесть семян возрастает. Начиная с 512-кратного разбавления всхожесть кресс-салата практически равна контрольной пробе. Следует отметить, что погрешность в измерении всхожести колеблется от 51% до 9,2%. Согласно методике [10] погрешность в определении всхожести не должна превышать 35%. Поэтому использовать данный параметр для определения безопасной кратности разбавления (кратность разбавления, при которой значение анализируемого параметра равно параметру в контрольной пробе) не корректно.

Средняя длина проростков определялась только по количеству проросших семян и изменялась от 21,27 мм при 128-кратном разведении до 149,11 мм при 1024-кратном разведении. При этом с увеличением кратности разведения длина проростков увеличивается. Следует отметить, что длина проростков в пробе с 1024-кратным разведением превышает длину проростков в контрольной пробе на 25%. Это указывает на то, что при 1024-кратном разбавлении проба оказывает стимулирующее действие на кресс-салат. Погрешность в измерении длины проростков колеблется от 9,4 до 25,7%. Согласно методике [10] она не должна превышать 25%. В связи с этим средняя длина проростков может применяться для определения безопасной кратности разбавления.

Средний вес сухих проростков изменяется от 0,71 до 1,45 мг. Так же, как и в случае со средней длиной

проростков, начиная с 512-кратного разбавления ОКТР, средний сухой вес становится равен среднему сухому весу в контрольной пробе. При этом в случае 1024-кратного разбавления наблюдается стимулирующий эффект. Погрешность в измерении сухого веса составляет ту же величину, что и в случае средней длины проростков, и в соответствии с методикой [10] не должна превышать 42%. Таким образом, данный параметр также можно использовать для определения безопасной кратности разбавления.

Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции зависимости средней длины проростков и их сухого веса от кратности разбавления ОКТР до нейтрализации, представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции

Анализируемый параметр	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции
Длина проростков, мм	$Y = 25,484 + 0,12433 \cdot X$	0,94
Вес, мг	$Y = 0,83539 + 0,00053 \cdot X$	0,86

Опыты с каждой кратностью разбавления дублировались по три раза. Таким образом, для получения уравнений регрессии использовались средние величины 12 экспериментов. Критическое значение коэффициента корреляции для 12 опытов при доверительной вероятности 95% равно величине 0,576 [11]. Таким образом, уравнения регрессии зависимости средней длины и сухого веса проростков от кратности разбавления достоверно описывает экспериментальные результаты. Это указывает на то, что данные параметры можно использовать для определения безопасной кратности разбавления не нейтрлизованного ОКТР.

Поскольку коэффициент корреляции для средней длины проростков выше, чем для их сухого веса, для определения безопасной кратности разбавления не нейтрлизованного ОКТР применяем зависимость средней длины проростков от кратности разбавления. Таким образом, безопасная кратность разбавления ОКТР до его нейтрализации составляет 669,2.

Результаты измерений всхожести семян, средней длины и среднего сухого веса проростков кресс-салата в пробе с ОКТР после нейтрализации представлены в табл. 3.

В ОКТР после его нейтрализации щелочью всхожесть семян наблюдается начиная с 32-кратного разбавления. Следует отметить, что в случае всхожести отсутствует явная зависимость этого параметра от кратности разбавления. Для средней длины проростков и их сухого веса наблюдается увеличение параметра с ростом кратности разбавления. При этом погрешность в определении всех параметров оказывается ниже, чем рекомендованная в методике [10].

Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции зависимости всхожести семян средней длины проростков и их сухого веса от кратности разбавления ОКТР после нейтрализации представлены в табл. 4.

Таблица 3 – Всхожесть, длина проростков и сухой вес кресс-салата в ОКТР после нейтрализации

Разведение	Всхожесть, %	Погрешность, %	Длина, мм	Погрешность, %	Вес, мг	Погрешность, %
32	46,65	21,6	9,90	23,1	0,72	29,8
			11,44	17,5	0,84	28,1
			10,44	16,9	1,13	18,7
64	95,53	13,2	96,70	15,3	1,21	14,6
			81,87	15,8	1,21	15,0
			63,97	16,3	1,18	13,2
128	89,97	18,4	92,48	15,5	1,04	14,0
			86,76	20,1	1,03	13,8
			103,44	15,7	1,20	11,6
256	95,53	13,2	99,59	13,5	1,13	12,9
			131,56	12,9	1,34	11,2
			129,17	13,1	1,17	16,6
512	95,54	10,0	130,43	16,0	1,30	12,8
			139,30	8,7	1,25	10,1
			139,61	9,0	1,33	7,3
Контроль	96,63	8,6	111,97	15,7	1,34	11,4
			124,50	13,8	1,21	10,3
			138,11	14,7	1,46	9,3

Таблица 4 – Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции

Анализируемый параметр	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции
Всхожесть, %	$Y = 73,540 + 0,5112 \cdot X$	0,49
Длина проростков, мм	$Y = 45,426 + 0,20775 \cdot X$	0,81
Вес, мг	$Y = 0,96771 + 0,00072 \cdot X$	0,55

Выводы

Для получения уравнений регрессии нейтрализованного ОКТР использовалось 15 опытов. Критическое значение коэффициента корреляции для 15 опытов при доверительной вероятности 95% равно величине 0,514 [11]. Следовательно, зависимость, описывающая всхожесть семян от кратности разбавления, не пригодна для определения безопасной кратности разбавления. Коэффициент корреляции зависимости средней длины проростков в 1,5 раза выше, чем зависимости сухого веса от кратности разбавления ОКТР. Поэтому для расчета безопасной кратности разбавления необходимо использовать зависимость средней длины проростков от кратности разбавления. Таким образом, безопасная кратность разбавления для ОКТР после его нейтрализации щелочью составляет 382,5.

Проведенные исследования показывают, что ОКТР оказывает острое токсичное действие как до его нейтрализации, так и после его нейтрализации щелочью. Однако для получения стока ОКТР, безопасного для окружающей среды, необходимо разведение не нейтрализованного ОКТР в 669,2 раза, а нейтрализованного ОКТР щелочью – в 382,5 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Formanoir C., Suard M., Dendievel R., Martin G., Goden S. Improving the mechanical efficiency of electron beam melted titanium lattice structures by chemical etching // Additive Manufacturing. 2016. Vol. 11. P. 71–76.
- Liu Z., Tsai I-L., Thompson G.E., Liu H., Donatus U. Chemical etching behavior of bromine-methanol electrolyte // Materials Chemistry and Physics. 2015. Vol. 160. P. 329–336.
- Marin E., Diamanti M.V., Boffelli M., Sendoh M., Pedferri M., Mazinani A., Moscatelli M., Curto B., Zhu W., Pezzotti G., Chies R. Effect of etching on the composition and structure of anodic spark deposition film on titanium // Materials & Design. 2016. Vol. 108. P. 77–85.
- Усова В.В., Плотникова Т.П., Кушакевич С.А. Травление титана и его сплавов. М.: Изд-во «Металлургия», 1984. 127 с.
- Пат. 2289638 Россия, МПК C23F1/46 Способ регенерации отработанных травильных кислых растворов, образующихся при обработке титановых сплавов / Трубин А.Н., Гиль Г.И.; заявитель и патентообладатель: ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА». № 2005122756/02; заявл. 18.07.2005; опубл. 20.12.2006, Бюл. № 35.
- Пат. 2596564 РФ, МПК C23F1/46, C23G1/36. Способ регенерации отработанных кислых травильных растворов, образующихся при обработке изделий из титана / Быковский Н.А., Низов В.А., Фанакова Н.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет». № 2015113659/02; заявл. 13.04.2015; опубл. 10.09.2016, Бюл. № 25.
- 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.
- Быковский Н.А., Овсянникова И.В., Пучкова Л.Н., Фанакова Н.Н., Хайруллин Р.М. Использование кресс-салатов и пшеницы в качестве фитоэкоиндикаторов для оценки токсичности дистиллерной жидкости [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 2. – <https://science-education.ru/ru/article/view?id=26377>.
- 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*) // ПНД Ф Т 14.1:2:4.19–2013. М., 2013.
- Урбах В.Ю. Биометрические методы (статистическая обработка опытных данных в биологии, сельском хозяйстве и медицине). М.: Изд-во «Наука», 1964. 415 с.

TOXICITY ASSESSMENT OF PICKLING LIQUORS CONTAINING TiF_3 , HF AND HCL BEFORE AND AFTER NEUTRALIZATION USING A PHYTOTESTING METHOD

© 2017

Bykovsky Nikolay Alekseevich, candidate of technical sciences,
associate professor of Automated Technological and Informational Systems Department
Zabirov Timur Zulfukarovich, postgraduate student of General Chemical Engineering Department
Ovsyannikova Inna Vyacheslavovna, laboratory technician of General Chemical Engineering Department
Puchkova Lyudmila Nikolaevna, candidate of technical sciences,
associate professor of General Chemical Engineering Department
Fanakova Nadezhda Nikolaevna, candidate of technical sciences,
associate professor of Petrochemical Plant Equipment Department
Ufa State Petroleum Technological University (Sterlitamak Branch)
(Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russian Federation)

Abstract. The paper evaluates the toxicity of spent acid pickling liquor (SAPL) formed in the production of titanium products during its etching with a mixture of hydrofluoric and hydrochloric acids. The SAPL contained TiF_3 , HF and HCl in the amounts of 21,9 g/l, 1,7 g/l and 6,2 g/l, respectively. To determine the toxicity of SAPL, a phytotesting method was used. As a phytoecological indicator, cress of Zabava variety was used. The experiment was carried out according to the procedure for determining the toxicity of drinking, ground, surface and sewage water; the toxicity of chemical solutions by measuring the germination index, average length and average dry weight of seed germs of cress (*Lepidium sativum*). The toxicity of the SAPL was determined before and after neutralizing with alkali. It has been shown that SAPL has an acute toxic effect both before and after its neutralization by alkali. To determine a safe dilution rate, the influence of SAPL dilution on seed germination, average length and average dry weight of the seedlings was studied. It was found that the seedlings average length-dilution rate equations most reliably describe the experimental findings. The safe dilution rate calculated from these relations is 669,2 for non-neutralized SAPL and 382,5 for alkaline neutralized SAPL.

Keywords: manufacture of titan products; etching; spent acid pickling liquor; neutralization; phytotesting; cress; germinating ability of seeds; average length of seedlings; average dry weight of seedlings; toxicity; regression equations; correlation coefficient; safe dilution rate.

УДК 574.2

**ЛАКТОЗОПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ КИШЕЧНЫЕ ПРОСТЕЙШИЕ
В ПОЧВЕННОМ ПОКРОВЕ ОБЪЕКТОВ СТРОИТЕЛЬСТВА В САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ**

© 2017

Воробьева Ксения Юрьева, аспирант-экстерн кафедры экологии, ботаники и охраны природы
Прохорова Наталья Владимировна, доктор биологических наук,
профессор кафедры экологии, ботаники и охраны природы
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва
(г. Самара, Российская Федерация)

Аннотация. Самарская область является одним из крупнейших промышленных и сельскохозяйственных регионов Российской Федерации, характеризующимся высокой степенью урбанизации. Разноплановая экономическая активность Самарской области во многом определяет ее экологические проблемы, одна из которых – деградация почвенного покрова, проявляющаяся в снижении плодородия почв, а также в их химическом и биологическом загрязнении. Мониторинг химического загрязнения почвенного покрова осуществляется достаточно активно, но доступных данных о санитарно-эпидемиологическом его состоянии крайне мало. В настоящее время в Самарской области наблюдается высокая активность строительства жилых, административных и промышленных объектов, под которые выделяются большие площади земель, санитарно-эпидемиологическая оценка которых весьма актуальна. Именно этой проблеме посвящена данная статья. Установлено, что наиболее надежным показателем в оценке достоверности санитарно-микробиологического состояния почвы являются санитарно-показательные микроорганизмы, а именно бактерии группы кишечных палочек, особенно в условиях значительного антропогенного воздействия на окружающую среду. Проанализированы причины загрязнения городских почв микробиологическими загрязнителями и их последствия. Рассмотрена роль лактозоположительных кишечных простейших как санитарно-показательных организмов. Проведена количественная оценка индекса лактозоположительных кишечных простейших для почв зон жилищной застройки, административной застройки, промышленных сооружений, а также зоны проведения коммуникаций в Самарской области и оценка степени эпидемиологической опасности почв на обозначенных территориях. В частности, установлено, что степень загрязнения территорий жилищного строительства лактозоположительными кишечными простейшими зависит от давности освоения и интенсивности хозяйственной деятельности на них. Сильное локальное загрязнение почв связано с отсутствием организованных мест для выгула домашних животных, ростом численности бездомных животных, несанкционированными свалками бытовых отходов. Почвы территорий нефтеперерабатывающих предприятий минимально загряз-