

устойчивого функционирования и развития экосистем : материалы Международной научно-практической конференции. – М. : МГУП, 2006. – С. 26–41.

2. **Хафизов, А.Р.** Обоснование необходимости обустройства водосборов Башкортостана [Текст] / А.Р. Хафизов // Природообустройство. – 2008. – № 3. – С. 32–34.

3. Производство кормов на пойменных лиманах Башкортостана [Текст] / Х. М. Сафин [и др.]. – Уфа : ВНИИСХ, 2004. – 64 с.

Материал поступил в редакцию 17.04.09.

**Хафизов Айрат Райсович**, кандидат технических наук, доцент, зав. кафедрой «Природообустройство, строительство и гидравлика»

Тел. 8 (3472) 228-08-71, доп. 24-12

E-mail: Chafizov@mail.ru; ChafizovBGAU@yandex.ru

**Кутлияров Дамир Наилевич**, старший преподаватель

Тел. 8 (3472) 228-08-71

E-mail: Kutliarov-D@mail.ru

УДК 502/504: 631.42

**Л. Н. ВЛУДОВА**

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный аграрный заочный университет»

## ДЕТОКСИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТЯНОМУ ЗАГРЯЗНЕНИЮ ПОЧВ

*Приведены результаты исследований детоксицирующего эффекта гуминовых веществ по отношению к нефтяным углеводородам с использованием метода биотестирования. Показано, что гуминовые препараты обладают детоксицирующей способностью по отношению к нефтяным углеводородам. При этом уровень детоксикации не превышает  $43 \pm 7\%$ . Показано, что в ряду исследованных препаратов: гумат калия из леонардита  $P_{ow}$  (Powhumus, Германия), гумат калия – коммерческий препарат «Гумат-80» (Иркутск, иркутский гумат – ИГ), гуматомелановые кислоты (ГМК), выделенные из ИГ, максимальной детоксицирующей способностью обладают  $P_{ow}$  и ГМК.*

*Детоксицирующий эффект, гуминовые вещества, нефтяные углеводороды, метод биотестирования, уровень детоксикации, нефтяное загрязнение почв.*

*There are given research results of the detoxifying effect of humus substances regarding oil hydrocarbons using a method of biotesting. It is shown that humus preparations have a detoxifying capability regarding oil hydrocarbons. At this the level of detoxifying does not exceed  $43 \pm 7\%$ . It is shown that in the series of the examined preparations: potassium humate from leonardite ( $P_{ow}$ ), potassium humate – a commercial preparation «Humate-80» (Irkutsk) (IH), humate-melanic acids (HMA) extracted from IH,  $P_{ow}$  and HMA have a maximal detoxifying capacity.*

*Detoxifying effect, humus substances, oil hydrocarbons, method of biotesting, level of detoxication, oil pollution of soils.*

Нефть и продукты ее переработки принадлежат к наиболее распространенному классу загрязняющих веществ почв. Однако следует подчеркнуть, что загрязнение почв нефтью – совершенно особый вид загрязнения, который приводит к глубокому изменению практически всех основных характеристик почвы, а нередко и к формированию новых свойств, совершенно не характерных для исходной незагрязненной почвы. Этот феномен обусловлен как особенностью химического состава нефти, содержанием в ней некоторых количеств тяжелых металлов, ртути, радиоактивных элементов, так и особенностью поступления нефти в почву – как правило, за счет аварийных разливов, в результате которых в почву одновременно поступает значительное количество нефти [1].

Негативное воздействие нефти и нефтесодержащих продуктов обусловлено как непосредственной деградацией почвенного покрова на участках разлива нефти, так и воздействием ее компонентов на сопредельные среды (растительный покров, поверхностные и грунтовые воды, животный мир), вследствие чего продукты трансформации нефти обнаруживаются в различных объектах биосферы [2].

Токсическое действие нефти проявляется в первую очередь на высших растениях, которые существенно различаются по устойчивости к нефтяному загрязнению. Рядом авторов установлено, что влияние нефти и нефтепродуктов на высшие растения обусловлено непосредственным токсическим действием, нарушением процесса поступления питательных веществ в почву, изменением водного режима, кислородным голоданием [3]. В работе [4] показано, что относительно слабое загрязнение почвы нефтью (до 8 л/м<sup>2</sup>) спустя год не сказывается на фотосинтетической активности высших растений, тогда как при высоких дозах (более 20 л/м<sup>2</sup>), например в условиях южной тайги, даже спустя год расте-

ния не могут нормально развиваться на загрязненной почве.

Одним из перспективных направлений рекультивации нефтезагрязненных земель является использование гуминовых веществ (ГВ) или сорбентов на их основе. Это связано с тем, что гуминовые вещества проявляют свойства мелиорантов (благоприятно влияют на физические и химические свойства почв путем их структурирования, увеличения влагоемкости, улучшения газообмена и т. д.), сорбентов (связывают гидрофобные органические соединения по механизму физической сорбции, а ионы металлов – по механизму ионного обмена), антидотов (вступают в химические реакции с широким спектром как органических, так и неорганических соединений). Кроме того, почвы, обогащенные гуминовыми веществами, могут выдерживать гораздо более высокие техногенные нагрузки.

Протекторное действие гуминовых веществ объясняют, как правило, образованием нетоксичных и недоступных для живых организмов комплексов с экотоксикантами [2]. Это подтверждается данными по снижению биоаккумуляции полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) и тяжелых металлов в присутствии гуминовых веществ. В то же время известно, что гуминовые вещества могут ускорять процессы абиотического и биотического разложения экотоксикантов. Так, гуминовые вещества увеличивают растворимость высокогидрофобных хлорорганических пестицидов в воде, ускоряют фотолиз ПАУ и катализируют гидролиз симм-триазинов. Благодаря редокс-медиаторным свойствам гуминовые вещества способны выступать в качестве терминальных акцепторов электронов, ускоряя процессы анаэробного разложения органических загрязняющих веществ [4, 5]. Особого внимания заслуживает адаптогенная активность гуминовых веществ, которая проявляется в возрастании резистентности живых организмов к стрессовым нагрузкам, в частности к химическому стрессу [3].

Указанные свойства позволяют рассматривать гуминовые вещества как природные детоксиканты комплексного действия. Перспективность их практического использования определяется громадными ресурсами гуминовых материалов, к которым относятся бурый уголь, торф, сапропель и другие каустобиолиты.

В связи с вышеизложенным автором была поставлена цель – исследовать детоксицирующую способность различных гуминовых препаратов по отношению к нефтяному загрязнению почв.

В качестве гуминовых были использованы следующие препараты: гумат калия из леонардита  $P_{ow}$  (Powhumus, Германия), гумат калия – коммерческий препарат «Гумат-80» (город Иркутск, иркутский гумат – ИГ), гиматомелановые кислоты (ГМК), выделенные из ИГ. Гиматомелановые кислоты выделяли путем этанольной экстракции из гуминовых кислот согласно методике [6]. Препараты вносили по 25 мл на 300 г песка в виде раствора в двух концентрациях – 2 и 20 г/л соответственно (массовые дозы внесения соответственно 0,01 и 0,1 %). Дозы гуминовых препаратов выбирали из соображений их внесения в модельные системы: массовая доля как сорбентов – 0,1 %; массовая доля как удобрений – 0,01 %.

В качестве грунта использовали непромытый кварцевый песок ( $pH = 6$ ), просеянный через сито с ячейками размером 0,63 мм. Песок насыпали по 300 г в пластиковые кюветы.

В качестве загрязнителя использовали сырую (Западная Сибирь) и прогретую нефть при температуре 272 °С. Последняя представляет собой имитацию состарившейся нефти при разливах [7]. Состав сырой нефти (массовая доля в процентах): асфальтены-смолы – 8,5...11,0 %; парафины – 2,9...3,5, сера – 0,10...0,055 %. Вязкость при 50 °С – 3,0...3,3 Па·с. Плотность при 20 °С – 0,810...0,860 г/см<sup>3</sup>, температура затвердевания – 8 °С.

В качестве тест-объекта использовали пшеницу, в качестве тест-отклика – длину ростков пшеницы.

Для количественной оценки детоксицирующей способности гуминовых препаратов был использован параметр – коэффициент детоксикации  $D$ , рассчитываемый как относительное уменьшение токсического эффекта нефти в присутствии ГП ( $T_{ГП+нефть}$ ) по сравнению с токсическим эффектом нефти в отсутствие ГП ( $T_{нефть}$ ) [8]:

$$D = \frac{T_{нефть} - T_{ГП+нефть}}{T_{нефть}} = \frac{R_0 - R_{нефть}}{R_0} - \frac{R_{ГП} - R_{ГП+нефть}}{R_{ГП}} = \frac{R_0 - R_{нефть}}{R_0} \cdot \frac{R_{ГП}}{R_{ГП} - R_{ГП+нефть}} \quad (1)$$

Такой способ расчета позволяет оценить величину детоксицирующего эффекта, вызываемого уменьшением концентрации свободного токсиканта на фоне собственного воздействия гуминовых препаратов на тест-объект.

Как следует из уравнения (1), для количественной оценки детоксицирующей способности гуминовых препаратов необходимо оценить токсический эффект нефти в отсутствие и в присутствии гуминовых препаратов и возможное стимулирующее влияние ГП на тест-объект. С этой целью измеряли длину проростков пшеницы в следующих модельных системах: 1 – в контрольной –  $R_0$ ; 2 – при дозе нефти, вызывающей снижение тест-отклика на 50 % ( $ЭД_{50}$ ) –  $R_{нефть}$ ; 3 – при определенном содержании ГП –  $R_{ГП}$ ; 4 – при совместном присутствии нефти и ГП в дозах, аналогичных растворам 2 и 3, –  $R_{ГП+нефть}$ .

Для определения  $ЭД_{50}$  сырую и прогретую нефть вносили по 0,5; 1,5; 10; 15; 20 г в модельный грунт. Выбранный диапазон концентраций нефти соответствовал зоне стресса (0,7...50 мл/кг), где степень загрязнения нефтью такова, что возникают первые нарушения в микробном

сообществе, характерном для данной почвы, и происходит перераспределение популяций микроорганизмов по степени доминирования [5].

В кюветы с модельными системами сеяли пшеницу (по 20 шт. в каждую кювету), затем кюветы помещали в климатическую камеру при температуре 25...27 °С с естественным освещением. Было проведено четыре серии эксперимента. Общая продолжительность эксперимента составила 25 дней. По окончании опыта измеряли длину ростков пшеницы.

Результаты эксперимента по определению ЭД<sub>50</sub> сырой и прогретой нефти представлены на рис. 1. Несмотря на то что сырая нефть является более токсичной, чем прогретая, полученные данные показывают, что сырая и прогретая нефть оказывают практически одинаковое действие на рост пшеницы, вызывая снижение тест-отклика на 50 % при дозе 30 г/кг для сырой нефти и 50 г/кг для прогретой. Такой результат, по-видимому, обусловлен тем, что эксперименты проводили в открытых кюветках, что вызвало испарение легких (более токсичных) фракций нефти.

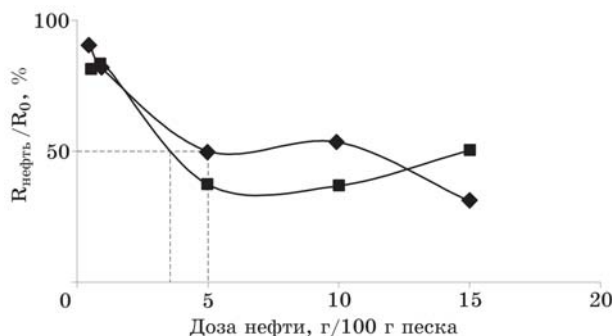


Рис. 1. Зависимость длины ростков пшеницы (в % от контроля) от концентрации нефти: —◆— прогретая нефть; —■— сырая нефть

Дальнейшие эксперименты по изучению детоксицирующей способности гуминовых препаратов по отношению к нефти проводили при ЭД<sub>50</sub> сырой нефти (30 г/кг).

Зависимость величины тест-отклика от концентрации гуминовых препаратов различного происхождения на тест-объект приведена на рис. 2.

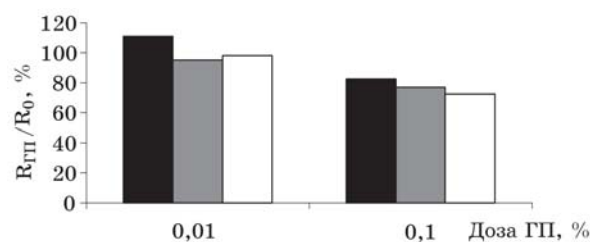


Рис. 2. Зависимость роста пшеницы (в процентах от контроля) от доз внесения гуминовых препаратов различного происхождения: —■— ГМК; —■— P<sub>ow</sub>; —□— ИГ

Величина проростков пшеницы в присутствии гуминовых препаратов выражена в процентах от контроля.

Как видно из представленных зависимостей, присутствие гуминовых препаратов при массовой дозе 0,01 % оказывает небольшой стимулирующий эффект на рост пшеницы. При этом в большей степени стимулирующий эффект характерен для гуминовых кислот (увеличение R<sub>ГП</sub> до 112 % относительно R<sub>0</sub>). Однако увеличение содержания гуминовых препаратов до 0,1 % вызвало небольшое угнетение роста растений. Значения R<sub>ГП</sub> для ИГ, P<sub>ow</sub> и ГМК составили соответственно 72 ± 9 %, 77 ± 7 % и 84 ± 9 % по сравнению с контролем.

Данные по зависимости токсического эффекта нефти от содержания ГП различного происхождения (ГМК, P<sub>ow</sub>, ИГ) приведены на рис. 3. Полученные данные свидетельствуют о снижении токсичности нефтяного загрязнения в присутствии препаратов ГМК и P<sub>ow</sub> при концентрации 0,01 %, за исключением ИГ. Соответствующие значения величин тест-отклика R<sub>ГП+нефть</sub> (проценты от контроля) составляют 65 ± 9 %, 54 ± 7 % и 45 ± 6 % по сравнению с 43 ± 5 % для R<sub>нефть</sub>. Увеличение доз внесения до 0,1 % данных препаратов не оказало значительного положительного эффекта на тест-объект, а для ИГ наблюдалось увеличение угнетения роста по сравнению с R<sub>нефть</sub>. Значения R<sub>ГП+нефть</sub> составили 46 ± 7 %, 53 ± 9 %, 20 ± 3 % соответственно для ГМК, P<sub>ow</sub> и ИГ.

Приведенные экспериментальные данные по влиянию гуминовых

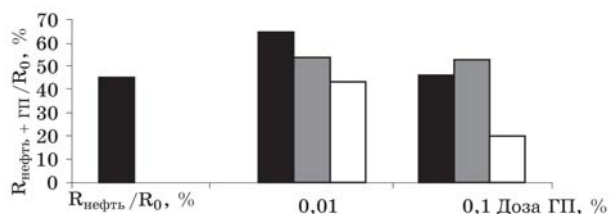


Рис. 3. Зависимость токсического эффекта сырой нефти в присутствии различных доз ГП (тест-объект – пшеница): ■ – ГМК; ■ –  $P_{ow}$ ; □ – ИГ

препаратов различного происхождения на токсичность нефти, а также по собственному воздействию гуминовых препаратов на величину тест-отклика позволили оценить детоксицирующий эффект данных препаратов.

Наибольший детоксицирующий эффект по отношению к нефтяному загрязнению почвы был отмечен для  $P_{ow}$  и составил  $21 \pm 3 \%$  и  $43 \pm 7 \%$  при дозах 0,01 и 0,1 % (от массы) соответственно. Детоксицирующий эффект ГМК несколько ниже:  $24 \pm 4 \%$  и  $19 \pm 3 \%$  при дозах 0,01 % и 0,1 % (от массы) соответственно.

Таким образом, методом биотестирования показано, что гуминовые препараты обладают детоксицирующей способностью по отношению к нефтяным углеводородам.

При этом уровень детоксикации не превышает  $43 \pm 7 \%$ . Показано, что в ряду исследованных препаратов максимальной детоксицирующей способностью обладают  $P_{ow}$  и ГМК.

**Список литературы**

1. Деградация и охрана почв [Текст] ; под общей ред. Г. В. Добровольского. – М.: МГУ, 2002. – 654 с.

2. Шульгин, А. И. Эффективная технология детоксикации, очистки и восстановления свойств и плодородия почв, загрязненных углеводородами нефти и нефтепродуктов [Текст] / А. И. Шульгин // Новые технологии для очистки нефтезагрязненных вод, почв, переработки и утилизации нефтешламов : тезисы докладов Международной конференции. – М. : Рос. гос. университете Нефти и газа имени Губкина, 2001. – 38 с.

3. Биотестирование интегральной токсичности загрязненных вод и почв [Текст] / В. М. Фомченко [и др.]. – М. : НИИЭМП, 1996. – 31 с.

4. Аренс, В. Ж. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений [Текст] / В. Ж. Аренс, А. З. Саушин, С. М. Гридин, А.О. Гридин. – М. : «Интербук», 1999. – 180 с.

5. Звягнцев, Д. Г. Почва и микроорганизмы [Текст] / Д. Г. Звягнцев. – М. : МГУ, 1989. – 255 с.

6. Глебова, Г. И. Гиматомелановые кислоты и их место в системе гумусовых веществ [Текст] : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Глебова Галина Ивановна. – М. : МГУ, 1980. – 23 с.

7. Киреев, Н. А. Рост и развитие сорных растений в условиях техногенного загрязнения почвы [Текст] / Н. А. Киреев, А. М. Мифтахова, Г. Г. Кузяхметов // Вестник Башкирского университета. – 2001. – С. 32–34.

8. Гречищева, Н. Ю. Взаимодействие гумусовых кислот с полярными ароматическими углеводородами: химические и токсикологические аспекты [Текст] : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 – 11.00.11 / Гречищева Наталья Юрьевна. – М. : МГУ. – 183 с.

Статья поступила в редакцию 24.03.09.

**Блудова Людмила Николаевна**, кандидат химических наук, доцент

Тел. 521-24-55

E-mail: yanat@mail.ru