

Исследование интегральной токсичности почвы, загрязнённой нефтепродуктами

© 2023. Ю. Н. Курбатов¹, аспирант,
Т. А. Трифонова^{1,2}, д. б. н., профессор,

¹Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых,
600000, Россия, г. Владимир, ул. Горького, д. 87,
²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва, ул. Колмогорова, д. 1,
e-mail: iur.curbatov@gmail.com, tatrifon@mail.ru

Исследовано влияние загрязнения техническим отработанным маслом на интегральную токсичность дерново-подзолистой супесчаной почвы в условиях полевого эксперимента. Интегральную токсичность водной вытяжки почвы определяли с помощью бактериального теста «Эколюм», представляющего собой люминесцентные генно-инженерные бактерии *Escherichia coli*; контрольные образцы почвы показывают допустимый уровень токсичности; почвы, загрязнённые дозами нефтепродуктов 10 и 20 г/кг, среднетоксичны; доза 30 г/кг делает почву высокотоксичной для люминесцентных микроорганизмов. Определён углеводородный состав отработанного масла с использованием спектральных коэффициентов, полученных методом ИК-спектromетрии; выявлено высокое содержание ароматических углеводородов (наиболее токсичной фракции) – 6,73%. Корреляционный анализ между показателем токсичности почвы, содержанием в ней нефтепродуктов, тяжёлых металлов (Co, Ni, Cu, Zn, Pb) и pH водной вытяжки показал очень сильную положительную корреляционную зависимость между токсичностью и содержанием в почве цинка ($r = 0,88$) и нефтепродуктов ($r = 0,83$), а также высокую отрицательную зависимость в отношении pH почвы ($r = -0,61$). Определена фитомасса растений, произраставших на загрязнённых площадках. Очень высокая обратная корреляционная зависимость ($r = -0,82$) между содержанием нефтяных углеводородов в почве и фитомассой подтверждает, что загрязнение почв повышенной дозой нефтепродуктов снижает накопление биомассы надземной частью растений. Для загрязнённых почв наблюдалась общая тенденция к вытеснению однодольных растений и замещению их двудольными.

Ключевые слова: интегральная токсичность почвы, отработанное масло, углеводородный состав, тяжёлые металлы, фитомасса.

The study of the integral toxicity of oil-contaminated soil

© 2023. Yu. N. Kurbatov¹ ORCID: 0000-0002-0904-3854[†]
Т. А. Trifonova^{1,2} ORCID: 0000-0002-1628-9430[†]

¹Vladimir State University,
87, Gorkogo St., Vladimir, Russia, 600000,
²Lomonosov Moscow State University,
1, Kolmogorova St., Moscow, Russia, 119991,
e-mail: iur.curbatov@gmail.com, tatrifon@mail.ru

The effect of contamination with technical waste oil on the integral toxicity of sod-podzolic sandy loam soil under field experiment conditions was studied. The integral toxicity of the soil aqueous extract was determined using the «Ecolum» bacterial test, which is a luminescent gene-engineered *Escherichia coli*. Control soil samples show acceptable levels of toxicity. Soils contaminated with 10 or 20 g/kg doses of petroleum products are moderately toxic. The dose of 30 g/kg makes the soil highly toxic for luminescent microorganisms. The hydrocarbon composition of technical waste oil was determined using spectral coefficients obtained by infrared spectrometry. High content – 6.73% – of aromatic hydrocarbons (the most toxic fraction) was revealed. Correlation analysis between the soil toxicity index, the content of oil products, heavy metals (Co, Ni, Cu, Zn, Pb) and the pH of the soil aqueous extract showed a very strong positive correlation between toxicity and zinc content ($r = 0.88$) and oil products content ($r = 0.83$) in the soil, as well as a high negative correlation on soil pH ($r = -0.61$). The phytomass of plants growing on contaminated sites was determined. A very high inverse correlation ($r = -0.82$) between the content of oil hydrocarbons in the soil and phytomass confirms

that soil contamination with an increased dose of oil products reduces the biomass of the aboveground part of plants. A general tendency to displacement of monocots and their replacement by dicots was observed for polluted soils.

Keywords: integrated soil toxicity, waste oil, hydrocarbon composition, heavy metals, phytomass.

В настоящее время загрязнение почвы нефтепродуктами (НП) является особенно актуальной проблемой в России. Результаты исследований, опубликованные Росгидрометом в обзоре 2021 г., свидетельствуют о высоком уровне загрязнения нефтяными углеводородами изученных территорий. Представлен отчёт о содержании нефтепродуктов в пробах почв на территориях Западной Сибири, Республик Татарстан, Удмуртской и Чувашской Республики, а также Иркутской, Нижегородской, Оренбургской и Самарской областей вблизи наиболее вероятных мест импактного загрязнения. Установлено, что содержание нефтепродуктов в почвах городов Казани, Нижнекамска, Самары, Нижнего Новгорода, Дзержинска и Чебоксары превышает фоновый уровень в 3–8 раз; максимальные концентрации НП в ряде случаев показывают превышение фона до 47 раз. Огромное количество нефтепродуктов выявлено в почвах г. Глазова Удмуртской Республики. Среднее содержание НП составило 1351 мг/кг, что превышает фоновое значение в 48 раз, а максимальные концентрации доходят до 9727 мг/кг, превышая фоновое значение в 345 раз [1].

Масштабное загрязнение почв и вод отработанными автомобильными маслами обусловлено недостаточностью мер по их сбору и утилизации. Из ежегодно образующихся в России 500 тыс. т отработанных масел, около 60% нелегально сбрасываются на почву и в водоёмы, 40–48% собирается, из этого количества 26–33% масел используется в качестве жидкого топлива. Однако в таком случае возникает новая проблема – загрязнение атмосферы продуктами сгорания углеводородов. Наиболее приоритетным направлением утилизации считается регенерация масел и их повторное использование. Подобной переработке подвергаются лишь 14–15% собранных моторных масел. К сожалению, в настоящий момент проблема утилизации усложняется ещё и неселективным характером сбора отработанных масел, что делает процесс регенерации достаточно дорогостоящим и технологически сложным [2].

Изучение влияния почв, загрязнённых нефтепродуктами и тяжёлыми металлами (ТМ), на почвенную микробиоту и растительный покров, а также оценка потенциального риска

для здоровья человека в настоящий момент активно проводятся российскими и зарубежными исследователями [3–7].

С целью исследования интегральной токсичности почв используют простейших (*Paramecium caudatum*), беспозвоночных животных (*Dafnia magna*, *Ceriodaphnia affinis*), бактерии (*Vibrio fischeri*) [8–11], а также фитотестирование [12]. В настоящее время в России широкое распространение приобрела методика измерения интегрального показателя токсичности с помощью бактериального теста «Эколюм», представляющего собой люминесцентные генно-инженерные бактерии *Escherichia coli*. Методика основана на определении изменения интенсивности биолюминесценции бактерий в зависимости от содержания в анализируемой пробе химических веществ-токсикантов по сравнению с контролем.

Целью работы было изучить интегральную токсичность почв, загрязнённых отработанными маслами, а также оценить влияние на этот показатель сопутствующих поллютантов, таких как тяжёлые металлы.

Объекты и методы исследования

Для изучения интегральной токсичности почвы, загрязнённой отработанными маслами, на территории Вязниковского района Владимирской области были заложены 8 пробных делянок площадью 1 м² каждая. 6 делянок были попарно загрязнены следующими дозами углеводородов: 10, 20 и 30 г НП на 1 кг почвы соответственно. Две оставшиеся площадки служили контролем. Загрязнитель распределялся по поверхности почвы, глубина проникновения – не более 10 см.

В качестве поллютанта использовали отработанное масло для автотракторных дизелей марки М-8ДМ, изготовленное по ГОСТ 8581-78. Расстояние между двумя участками – 8 м. Расстояние между пробными площадками 3–4 м, а между контрольными и опытными делянками – 5 м. Схема опыта представлена на рисунке 1.

Опыты были заложены в 2019 г. На протяжении 3 лет (2019–2021 гг.) в середине августа каждого года отбирали пробы почв с глубины 0–10 см методом конверта по ГОСТ 17.4.3.01-2017. Тип исследуемой почвы –

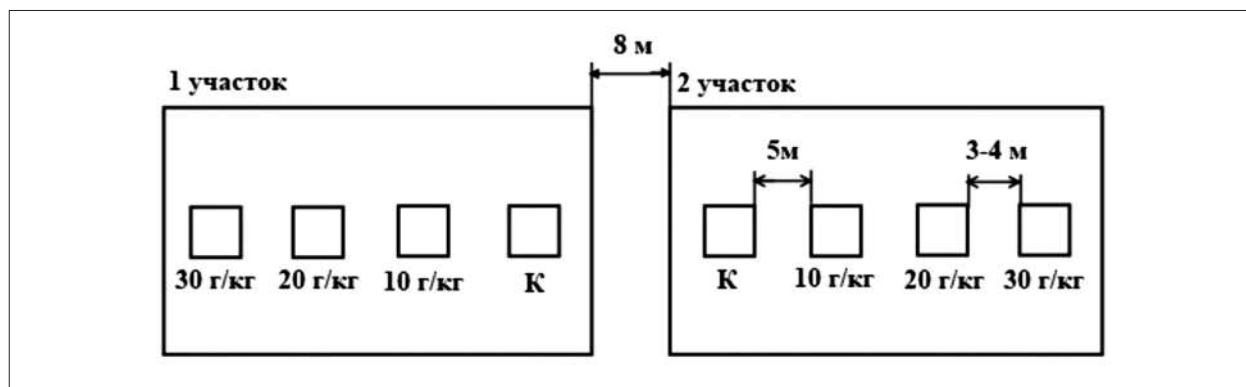


Рис. 1. Схема опыта / Fig. 1. Experience scheme

дерново-подзолистая супесчаная. Массовая доля гумуса на глубине 0–10 см составляет 1,37–1,83%, на глубине 10–20 см – 0,8–1,1%.

Погодные условия в период наблюдения были различными: в 2019 г. и 2021 г. количество осадков значительно превысило среднюю многолетнюю норму, однако по термическому режиму они были наиболее благоприятны. 2020 г., напротив, отличался более высокой среднемесячной температурой (преимущественно за счёт тёплой зимы), а количество выпавших осадков было сравнимо со среднегодовыми.

Анализ углеводородного состава отработанных масел производили на ИК-Фурье спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» по ПУ 03-2002 «Инструкция по проведению и идентификации нефтепродуктов с помощью ИК-Фурье-спектрометра «ИнфраЛЮМ ФТ-02». В процессе эксплуатации моторных масел теряются их первоначальные свойства вследствие загрязнения сажей, продуктами неполного сгорания топлива, частицами износа и т. п. Инфракрасная спектроскопия является одним из самых доступных и информативных методов, позволяющих получить оперативную информацию о текущем состоянии масла. С помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье можно выяснить степень нитрования, сульфирования, сульфатирования, окисления масла, а также оценить содержание в нём противоизносных присадок, сажи, воды и несгоревшего топлива [13].

Концентрацию валовых форм ТМ в анализируемых образцах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора «Спектроскан Макс-G» по методике М-049-ПДО/18 в двух повторностях для каждой пробы. Пробоподготовка заключалась в измельчении почвы в агатовой ступке с последующим просеиванием через сито. Затем с помощью лабораторного гидравлического

пресса формировалась подложка из борной кислоты, в которую впрессовывалась подготовленная ранее почва; получившуюся «таблетку» подвергали химическому анализу. Кислотность почвенной вытяжки исследовали по ГОСТ 26423-85 с помощью рН-метра Mettler Toledo SevenCompact S220. Для определения интегральной токсичности почв использовали методические рекомендации № 01.019-07 «Определение интегральной токсичности почв с помощью бактериального теста «Эколюм». Методика предусматривает измерение интенсивности биолюминесценции тест-объекта посредством люминометра серии «Биотокс» (ТУ 4389-001-56602627-2005). В качестве тест-объекта используются лиофилизированные люминесцентные генно-инженерные бактерии *E. coli*, входящие в состав биосенсора «Эколюм» (ТУ 2639-236-00209792-01).

Выводы о токсичности пробы делаются на основе изменения интенсивности биолюминесценции бактерий (имп./с) по сравнению с контролем (дистиллированная вода) за 30-минутный период экспозиции (в трёх повторностях для каждой пробы). Уменьшение интенсивности биолюминесценции пропорционально токсическому эффекту «Т», который устанавливает характер ответа биосенсора на токсичность среды и рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где I_0 и I соответственно интенсивность биолюминесценции контроля и опыта.

Методические рекомендации № 01.019-07 предусматривают три пороговых уровня токсичности: допустимый уровень – индекс токсичности T меньше 20; образец токсичен – индекс T равен или больше 20, но меньше 50; высокая токсичность образца – индекс T равен или больше 50.

Используемый набор спектральных коэффициентов
The set of spectral coefficients used

Формула расчёта спектральных коэффициентов Formula for calculating spectral coefficients	Характеристика спектральных коэффициентов Characterization of spectral coefficients
$C_{ар} = D_{1600}/D_{720}$	условное содержание ароматических структур conditional content of aromatic structures
$C_{ал} = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$	условное содержание алифатических структур conditional content of aliphatic structures
$C_p = D_{1380}/D_{720}$	коэффициент разветвлённости структур branching coefficient of structures
$C_{ок} = D_{1710}/D_{1460}$	коэффициент окисления / oxidation coefficient
$C_c = D_{1030}/D_{1460}$	коэффициент сульфирования / sulfonation coefficient
$C_{сф} = D_{1150}/D_{1460}$	коэффициент сульфатирования / sulfation coefficient
$C_n = D_{1630}/D_{1460}$	коэффициент нитрования / nitration coefficient

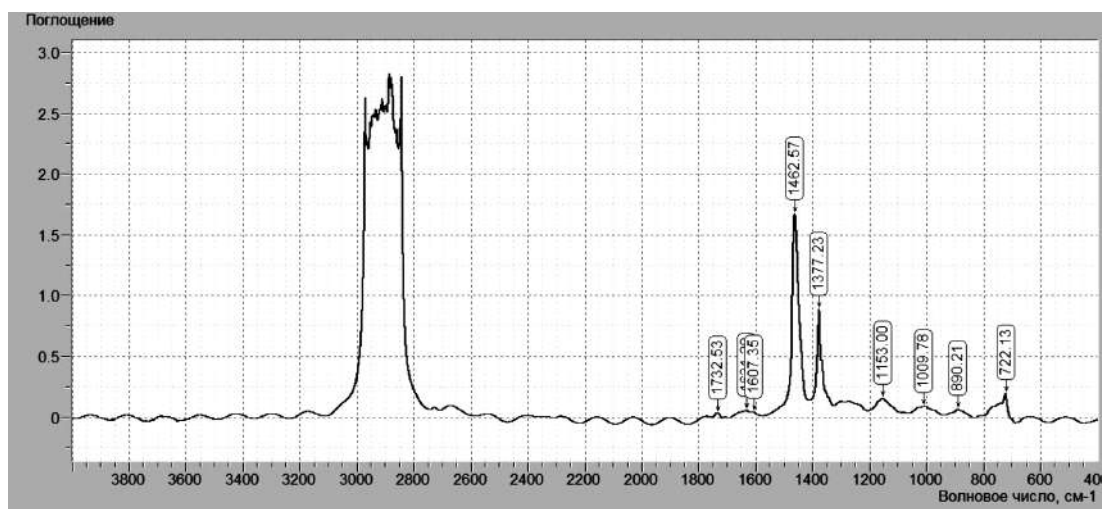


Рис. 2. ИК-спектр отработанного масла с основными характеристическими полосами поглощения
Fig. 2. IR spectrum of waste oil with main characteristic absorption bands

Статистическую обработку данных проводили в программе Microsoft Office Excel.

Результаты и обсуждение

На начальном этапе исследования был определён состав поллютанта – отработанного масла. На основании интенсивности поглощения ИК-излучения различными функциональными группами, составляющими углеродный скелет НП, были рассчитаны спектральные коэффициенты, представляющие собой отношения оптических плотностей характеристических полос поглощения различных типов связей: коэффициенты ароматичности (1600, 870, 810 и 750 см⁻¹), алифатичности (720, 1380 и 1460 см⁻¹) и разветвлённости, а также степени окисления (1710 см⁻¹), сульфирования (1030 см⁻¹),

сульфатирования (1150 см⁻¹) и нитрования (1630 см⁻¹) масел в ходе эксплуатации. Перечень определённых спектральных коэффициентов представлен в таблице 1.

ИК-спектр отработанных масел снимался в спектральном диапазоне 4000–400 см⁻¹ методом жидкой плёнки (0,05 мм) в неразборной кювете. Интерферограмма, полученная в ходе исследования, представлена на рисунке 2.

Так же был определён процентный состав алкановых, нафтеновых, ареновых и окисленных структур, входящих в состав отработанного масла по следующим формулам [14]:

$$\%Aл = \frac{D_{1460} + D_{1380} + D_{720}}{\sum D} \cdot 100, \quad (2)$$

$$\%H = \frac{D_{1030} + D_{960}}{\sum D} \cdot 100, \quad (3)$$

$$\%Ap = \frac{D_{1600} + D_{870} + D_{810} + D_{750}}{\sum D} \cdot 100, \quad (4)$$

$$\%Ok = \frac{D_{1710}}{\sum D} \cdot 100, \quad (5)$$

где *Al* – алканы, *H* – нафты, *Ap* – арены и *Ok* – окисленные структуры; *D* – оптическая плотность характеристических полос поглощения различных типов связей, определяемая для волнового числа, указанного в индексе.

Структурный состав углеводородов и рассчитанные спектральные коэффициенты представлены в таблице 2.

Согласно полученным данным, в отработанном масле, использованном нами в качестве поллютанта, обнаруживаются преимущественно алифатические углеводороды в виде алканов (87,36%). Циклоалканы, или нафты, составляют малую часть отработанного масла (4,73%). Содержание ароматических углеводородов (наиболее токсичной фракции) довольно высокое – 6,73%. Кроме

Таблица 2 / Table 2

Структурный состав углеводородов отработанного масла и спектральные коэффициенты поглощения ИК-излучения
Waste oil hydrocarbons structure and IR radiation spectral absorption coefficients

Спектральные коэффициенты Spectral coefficients						Содержание структурных групп, % Content of structural groups, %				
<i>C_{ар}</i>	<i>C_{ал}</i>	<i>C_р</i>	<i>C_{ок}</i>	<i>C_с</i>	<i>C_{эф}</i>	<i>C_н</i>	арены arenas	алканы alkanes	нафты naphthenes	окисленные oxidised
0,23	23,88	4,55	0,02	0,05	0,09	0,03	6,73	87,36	4,73	1,18

Таблица 3 / Table 3

Динамика изменения показателей интегральной токсичности, pH и содержания тяжёлых металлов в почве за трёхлетний период наблюдений
The dynamics in indicators of integral toxicity, pH and heavy metal content in soil over a three-year period

Доза загрязнения почвы НП, г/кг Oil contamination dose, g/kg	Интегральный показатель токсичности «Т» Integral toxicity indicator “T”	pH	Концентрация тяжёлых металлов, мг/кг Heavy metal content, mg/kg				
			Co	Ni	Cu	Zn	Pb
2019							
K	10,2	6,8	10,9±4,8	29,4±5,1	25,3±15,5	59,4±5,4	16,9±10,7
10	35,7	6,8	11,4±4,8	32,1±5,3	22,4±15,2	101,3±7,1	17,5±10,7
20	37,8	6,8	10,5±4,7	32,2±5,3	15,3±14,5	99,1±7,0	19,2±10,8
30	37,6	6,7	10,7±4,8	30,2±5,1	6,3±13,6	114,0±7,6	16,6±10,7
2020							
K	14,4	6,8	11,3±4,8	30,5±5,1	49,6±18,0	62,3±5,5	22,2±10,9
10	48,3	6,9	11,0±4,8	31,0±5,2	41,6±17,2	85,2±6,4	19,0±10,8
20	44,2	6,7	10,8±4,8	31,6±5,2	26,1±15,6	96,7±6,9	19,3±10,8
30	57,9	6,6	11,0±4,8	28,7±5,0	17,3±14,7	158,5±9,3	20,0±10,8
2021							
K	5,2	6,8	12,1±4,8	33,9±5,4	58,9±18,9	63,7±5,6	22,6±10,9
10	41,5	6,8	11,8±4,8	34,2±5,4	43,3±17,3	96,7±6,9	20,7±10,8
20	43,7	6,6	11,0±4,8	37,1±5,6	67,8±19,8	111,1±7,4	20,0±10,8
30	64,4	6,3	11,3±4,8	32,4±5,3	29,4±15,9	167,8±9,7	20,6±10,8
ПДК* или ОДК** тяжёлых металлов MPC* or APC** for heavy metals			5,0*	20,0**	33,0**	55,0**	32,0*

Примечание: жирным шрифтом отмечены показатели, превышающие значение ПДК или ОДК тяжёлых металлов для дерново-подзолистых супесчаных почв, а также показатель интегральной токсичности «Т», относящийся к категориям «образец токсичен» и «образец высокотоксичен».

Note: indicators in bold type are those exceeding the MPC or APC value of heavy metals for sod-podzolic sandy loam soils, as well as the integral toxicity indicator “T” in “sample toxic” and “sample highly toxic” categories.

того, спектральный анализ позволил выявить процессы, свидетельствующие о потере маслом своих первоначальных свойств – углеводов подверглись окислению, сульфированию, сульфатированию и нитрованию.

В ходе исследования были проанализированы следующие показатели почв, отобранных с контрольных и опытных площадок за три года наблюдений (2019–2021): интегральный показатель токсичности и рН водной вытяжки проб, а также содержание в почвах ТМ (Co, Ni, Cu, Zn, Pb). Предельно допустимые концентрации и ориентировочно допустимые концентрации ТМ в почве были взяты из Сан-ПиН 1.2.3685-21. Усреднённые данные для параллельных опытов с двух участков представлены в таблице 3.

Интегральный показатель токсичности. Показатель токсичности «Т» для контрольных проб находится в пределах допустимого уровня ($T < 20$), тогда как нефтезагрязнённые почвы по этому критерию разнятся.

Почва на участках, загрязнённых НП с дозой 10 г/кг, в целом имеет средний уровень токсичности, однако, в 2019 г. наблюдался самый низкий уровень этого показателя. В 2020 г. токсичность почвы повысилась на 26% по сравнению с предыдущим годом, а в 2021 г. вновь снизилась на 16,5%.

Почвы, загрязнённые НП в дозе 20 г/кг, также оказывают среднетоксичное воздействие на тест-объект, в течение всего времени наблюдения интегральный показатель «Т» находился в диапазоне 37,8–44,2.

Сильно загрязнённые НП почвы (30 г/кг) в первый год наблюдений показывали средний уровень токсичности, который с каждым последующим годом возрастал на 35% (57,9 в 2020 г.) и 10% (64,4 в 2021 г.), что соответствует высокому уровню токсичности. Такой эффект может быть обусловлен высоким содержанием в исследуемом отработанном масле ароматических углеводов (почти 7%). Это могут быть полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), в том числе канцерогенные, например, бенз[а]пирен, которые могут составлять до 4% от общей массы НП, на что указывают некоторые авторы [15]. При нефтезагрязнении в почве могут обнаруживаться и другие группы ПАУ, а именно: дифенил, флуорен, фенантрен, пирен и т. п., что также может угнетать жизнедеятельность тест-объекта [16].

Водородный показатель. По уровню значений рН почвы в контроле имеют нейтральные показатели, в случае с опытными пробами – значения водородного показателя

приобретают более кислую реакцию пропорционально увеличению дозы нефтепродуктов, внесённых в почву.

Содержание тяжёлых металлов. Превышение значений ПДК или ОДК было выявлено для кобальта, никеля, меди и цинка, содержание свинца – ниже ПДК как в контрольных пробах, так и в опыте.

Фоновое содержание ТМ в контрольных почвах варьирует следующим образом: превышение ПДК по кобальту в 2,2–2,4 раза, по никелю – 1,5–1,7 раза, по меди – до 1,8 раза, по цинку – незначительно – до 1,2 раза.

Содержание кобальта в загрязнённых почвенных пробах в течение трёх лет наблюдений практически не меняется и составляет примерно 2,1–2,4 ПДК. Никель показывает превышение ПДК для почвы в 1,4–1,9 раза на загрязнённых участках. Минимальное содержание меди в исследуемых пробах почвы зафиксировано сразу после внесения нефтепродуктов (показатели ниже ПДК) – в 2019 г. Затем наблюдается постепенное увеличение концентрации меди – на второй год наблюдений в почве с содержанием НП 10 г/кг количество меди увеличилось в 1,3 раза по сравнению со значением ПДК. В 2021 г. зафиксировано резкое увеличение концентрации этого металла в варианте с внесением НП 20 г/кг (до 2 раз относительно ПДК). Содержание НП в почве 30 г/кг способствует резкому снижению концентрации меди сразу после загрязнения и постепенному возрастанию этого показателя к третьему году наблюдений. Таким образом, содержание соединений меди в загрязнённой почве от года к году имеет нестабильные показатели, что указывает на увеличение степени её подвижности в условиях нефтезагрязнения, эта же закономерность прослеживается в исследованиях [17, 18].

Отмечается резкое увеличение концентрации цинка сразу же после добавления поллютанта в почву (превышение ПДК в 1,8–2,1 раза в 2019 г.) и от 1,5 до 3 раз за весь период наблюдений. Повышение концентрации данного элемента в загрязнённой НП почве также отмечалось в условиях полевого исследования [19]. Причиной этому могут служить процессы естественного разложения нефти, на что указывают некоторые авторы [20]. Высокое содержание цинка, выявленное в пробах загрязнённых почв, может быть обусловлено также и тем, что данный металл используется в качестве присадки к маслу, которая снижает износ металлических деталей двигателя. Согласно ГОСТ 8584-78, массовая доля цинксо-

Таблица 4 / Table 4

Фитомасса, собранная с двух пробных участков в середине августа 2019 г.
Phytomass collected from two trial plots in mid-August 2019

Доза загрязнения Contamination dose	Фитомасса, г/м ² / Phytomass, g/m ²	
	1 участок / 1 plot	2 участок / 2 plot
К (0 г/кг) / К (0 g/kg)	197,6	213,0
10 г/кг / 10 g/kg	83,6	112,8
20 г/кг / 20 g/kg	63,0	92,5
30 г/кг / 30 g/kg	33,5	78,0

державшей присадки в чистом масле составляет не менее 0,09%.

Накопление поллютантов в растительности. В течение 2-й половины вегетационного сезона (в середине августа 2019 г.) был произведен укос растений на пробных площадках. Определялся видовой состав растений, их количество и фитомасса.

Всего на участках было зарегистрировано 27 видов высших растений из 12 семейств, многие из которых характеризовались небольшим обилием.

На незагрязнённых площадках преобладали преимущественно однодольные растения. Вейник наземный (*Calamagrostis epigejos*) составлял в среднем 33,5% от общей фитомассы. Меньшую долю занимали василёк луговой (*Centaurea jacea*), бодяк полевой (*Cirsium arvense*) и щавель конский (*Rumex confertus*). Остальные виды сформировали незначительный процент биомассы.

На площадках с дозой внесения НП 30 г/кг преобладающими видами по фитомассе оказались осот полевой (*Sonchus arvensis*) и щавель конский. На участках со средним загрязнением (20 г/кг) преобладали щавель конский, бодяк полевой и василёк луговой (*Centaurea jacea*). Ястребиночка обыкновенная (*Pilosella officinarum*), щавель конский, подмаренник цепкий (*Galium aparine*) и земляника обыкновенная (*Fragaria vesca*) являлись преобладающими видами на площадках с дозой внесения НП 10 г/кг.

Данные по количеству фитомассы представлены в таблице 4.

Для первого участка коэффициент корреляции Пирсона между фитомассой и дозой НП равен $r = -0,78$, для второго $r = -0,82$. Обратная зависимость между сравниваемыми параметрами доказывает, что с увеличением степени нефтяного загрязнения почв снижается биомасса надземной части растений. Также была обнаружена очень высокая отрицательная корреляция ($r = -0,98$) между концентрацией в почве цинка и фитомассой, что говорит о сильном угнетающем влиянии

на растения повышенного содержания этого элемента. Подобные выводы были сделаны в работе [21], где в качестве поллютанта использовался гальванический шлак приборостроительного завода, содержащий преимущественно цинк и железо (до 80% массовой доли приходилось на эти металлы). В ходе наблюдений за растениями, произрастающими на загрязнённых участках, на начальных этапах трёхлетнего полевого эксперимента исследователями также отмечалось снижение надземной фитомассы.

Для загрязнённых НП площадок наблюдалась общая тенденция к вытеснению однодольных растений двудольными. Очевидно, что это связано со способностью их мощной стержневой корневой системы добывать воду и минеральные соли из нижележащих, незагрязнённых слоёв почвы, тогда как мочковатая корневая система однодольных может испытывать непосредственное негативное влияние со стороны поллютантов вследствие её нахождения как раз в зоне загрязнения НП (0–10 см верхнего почвенного покрова). Подобные выводы были также сделаны исследователями в работах [7, 16, 21].

С целью оценки влияния на токсичность почв концентрации НП, ТМ и показателя pH среды был проведён корреляционный анализ. Результаты исследования представлены в таблице 5.

Наблюдается высокая положительная корреляционная связь между интегральным показателем токсичности и содержанием НП в почве, такая же зависимость выявлена и в случае с загрязнением цинком. Наибольшее угнетающее воздействие микроорганизмы, судя по всему, испытывают именно со стороны этих поллютантов, что подтверждается исследованием [22], в ходе которого была выявлена прямая корреляция между токсичностью почвы и содержанием в ней цинка, свинца и НП.

Известно [23], что цинк относится к ТМ повышенной токсичности, которая проявляется при его высоких концентрациях в почве.

Таблица 5 / Table 5

Коэффициент корреляции между токсичностью почвы и содержанием в ней нефтепродуктов и тяжёлых металлов, а также значением pH ($p < 0,05$)
Correlation coefficient between soil toxicity and content of oil products and heavy metals, and pH ($p < 0.05$)

Интегральный показатель токсичности Integral toxicity indicator	Доза НП Oil products dose	pH	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
<i>T</i>	0,83	-0,61	-0,31	0,03	-0,29	0,88	-0,12

Согласно данным таблицы 3, содержание некоторых металлов (Co, Ni, Cu, Zn) в контрольной почве превышают ПДК в 1,2–2,4 раза, однако биотестирование показало допустимый уровень токсичности для данных проб ($T < 20$). Из этого следует, что НП в загрязнённых почвах являются наиболее приоритетными токсикантами для тест-объекта. Сходные результаты получены в исследовании [10], где показано, что токсический эффект для биосенсора начинает проявляться при концентрации НП в почве 3 г/кг (допустимый уровень токсичности). В работе [24] указывается на острое токсическое действие водных вытяжек нефтезагрязнённых почв при дозе 100 г/кг, дальнейшее увеличение концентрации ведёт к ещё большему ингибированию интенсивности процессов жизнедеятельности микроорганизмов.

Кроме того, выявлена высокая отрицательная корреляция между показателем pH и токсичностью, что свидетельствует о негативном влиянии кислой среды почвенной вытяжки на жизнедеятельность тест-объекта. В методике № 01.019-07 указано, что отклонение pH от диапазона 6,5–8,0 может приводить к увеличению токсичности среды для биолюминесцентных бактерий, входящих в состав препарата. Из этого следует, что кислая среда почвы также может вносить вклад в суммарный показатель интегральной токсичности, измеряемый прибором.

Заключение

Таким образом, отработанное масло, внесённое в почву, оказывает негативное влияние, как на физико-химические, так и на биологические характеристики почвы. Трёхлетний мониторинг показывает, что загрязнение почв отработанными НП приводит к незначительному увеличению кислотности почв (при высоких дозах), увеличению концентрации цинка; соединения меди являются весьма подвижными, что может негативно сказываться

на ризосфере. Оценка жизнедеятельности биосенсора (*E. coli*), проведённая в ходе исследований, позволяет сделать вывод о негативном влиянии загрязнения на эти микроорганизмы. Несмотря на повышенное содержание цинка, наибольшую опасность для бактерий представляют именно НП, которые в случае с дозой 30 г/кг почвы с каждым последующим годом наблюдений увеличивают своё токсическое воздействие на тест-объект. Это обусловлено достаточно высоким содержанием в отработанном масле ароматических углеводородов (6,87% от общей массы), которые являются наиболее токсичной фракцией, входящей в состав поллютанта.

Литература

1. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2021 год / Под ред. Г.М. Черногаевой. М.: Росгидромет, 2022. 220 с.
2. Цветкова И.В., Лихоманенко В.А. Особенности утилизации отработанных моторных масел неселективного сбора // Экология и промышленность России. 2014. № 1. С. 27–29.
3. Дегтярева И.А., Мотина Т.Ю., Бабынин Э.В., Ежкова А.М., Давлетшина А.Я. Эколого-токсикологическая оценка процесса биоремедиации нефтезагрязнённой почвы // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 3. С. 196–202.
4. Borah G., Deka H. Crude oil associated heavy metals (HMs) contamination in agricultural land: understanding risk factors and changes in soil biological properties // Chemosphere. 2023. V. 310. Article No. 136890. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136890
5. Pengxue G., Anzhou M., Xiaoxia W., Xianke C., Jun Y., Futang H., Xuliang Z., Maoyong S., Guoqiang Z. Interaction and spatio-taxonomic patterns of the soil microbiome around oil production wells impacted by petroleum hydrocarbons // Environmental Pollution. 2022. V. 307. Article. No. 119531. doi: 10.1016/j.envpol.2022.119531
6. Абазов З.А., Кетенчиев Х.А., Алтуев А.М., Львов В.Д. Оценка влияния нефтяного загрязнения на почвенно-растительный покров на территории участка эксплуатации магистрального нефтепровода «Малгобек-

Тихорецк» // Известия Горского государственного аграрного университета. 2014. Т. 51. № 1. С. 202–209.

7. Заушинцева А.В., Заушинцен А.С., Мальцева А.Т., Свиркова С.В., Тарасова И.В., Барышева О.В. Реакция растительного покрова на загрязнение почвы нефтепродуктами // Вестник Кемеровского государственного университета. 2014. Т. 2. № 1 (57). С. 7–12.

8. Płaza G., Nałecz-Jawecki G., Ulfig K., Brigmon R.L. The application of bioassays as indicators of petroleum-contaminated soil remediation // Chemosphere. 2005. V. 59. No. 2. P. 289–296.

9. Леднев А.В., Скворцова И.А. Влияние нефтяного загрязнения на степень токсичности торфяных почв // Вестник Казанского ГАУ. 2015. № 4 (38). С. 70–75.

10. Олькова А.С., Зимонина Н.М., Лялина Е.И., Бобрецова В.Р. Диагностика локального загрязнения урбаноёмов в районах автозаправочных станций // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 1. С. 56–62.

11. Куликова О.А., Терехова В.А., Мазлова Е.А., Нишкевич Ю.А., Кыдралиева К.А. Экоотоксикологические характеристики нефтезагрязнённых грунтов (шламов) после их реагентной обработки // Теоретическая и прикладная экология. 2019. № 3. С. 120–126.

12. Прусаченко А.В., Проценко А.А., Миронов С.Ю., Гриненко И.А., Клеева Н.А., Галяс А.В. Фитотестирование в оценке токсичности городских почв // Экология урбанизированных территорий. 2010. № 2. С. 105–109.

13. Хазиев А.А., Лаушкин А.В., Постолиит А.В., Васильева Л.С., Борисов Б.С. Экспресс-анализ моторных масел на основе инфракрасной спектроскопии с разложением в ряд Фурье // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. 2017. № 2. С. 116–125.

14. Деркач С.Р., Берестова Г.И., Новиков В.Ю., Колотова Д.С., Бричка К.М., Simonsen G. Химический состав нефти шельфа Печорского моря // Вестник МГТУ. 2017. Т. 20. № 1/1. С. 38–47.

15. Хаустов А.П., Редина М.М. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // Экспозиция Нефть Газ. 2014. № 4 (36). С. 92–96.

16. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Ковач Р.Г., Кошовский Т.С., Хлынина Н.И. Углеводородное состояние почв при разновозрастном нефтяном загрязнении // Почвоведение. 2016. № 5. С. 574–583.

17. Козлов А.В., Бодякшина М.А., Калинин З.С., Ронжин С.С., Захарова А.А. Оценка уровня фоновой аккумуляции приоритетных экотоксикантов в почвенном покрове промышленных территорий и почвенно-техногенной смеси на объекте размещения отходов в Нижегородской области // Успехи современного естествознания. 2021. № 12. С. 132–137.

18. Сазонова О.В., Сучков В.В., Рязанова Т.К., Судакова Т.В., Торопова Н.М., Вистяк Л.Н., Тушикова Д.С. Исследование закономерностей химического загрязнения почвенного покрова в зоне деятельности

нефтехимического предприятия // Здоровье населения и среда обитания – ЗНИСО. 2017. № 6 (291). С. 18–21.

19. Мерзлякова А.А., Околелова А.А., Заикина В.Н., Пасикова А.В. Изменение свойств нефтезагрязнённых почв // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. № 2. С. 173–180.

20. Adesodun J.K., Mbagwu J.S.C. Distribution of heavy metals and hydrocarbon contents in an alfisol contaminated with waste-lubricating oil amended with organic wastes // Bioresource Technology. 2008. V. 99. No. 8. P. 3195–3204. doi: 10.1016/j.biortech.2007.05.048

21. Trifonova T.A., Alkhotova E.Y. Phytomass change in natural phytocenosis as an indicator of technogenic pollution of soils with heavy metals // International Journal of Phytoremediation. 2016. V. 18. No. 12. P. 1209–1220.

22. Khudur L.S., Gleeson D.B., Ryan M.H., Shahsavari E., Haleyr N., Nuggeoda D., Ball A.S. Implications of co-contamination with aged heavy metals and total petroleum hydrocarbons on natural attenuation and ecotoxicity in Australian soils // Environmental Pollution. 2018. V. 243. Part A. P. 94–102.

23. Водяницкий Ю.Н. Формы цинка в загрязнённых почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 3. С. 293–302.

24. Бузмаков С.А., Егорова Д.О., Гатина Е.Л. Доза-эффект нефтезагрязнения почв на биотический компонент экосистем // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2017. Т. 25. № 2. С. 217–229.

References

1. Review of the state and pollution of the environment in the Russian Federation for 2021 / Ed. G.M. Chernogaeva. Moskva: Rosgidromet, 2022. 220 p. (in Russian).

2. Tsvetkova I.V., Likhomanenko V.A. Features of the disposal of used motor oils of non-selective collection // Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2014. No. 1. P. 27–29 (in Russian).

3. Degtyareva I.A., Motina T.Yu., Babynin E.V., Ezhkova A.M., Davletshina A.Ya. Ecological and toxicological assessment of bioremediation of oil-contaminated soil // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 3. P. 196–202 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-196-202

4. Borah G., Deka H. Crude oil associated heavy metals (HMs) contamination in agricultural land: understanding risk factors and changes in soil biological properties // Chemosphere. 2023. V. 310. Article No. 136890. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136890

5. Pengxue G., Anzhou M., Xiaoxia W., Xianke C., Jun Y., Futang H., Xuliang Z., Maoyong S., Guoqiang Z. Interaction and spatio-taxonomic patterns of the soil microbiome around oil production wells impacted by petroleum hydrocarbons // Environmental Pollution. 2022. V. 307. Article No. 119531. doi: 10.1016/j.envpol.2022.119531

6. Abazov Z.A., Ketenchiev Kh.A., Altuev A.M., L'vov V.D. Influence of oil pollution on soil and vegetation cover in the operation territory of the main oil pipeline "Malgobek-Tikhoretsk" // *Izvestiya Gorskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2014. V. 51. No. 1. P. 202–209 (in Russian).
7. Zaushincena A.V., Zaushincen A.S., Mal'ceva A.T., Svirkova S.V., Tarasova I.V., Barysheva O.V. Vegetation degradation due to soil pollution with oil // *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2014. V. 2. No. 1 (57). P. 7–12 (in Russian).
8. Płaza G., Nałęcz-Jawecki G., Ulfig K., Brigmon R.L. The application of bioassays as indicators of petroleum-contaminated soil remediation // *Chemosphere*. 2005. V. 59. No. 2. P. 289–296. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.049
9. Lednev A.V., Skvorcova I.A. Impact of oil pollution on toxicity level of peat soils // *Vestnik Kazanskogo GAU*. 2015. No. 4 (38). P. 70–75 (in Russian). doi: 10.12737/17621
10. Ol'kova A.S., Zimonina N.M., Lyalina E.I., Bobrecova V.R. Diagnostics of local pollution of urbanozem in the areas of petrol stations // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 1. P. 56–62 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-1-056-062
11. Kulikova O.A., Terekhova V.A., Mazlova E.A., Nishkevich Yu.A., Kydraliev K.A. Ecotoxicological characteristics of oil-contaminated soils (sludges) after their reagent treatment // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 3. P. 120–126 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-120-126
12. Prusachenko A.V., Procenko A.A., Mironov S.YU., Grinenko I.A., Kleeva N.A., Galyas A.V. Phytoassay of the urban soils toxicity // *Ekologiya urbanizirovannyh territoriy*. 2010. No. 2. P. 105–109 (in Russian).
13. Haziev A.A., Laushkin A.V., Postolit A.V., Vasil'eva L.S., Borisov B.S. Quick analysis of engine oils based on fast Fourier transformation spectroscopy // *Transport. Transportnye sooruzheniya. Ekologiya*. 2017. No. 2. P. 116–125 (in Russian). doi: 10.15593/24111678/2017.02.10
14. Derkach S.R., Berestova G.I., Novikov V.YU., Kolotova D.S., Brichka K.M., Simonsen G. Chemical composition of Pechora Sea crude oil // *Vestnik MGTU*. 2017. V. 20. No. 1/1. P. 38–47 (in Russian). doi: 10.21443/1560-9278-2017-20-1/1-38-47
15. Haustov A.P., Redina M.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons as geochemical markers of oil pollution of the environment // *Ekspozitsiya Neft' Gaz*. 2014. No. 4 (36). P. 92–96 (in Russian).
16. Gennadiev A.N., Pikovskiy YU.I., Kovach R.G., Koshovskij T.S., Hlynina N.I. Hydrocarbon status of soils under different ages of oil contamination // *Pochvovedenie*. 2016. No. 5. P. 574–583 (in Russian). doi: 10.7868/S0032180X16050051
17. Kozlov A.V., Bodyakshina M.A., Kalinicheva Z.S., Ronzhin S.S., Zakharova A.A. Assessment of background accumulation level priority ecotoxicants in soil cover industrial areas and soil-technogenic mixture at waste disposal facility in the nizhny novgorod region // *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2021. No. 12. P. 132–137 (in Russian).
18. Sazonova O.V., Suchkov V.V., Ryazanova T.K., Sudakova T.V., Toropova N.M., Vistyak L.N., Tupikova D.S. The study of features of soil contamination in the zone of activity of the oil refinery // *Zdorove naseleniya i sreda obitaniya – ZNISO*. 2017. No. 6 (291). P. 18–21 (in Russian).
19. Merzlyakova A.A., Okolelova A.A., Zaikina V.N., Pasikova A.V. Changing the properties of oil-contaminated soils // *Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya*. 2017. V. 7. No. 2. P. 173–180 (in Russian). doi: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-173-180
20. Adesodun J.K., Mbagwu J.S.C. Distribution of heavy metals and hydrocarbon contents in an alfisol contaminated with waste-lubricating oil amended with organic wastes // *Bioresource Technology*. 2008. V. 99. No. 8. P. 3195–3204. doi: 10.1016/j.biortech.2007.05.048
21. Trifonova T.A., Alkhutova E.Y. Phytomass change in natural phytocenosis as an indicator of technogenic pollution of soils with heavy metals // *International Journal of Phytoremediation*. 2016. V. 18. No. 12. P. 1209–1220. doi: 10.1080/15226514.2016.1193469
22. Khudur L.S., Gleeson D.B., Ryan M.H., Shahsavari E., Haleyr N., Nugegoda D., Ball A.S. Implications of co-contamination with aged heavy metals and total petroleum hydrocarbons on natural attenuation and ecotoxicity in Australian soils // *Environmental Pollution*. 2018. V. 243. Part A. P. 94–102. doi: 10.1016/j.envpol.2018.08.040
23. Vodyanickiy Yu.N. Zinc forms in contaminated soils (literature review) // *Pochvovedenie*. 2010. No. 3. P. 293–302 (in Russian).
24. Buzmakov S.A., Egorova D.O., Gatina E.L. The dose-effect of oil pollution of soils on the biotic component of ecosystems // *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*. 2017. V. 25. No. 2. P. 217–229 (in Russian). doi: 10.22363/2313-2310-2017-25-2-217-229