

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 55:504:574

ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ВЛАЖНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ И РОСТ ТРАВЯНИСТОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ*

© 2016 г. А. В. Смагин^{*,***}, И. Ю. Григорьева^{**}, Г. А. Саркисов^{**}

^{*}Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет почвоведения,
ул. Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия. E-mail: smagin@list.ru

^{**}Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, геологический факультет,
ул. Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия. E-mail: ikagrig@inbox.ru, footfint@rambler.ru

^{***}Институт лесоведения РАН,

Советская ул., 27, пос. Успенское Московской обл., 143030 Россия

Поступила в редакцию 08.07.2015 г.

После исправления 03.02.2016 г.

В лабораторных экспериментах исследовано влияние загрязнения модельных полидисперсных грунтов (песок, супесь, легкий и тяжелый суглинок) дизельным топливом в концентрациях 5, 10, 15 г/кг на основные гидрофизические характеристики, установленные методом равновесного центрифугирования. Методом вегетационных миниатюр изучено воздействие нефтепродукта на биомассу тестовой культуры (*Avena sativa*) в связи с прогнозом роста трав на загрязненных грунтах разной дисперсности. Внесение нефтепродукта в грунты с более высокой дисперсностью увеличивало абсолютные значения потенциала влаги и влагоемкость, особенно в состоянии, близком к насыщению. Для песчаного грунта подобное увеличение сопровождалось значительным варьированием влажности, и поэтому не было статистически достоверным. Наибольшее снижение биомассы выявлено для песчаного грунта (до 5 раз от контроля уже при первом уровне загрязнения 5 г/кг), что наряду с токсичностью нефтепродукта вызывается сильным снижением диапазонов доступной и подвижной влаги при загрязнении.

Ключевые слова: дисперсность, грунтовые смеси, нефтяное загрязнение, основная гидрофизическая характеристика, биотестирование.

Развитие промышленности, добыча и транспортировка полезных ископаемых приводят к возрастающему поступлению в экосистемы различных токсикантов. Среди множества загрязнителей необходимо выделить нефть и нефтепродукты, поступление которых в окружающую среду постоянно возрастает и оказывает токсическое действие на все звенья пищевой цепи [9].

Опасность углеводородного загрязнения состоит в нарушении динамического равновесия в сложившихся экосистемах из-за изменения структуры и водоудерживающей способности грунта, его биогеохимических свойств и функций, а также токсического действия на растения и микроорганизмы. Загрязнение нефтепродуктами влияет на

весь комплекс морфологических, физических, физико-химических, биологических свойств грунтов, определяющих их экологические функции [18]. В большинстве случаев загрязнение нефтью и нефтепродуктами рассматривается исключительно с позиций прямого токсичного воздействия на живые организмы, тогда как аспект, связанный с изучением изменения свойств грунтов, освещен незначительно. Авторы работ [1, 3, 6] отмечают, что торможение развития растений и их гибель при углеводородном загрязнении происходят в результате нарушения поступления воды, питательных веществ, а также кислородного голодания.

Разработка экологически эффективного и экономически выгодного метода рекультивации грунтов от загрязнения нефтепродуктами — одна из актуальных задач современного общества, рас-

* Статья выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-04-00284.

Гранулометрический состав модельных смесей

Кол-во вносимых глинистых частиц	Содержание фракций в %								Наименование по классификации В. В. Охотина
	1.0–0.5	0.5–0.25	0.25– 0.1	0.1–0.05	0.05–0.01	0.01– 0.005	0.005– 0.001	<0.001	
0%	4	31	59	0	6	0	0	0	песок
10%	1.92	42.23	29	14.54	6.16	0	0	6.15	супесь легкая
20%	1.02	60.8	8.44	5.93	0	6.25	8.25	9.25	суглинок легкий
60%	0.24	12.21	0.08	21.33	18.9	6.3	15.74	25.2	суглинок тяжелый

смаатриваемая в рамках экологической геологии. Особая актуальность этой проблемы подчеркивается созданием Федеральной целевой программы «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014–2025 гг. Цель данной программы – восстановление нарушенных природных систем, ранее подвергшихся негативному антропогенному и техногенному воздействию в результате прошлой хозяйственной деятельности [10].

Одним из перспективных методов очистки углеводородных загрязнений в промышленно развитых странах в настоящее время считается фиторемедиация – очистка грунтов с помощью растений [5]. Однако эффективность этого метода определяется в первую очередь потенциальной урожайностью (биомассой) выращиваемых растений, преимущественно травянистых культур, корневые системы которых, осваивая загрязненную толщу грунта, улучшают его свойства и оказывают стимулирующее действие на разлагающую нефтепродукты микрофлору. Для успешного применения этого метода необходимо знать критические значения концентраций поллютанта, выше которых для грунтов той или иной дисперсности выращивание растений невозможно или малопродуктивно. Рост искусственных насаждений во многом определяется водным режимом грунтов и почвенных конструкций (для травянистых культур транспирационный коэффициент может превышать 1000 единиц – расход почвенной влаги 1 т на 1 кг фотосинтетической продукции). Поэтому в проектах фиторемедиации чрезвычайно важно оценить доступность влаги при нефтяном загрязнении для грунтов разного класса дисперсности.

Цель настоящей работы – количественная оценка влияния углеводородного загрязнения на влажностные характеристики дисперсных грунтов и рост травянистой культуры для научно-экспериментального обеспечения технологий фиторемедиации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были подготовлены модельные образцы путем смешивания кварцевого песка и каолиновой глины. Предварительно кварцевый песок просеивали через сито с отверстиями 1 мм. Использование модельных смесей позволяет избежать влияния иных (зачастую трудно учитываемых) факторов, присущих природным грунтам. Кроме того, в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22030-2009 [4], аналогичные по составу грунтовые смеси используются в качестве контрольных при оценке фитотоксичности в отношении высших растений. В экспериментальных исследованиях использованы 4 типа модельных смесей, которые соответствовали по гранулометрическому составу: песку, легкой супеси, легкому суглинку и тяжелому суглинку (таблица). Для наименования модельных смесей по гранулометрическому составу использовалась классификация В. В. Охотина [16].

В качестве загрязняющего вещества использовали дизельное топливо. Его выбор определялся, во-первых, отсутствием в топливе легколетучих фракций, что сводит к минимуму возможность изменения концентрации загрязняющего вещества в ходе эксперимента за счет испарения, и, во-вторых, его относительно низкой вязкостью и отсутствием в нем высокомолекулярных фракций, что уменьшает вероятность неравновесных распределений воды и углеводов в поровом пространстве.

Загрязнение исследуемых грунтовых смесей проводилось путем добавления в них дизельного топлива в концентрациях 5, 10, 15 г/кг. Далее грунтовые смеси оставляли в темной комнате при температуре не выше +17°C для испарения легколетучих веществ и наступления кислотного равновесия.

Экспериментальное определение влажностных характеристик проводилось с помощью метода

равновесного центрифугирования [12, 13]. Физическая основа метода заключается в удалении влаги из предварительно насыщенного грунта в перфорированных центрифужных пробирках при разных скоростях вращения. Каждой скорости вращения центрифуги будет соответствовать определенное давление влаги (P), которая удерживается в грунте различными силами: осмотическими, капиллярными, адсорбционными. Модуль этого давления или численно равное ему абсолютное значение капиллярно-сорбционного потенциала влаги (ψ_m) определяются по формуле [12, 13]:

$$P[\text{кПа}] = \psi_m [\text{Дж/кг}] = (0.0055n^2(R_2^2 - R_1^2) \cos \alpha + gh \sin \alpha), \quad (1)$$

где $R_{1,2}$ – расстояния от оси вращения центрифуги до начала образца и свободной поверхности удаляемой жидкости, соответственно, [м]; h – высота образца, [м]; α – угол между горизонталью и центральной осью симметрии образца; $g = 9.8 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения; n – число оборотов центрифуги в минуту.

Количество (массу) удерживаемой воды на каждой стадии центрифугирования определяли, как разницу массы влажного образца и массы абсолютно сухого грунта и центрифужной пробирки. Разделив ее на массу абсолютно сухого грунта, получаем значение влажности ($W, \%$ – массовая доля влаги, выраженная в процентах от массы абсолютно сухого грунта). Поскольку потери самого дизельного топлива при вращении на фоне отделения влаги оказались незначительными (порядка 1 мг из данных отдельного холостого опыта), при расчете влажности ими пренебрегали.

По окончании эксперимента строили графики зависимости давления грунтовой влаги, выраженного в pF -единицах: $pF = 1 + \lg(P)$, от влажности или так называемые основные гидрофизические характеристики (ОГХ) исследуемых грунтов. Были выбраны следующие скорости вращения центрифуги: $n = 200, 500, 1000, 2000, 4000, 6000$ об/мин, которые соответствовали абсолютным величинам давления грунтовой влаги $P = 1.2; 5.9; 22.7; 90.1; 20.3; 359.4; 808.3$ кПа или $pF = 1.1; 1.8; 2.4; 3.0; 3.3; 3.6; 3.9$ по [13].

По кривым ОГХ производилась оценка основных категорий грунтовой влаги (ВЗ – влаги завядания, ММВ – максимальной молекулярной влагоемкости, МКСВ – максимальной капиллярно-сорбционной влагоемкости) методом «секущих» по Воронину [2]. Для каждой кривой ОГХ в координатах (pF - $W, \%$) проводили прямые ли-

нии («секущие»), которые определялись следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} pF_{ВЗ} &= 4.18, \\ pF_{ММВ} &= 2.17 + 0.03W, \\ pF_{МКСВ} &= 2.17 + 0.01W. \end{aligned} \quad (2)$$

Перпендикуляр из точек их пересечения с кривой ОГХ на ось влажности давал искомое значение категории грунтовой влаги (ВЗ, ММВ, МКСВ).

Статистическая обработка данных велась по трем основным показателям: дисперсия, стандартное отклонение и коэффициент вариации. Полученные результаты свидетельствуют о достоверности полученных в ходе эксперимента данных. Так, коэффициент вариации для полученных данных не превышает 10%, что свидетельствует о незначительной вариации значений.

В чистые (контрольные) и загрязненные дизельным топливом грунтовые смеси высаживался овес посевной (*Avena sativa*) – одна из наиболее устойчивых сельскохозяйственных культур, широко применяемая при восстановлении нефтезагрязненных территорий и регламентированная нормативом [4].

Методика проведения вегетационного эксперимента была принята в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22030-2009 «Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений». Выращивание проводилось в течение 14 сут., затем растения срезали на уровне поверхности грунта и определяли значения сырой и сухой биомассы. Данный эксперимент проводили с 3-кратной повторяемостью для каждой модельной смеси и для выбранных концентраций загрязнителя: 5, 10, 15 г/кг. Таким образом, были получены данные по 36 единичным экспериментам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обратимся к анализу данных по водоудерживающей способности модельных грунтов и ее изменению под воздействием загрязнения (рис. 1). Графики на контроле (незагрязненные образцы) демонстрировали последовательное увеличение водоудерживания в ряду от песка к тяжелому суглинку, что отражалось закономерным смещением линий ОГХ слева направо. При этом песок характеризовался минимальными значениями влажностных характеристик (ВЗ = 0.2%, ММВ = 5.5%, МКСВ = 6%), а тяжелый суглинок – максимальными (ВЗ = 10%, ММВ = 19.5%, МКСВ = 23.5%).

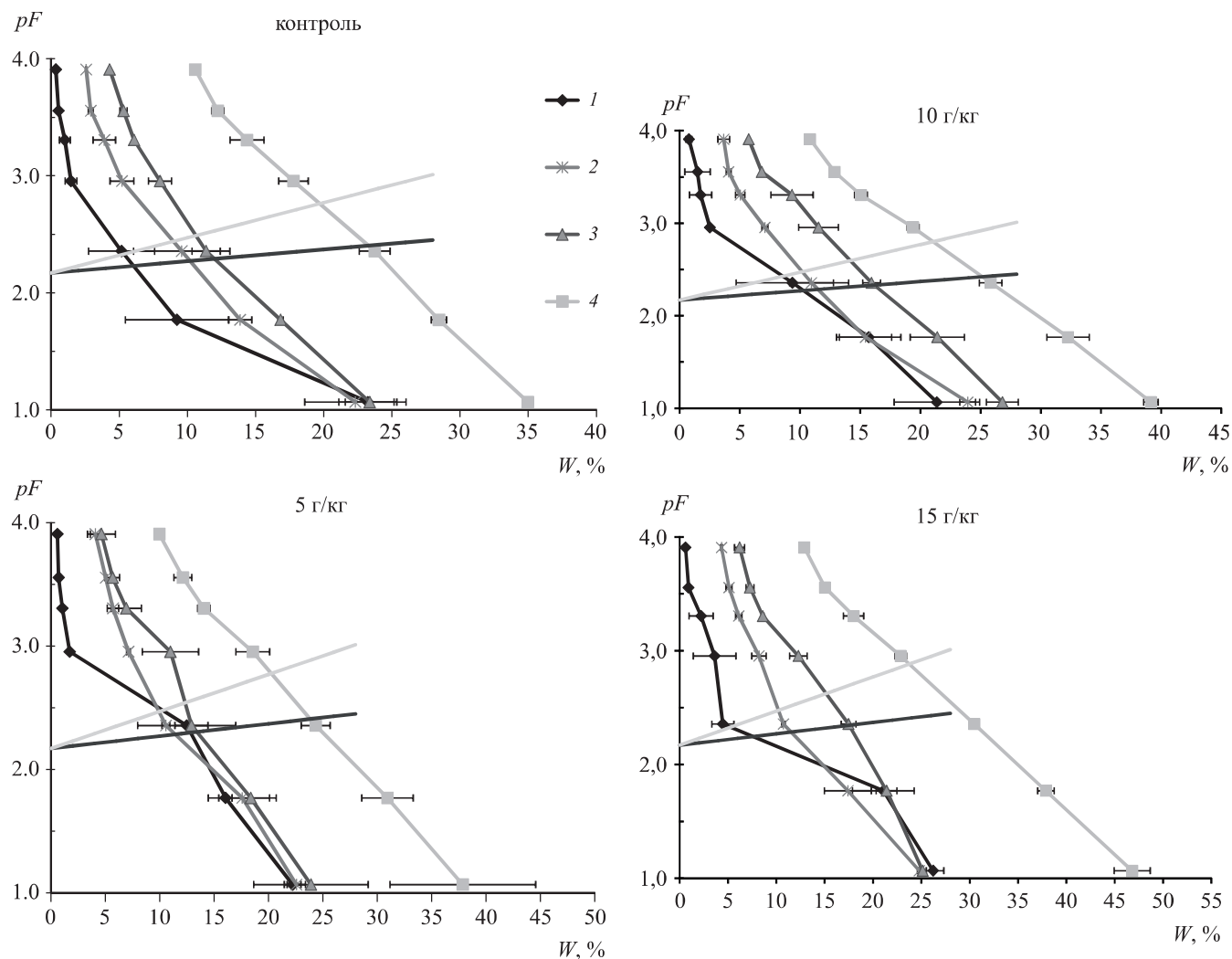


Рис. 1. ОГХ модельных грунтов под воздействием загрязнения нефтепродуктом: 1 – песок, 2 – супесь, 3 – легкий суглинок, 4 – тяжелый суглинок; наклонные линии – «секущие» для МКСВ (нижняя) и ММВ (верхняя) по Воронину [2]; горизонтальные планки – стандартные отклонения.

При загрязнении образцов в исследуемом диапазоне концентраций нефтепродукта 5–15 г/кг также проявилась тенденция к увеличению водоудерживающей способности, что стало несколько неожиданным результатом. Изначально предполагалось, что углеводородное загрязнение будет снижать водоудерживающую способность из-за гидрофобизации поверхности частиц и блокирования капиллярного эффекта [3, 7, 13]. Однако, вопреки ожиданиям, результат оказался обратным. Причем лишь в песчаном образце он мог быть взят под сомнение из-за высокого варьирования данных, а во всех остальных грунтах прирост массовой доли влаги при углеводородном загрязнении был статистически значимым (см. рис. 1).

По-видимому, это связано с относительно небольшим количеством нефтепродукта (5–15 г/кг, или 0.5–1.5%), который в этом случае выступа-

ет в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ). В трехфазных дисперсных системах (несимметричные пленки) при адсорбции на частицах каких-либо поверхностно-активных веществ, меняющих межфазное поверхностное натяжение, возникает наряду с ионно-электростатическим барьером, предохраняющим систему от коагуляции, еще один – структурный или ПАВ-барьер. В работе [11] охарактеризованы теоретические условия возникновения ПАВ-барьера в грунтах: $W_{кр} = C(1-\alpha)^{1/3} / \{(1-\alpha)^{1/3} - 1\}$, и устойчивости пленочной влаги к действию капиллярно-гравитационных сил: $W_{кр} = C(1-\alpha)^{1/4} / [(1-\alpha)^{1/4} - 1]$, где $\alpha = \Delta\sigma_{т/ж} / \Delta\sigma_{с/ж}$, $W_{кр}$ – соответствующие этим условиям критические влажности (массовые доли влаги), C – массовые доли (концентрации) ПАВ в виде адсорбционного слоя, $\Delta\sigma_{т/ж}$, $\Delta\sigma_{с/ж}$ – коэффициенты растекания жидкости по твердой фазе и адсорбционному слою C , соответственно.

Совместное рассмотрение устойчивости пленок и минеральных частиц грунта при наличии обоих (ионно-электростатического и ПАВ) барьеров приводят к выражению:

$$W_{кр} = 0.5 \{ C + 6\lambda\rho_l S \pm [C^2 + 12(\lambda\rho_l S)^2] \}^{0.5},$$

где λ – ширина ионно-электростатического барьера, ρ_l – плотность воды, S – дисперсность (эффективная удельная поверхность) грунта [11]. Из условий видно, что во всех случаях критические влажности пропорциональны концентрации адсорбированного на поверхности дисперсных частиц вещества (C), поэтому удаление такового, например, гумуса почвы, будет способствовать закономерному уменьшению, а внесение (аккумуляция) – повышению $W_{кр}$ и водоудерживания в целом.

Так, в опытах [8] небольших количеств ПАВ-адсорбента ($C = 0.1\%$) было достаточно, чтобы каолин заметно увеличил водоудерживающую способность и стал сильно набухать в воде. Поэтому внесение нефтепродуктов в небольших дозах, равно как и природная аккумуляция гидрофобных гумусовых веществ в черноземах, не снижает, а увеличивает водоудерживание, расширяя диапазон устойчивого состояния тонкодисперсных частиц, которые реализуют свободную поверхностную энергию на взаимодействие с жидкой фазой (набухание). При больших же количествах нефтепродуктов, элиминирующих поверхностную энергию и заполняющих поры, значительная часть твердой фазы становится гидрофобной, не способной к поверхностному и капиллярному поглощению влаги, что приводит к снижению высоты капиллярного поднятия и водоудерживающей способности, как в экспериментах [13, 7].

Заметим, что похожие результаты по увеличению массовой доли влаги при нефтяном загрязнении на примере темно-серой лесной почвы (в среднем на 12%) содержатся в работе [17]. Противоречивые данные были получены в исследованиях [19]: при увеличении адсорбированной влаги (максимальной гигроскопии) в 1.5 раза наблюдалось уменьшение наименьшей влагоемкости. Очевидно, в этих опытах часть нефтепродукта локализовалась в влагопроводящих порах, что и привело в результате их гидрофобизации к снижению наименьшей влагоемкости (НВ) – аналога МКСВ по Воронину [2].

Рассмотрев предположительный механизм выявленного эффекта увеличения водоудерживающей способности при загрязнении нефтепродуктом в исследуемом интервале содержания (5–15 г/кг), обратимся к анализу его возможных последствий для водного питания растительных культур. Априори создается впечатление об оп-

тимизации снабжения влагой растительности в связи с увеличением ее массовой доли в грунтовых смесях. Однако это предположение нуждается в проверке. В первую очередь следует понимать, что массовая доля влаги в грунтах разной дисперсности и плотности сложения не может использоваться для сравнения количеств потенциально потребляемой растениями воды и ее доступности. Например, в торфяных субстратах массовая доля влаги может достигать нескольких сотен процентов, однако это не означает, что они вмещают в десятки и сотни раз больше влаги, чем минеральные грунты. Для объективного анализа необходимо пересчитать содержание влаги из массовых в объемные проценты (содержание относительно объема вмещающего грунта) посредством умножения на отношение плотности сложения грунта к плотности воды (ρ_b/ρ_l). Для вегетационного эксперимента важен запас потребляемой растениями влаги (ЗВ), который легко определить умножением полученной объемной влажности (Θ) на высоту грунтового слоя (h):

$$\Theta = \rho_b W / \rho_l; \quad \text{ЗВ} = \Theta \times h = \rho_b W \times h / \rho_l. \quad (3)$$

Очевидно, что для используемых в эксперименте вегетационных сосудов высотой 10 см объемная влажность в % будет численно равна запасу влаги, выраженному в мм водного слоя. Так, при объемной влажности 10% ($0.1 \text{ см}^3/\text{см}^3$) запас влаги составит $0.1 \text{ см}^3/(\text{см}^3 \times 10 \text{ см}) = 10 \text{ мм}$.

Плотность сложения в эксперименте легко определить как массу абсолютно сухого грунта, отнесенную к занимаемому в центрифужной пробирке объему. Дополнительный способ оценки величины ρ_b в состоянии насыщения грунта влагой (исходное состояние вначале эксперимента) – расчет по влажности насыщения (полной влагоемкости – ПВ%) по формуле $\rho_b = 100\rho_s/(\text{ПВ}\rho_s + 100)$, где ρ_s – плотность твердой фазы исследуемых кварцево-каолиновых смесей (ориентировочно 2.65 г/см^3). В процессе удаления влаги плотность дисперсной системы будет увеличиваться за счет снижения объема при усадке. В качестве предельной (максимальной) величины плотности можно взять значение 1.6 г/см^3 , характерное для наиболее плотной гексагональной упаковки частиц. Таким образом, в эксперименте имеется тренд изменения плотности сложения грунтов от минимальной величины в состоянии полной влагоемкости (насыщения влагой) до максимальной, численно равной 1.6 г/см^3 . Считая в первом приближении этот тренд, линейно связанным с числом оборотов центрифуги, легко рассчитать соответствующие значения плотности сложения для каждой стадии центрифугирования и для критических влажностей (влажностных характеристик) с уче-

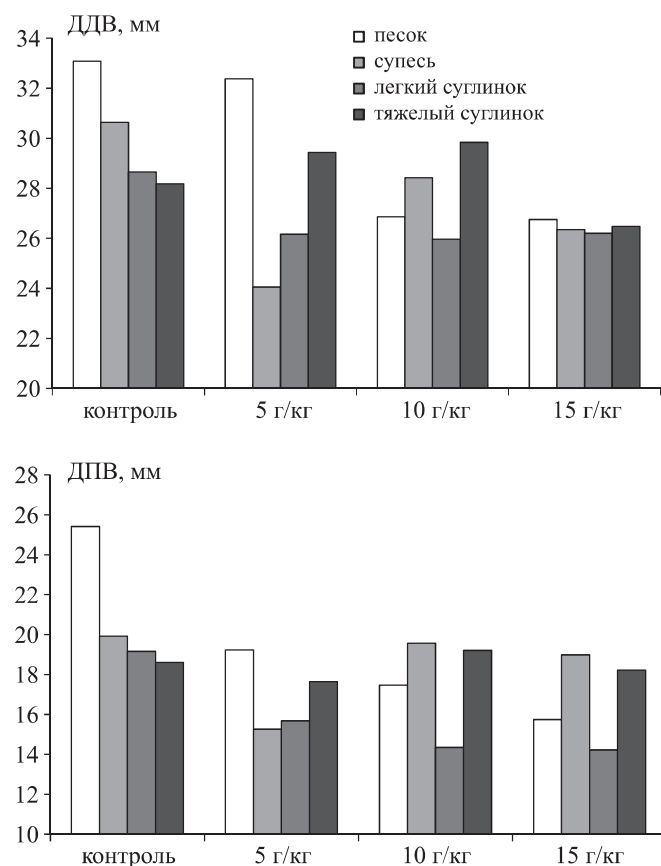


Рис. 2. Влияние загрязнения на диапазоны доступной (ДДВ) и подвижной (ДПВ) влаги в модельных грунтах разной дисперсности.

том значений их капиллярно-гравитационных потенциалов (давлений) и формулы (1).

Так, для тяжелого суглинка при загрязнении 15 г/кг плотность в состоянии насыщения составила 0.95 г/см^3 . Пусть предельная плотность при максимальной скорости вращения 6000 об/мин равна 1.6 г/см^3 . Коэффициент пропорциональности прироста плотности с увеличением числа оборотов составил: $a = (1.6 - 0.95)/6000 = 0.0001083 \text{ г/(см}^3\text{об/мин)}$. Величина ММВ была равной 24%, а ее pF , в соответствии с (2), $2.17 + 0.03 \times 24 = 2.89$. Значит, абсолютное значение давления влаги $P = 10^{(pF-1)} = 77.6 \text{ кПа}$. Согласно (1), это значение соответствовало скорости вращения 1856 об/мин. Отсюда плотность при ММВ будет равняться $0.95 + 0.0001083 \times 1856 = 1.15 \text{ г/см}^3$. Объемная влажность в состоянии ММВ составит $24 \times 1.15/1 = 27.6\%$, а соответствующий запас влаги в вегетационном сосуде при такой влажности – 27.6 мм.

Оценив таким способом плотности грунтовых смесей в зависимости от уровня увлажнения

и запасы влаги, легко рассчитать диапазоны доступной для растений влаги (ДДВ) и подвижной влаги (ДПВ) в условиях эксперимента. Согласно используемой гостированной методике вегетационного эксперимента, полив осуществляется по условию 0.8ПВ. Значит, максимальное количество влаги в сосуде в объемных единицах составит $0.8\text{ПВ} \times \rho_b/\rho_r$, и оно же будет соответствовать количеству в мм водного слоя. Для приведенного выше примера сильно загрязненного тяжелого суглинка с ПВ = 60.2% и плотностью в состоянии насыщения 0.95 г/см^3 оно будет $0.8 \times 60.2 \times 0.95/1 = 45.8\%$, или 45.8 мм. Найдем диапазон доступной влаги как разность между этой величиной и «мертвым» запасом влаги при ВЗ. Если ВЗ для данного случая равна, согласно кривой ОГХ (экстраполяция до пересечения с линией $pF=4.18$) $W=12\%$, то при максимальной плотности 1.6 г/см^3 это составит 19.4 мм. Тогда ДДВ = $45.8 - 19.4 = 26.4 \text{ мм}$. Величину диапазона подвижной влаги оценим по разности между максимальным количеством воды в почве и запасом при ММВ: ДПВ = $45.8 - 27.6 = 18.2 \text{ мм}$.

Полученные таким образом оценки ДДВ и ДПВ приведены на рис. 2 – наиболее рельефные данные с максимальной динамикой рассматриваемых величин по мере загрязнения грунтовых смесей – песка, супеси и легкого суглинка. Для тяжелого суглинка картина была практически неизменной и, независимо от уровня загрязнения, ДДВ составлял 26–29 мм, а ДПВ – 18–19 мм, поскольку увеличение максимального количества влаги (ПВ) компенсировалось приростом ВЗ и ММВ. Для песка и легкого суглинка, напротив, как видно из рис. 2, загрязнение вызывало довольно сильное сокращение как количества потенциально доступной влаги (до 3–9 мм), так и подвижной (до 5–10 мм), способной к капиллярному перемещению к корням под действием их сосущей силы. Супесчаный образец занимал промежуточное положение с достаточно резким (до 5–7 мм) сокращением ДДВ и ДПВ на начальных стадиях загрязнения с последующим выравниванием и даже некоторым приростом этих величин.

В соответствии с полученными результатами по оценке ДДВ и ДПВ находились данные вегетационного опыта (рис. 3). Графики зависимости построены по средним значениям 3-х параллельных измерений, стандартное отклонение не более 9 г/м^2 для сырой фитомассы и 3 г/м^2 для сухой фитомассы растений. Как видно, именно на грубодисперсном субстрате (песке) происходит резкое снижение урожайности (сухой и сырой фитомассы) уже при первом уровне загрязнения в 5 г/кг. Наряду с токсическим воздействием нефтепро-

дукта, которое также должно быть максимальным в песке из-за отсутствия или малой выраженности инактивации и иммобилизации поллютанта посредством адсорбции, здесь, очевидно, срабатывает механизм понижения доступной и мобильной влаги. Транспирационный коэффициент для травянистых культур типа *Avena sativa* в 800–1000 единиц в пересчете на наблюдаемый на контроле прирост сухой биомассы до 4–5 г/(м²сут.) означает потенциальное потребление в 4–5 л/(м²сут.) или 4–5 мм/сут. К этой величине надо добавить физическое испарение из вегетационного сосуда порядка 3–5 мм/сут. Следовательно, суммарное потенциальное водопотребление в опыте достигало 7–10 мм/сут.

В чистом песке на контроле при ДДВ = 33.1 мм и ДПВ = 25.4 мм при таком расходе, очевидно, влаги хватит на 3–4 сут., после чего растения начнут увядать. При загрязнении (ДДВ = 26–27 мм ДПВ = 15–19 мм) этот срок сокращается до 1.5–2 сут. Причем более объективный показатель доступной влаги – ДПВ, поскольку для ювенильных растений с неразвитой корневой системой лимитирующий фактор – не столько запас доступной влаги, сколько ее подвижность, т.е. возможность капиллярного подтока к сосущей поверхности корневых волосков.

На более дисперсных образцах (супесь, легкий суглинок) выживаемость при загрязнении увеличивается по сравнению с песком, несмотря на меньшие общие запасы доступной и подвижной влаги. По всей видимости, наряду с большей адсорбцией (инактивацией) поллютанта и наличием питательных элементов в них срабатывает второй механизм, а именно кинетика влагопотребления. Как известно, в песках скорость движения влаги (подтока к корням) резко падает с уменьшением влажности, тогда как в более дисперсных средах влагопроводящие пути сохраняются и при достаточно сильном иссушении [14]. Поэтому даже при меньших значениях ДДВ и ДПВ в более дисперсных грунтах водоснабжение растений может быть лучше, чем в песках. В целом же приведенный простой балансовый расчет потребности растений во влаге в сопоставлении с динамикой ДДВ и ДПВ под действием нефтяного загрязнителя указывает на возможность ингибирования роста травянистых культур за счет недостатка влаги для корневого потребления, что особенно актуально для грунтов легкого гранулометрического состава.

Для модельной смеси «тяжелый суглинок» контрольный образец не соответствовал критериям применимости, указанным в ГОСТ Р ИСО 22030-2009. Так, энергия прорастания растений на контрольных образцах значительно меньше

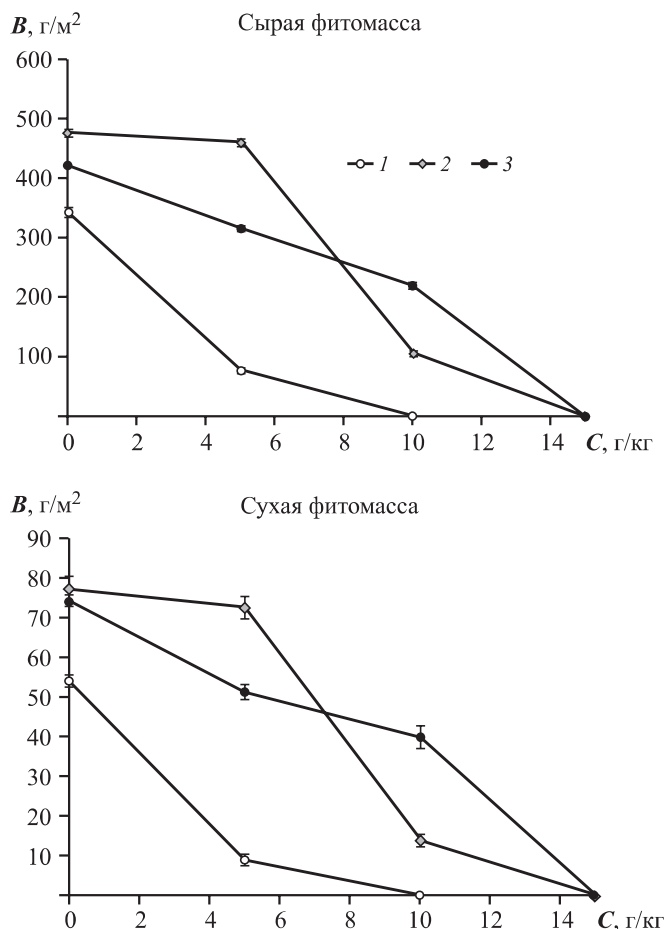


Рис. 3. Зависимость фитомассы (B) овса посевного (*Avena sativa*) от концентрации дизельного топлива (C): 1 – песок, 2 – супесь, 3 – легкий суглинок.

75%, что не позволяет проводить эксперимент с использованием данной модельной смеси. По всей видимости, наряду с максимальной энергией водоудерживания и малыми ДДВ и ДПВ в тяжелых суглинках возникает эффект недостатка воздуха. При удалении влаги в таких образцах не происходят дренирование капилляров и вход воздуха, а осуществляется лишь усадка с формированием трещин и сохранением основной грунтовой массы в состоянии, близком к насыщению, о чем косвенно свидетельствует прямолинейность ОГХ в координатах ($pF-W$) или доминирование ионно-электростатического механизма водоудерживания [15]. Для контрольных образцов более легкого гранулометрического состава все условия, предписанные ГОСТ Р ИСО 22030-2009, были выполнены, что позволило успешно провести вегетационный опыт.

Эффективность фиторемедиации напрямую зависит от биомассы растений, проросших на загрязненном грунте: чем больше биомасса, тем больше эффективность фиторемедиации. Анали-

зируя графики зависимости сырой и сухой биомассы от концентрации загрязнителя (см. рис. 3), можно видеть, что при увеличении в грунте концентрации жидких углеводородов ингибирующее воздействие загрязнителя увеличивается. При концентрации 15 г/кг во всех исследуемых смесях растительность существовать не может, и это значение является критическим для культуры овес посевной (*Avena sativa*) для всех модельных смесей. При увеличении дисперсности ингибирующее воздействие жидких углеводородов уменьшается, так, критические значения концентрации жидких углеводородов в песке в отношении культуры овес посевной – 10 г/кг, тогда как для легкого суглинка это значение 15 г/кг.

Следует отметить, что дизельное топливо оказывает на растения большее ингибирующее воздействие, чем нефть. Об этом свидетельствуют данные, полученные в ходе эксперимента [5], даже при концентрации нефти в песке 30 г/кг наблюдался рост растений, что в 3 раза выше критических значений для песка, загрязненного дизельным топливом.

Исходя из полученных данных, можно заключить, что влияние углеводородного загрязнения (на примере дизельного топлива) на рост травянистых растений, потенциально применимых для фиторемедиации, носит комплексный характер. Считается, что жидкие низкомолекулярные углеводороды проникают в клетки организмов через мембраны, растворяют липиды клеток и вызывают расслоение цитоплазматической мембраны, проникают в растения, нарушая строение клеточных мембран, регулирующих процессы обмена веществ. Однако наряду с прямым токсическим воздействием весьма вероятен косвенный механизм ингибирования роста и развития растений через сокращение диапазонов доступной и подвижной влаги в загрязненных углеводородами грунтах, что особенно актуально для грубодисперсных пористых сред. Поэтому уже при небольшом уровне загрязнения, менее 1% от массы грунта, травосмеси не смогут нормально развиваться без постоянных поливов с периодичностью раз в 1–2 сут., что практически неосуществимо в производственных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные экспериментальные исследования на примере дизельного топлива позволяют заключить, что жидкие углеводороды в концентрациях ~1% от массы грунтов повышают их водоудерживающую способность и снижают диапазоны подвижной и доступной растениям влаги.

2. Предположено, что повышение водоудерживания при адсорбции жидких углеводородов обеспечивается формированием дополнительного ПАВ-барьера, способствующего стабилизации тонкодисперсных частиц от коагуляции и связыванию влаги за счет свободной поверхностной энергии.

3. Снижение доступности и подвижности влаги при углеводородном загрязнении наряду с его токсическим воздействием, по-видимому, являются важным физическим механизмом ингибирования роста и развития растительности в особенности для грубодисперсных грунтов.

4. Показано, что жидкие углеводороды (на примере дизельного топлива) в грунтовых смесях оказывают сильное ингибирующее воздействие на растение овес посевной (*Avena sativa*): при концентрации 15 г/кг наблюдается полное подавление роста растений.

5. Гранулометрический состав грунтов существенно влияет на критические значения концентрации жидких углеводородов: при увеличении дисперсности от песка к легкому суглинку ингибирующее воздействие токсиканта уменьшается, что подтверждается данными по сырой и сухой биомассе растений. У песка при концентрации 10 г/кг наблюдается полное подавление роста растений, тогда как у супеси и суглинка это значение составляет 15 г/кг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амосова Я. М., Трофимов С. Я., Суханова Н. И. Нефтезагрязнения почвы // Агрохимический вестник. 1999. № 5. С. 37–38.
2. Воронин А. Д. Энергетическая концепция физического состояния почв // Почвоведение. 1990. № 5. С. 7–19.
3. Гилязов М. Ю. Опыт рекультивации земель, загрязненных нефтепромысловыми сточными водами // Повышение эффективности элементов зональных систем земледелия в ТАССР: Тез. докл. конф. Казань: КХТИ, РИО, 1989. С. 85–88.
4. ГОСТ Р ИСО 22030-2009 «Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений». М.: Стандартинформ, 2010. 15 с.
5. Григорьева И. Ю., Шестакова А. Н. Фитотоксичность нефтезагрязненных грунтов // Инженерная геология. 2009. № 3. С. 30–33.
6. Зильберман М. В., Порошина Е. А., Зырянова Е. В. Биотестирование почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Пермь: ФГУ УралНИИ «Экология», 2005. 110 с.
7. Ежелев З. С. Свойства и режимы рекультивированных после разливов нефти почв Усинского района

- республики Коми // Автореф. дис. ...канд. биол. наук. М.: Изд-во МГУ, 2015. 28 с.
8. Кин Б. А. Физические свойства почвы. Л. – М.: ГТТИ, 1933. 264 с.
 9. Кураков А. В., Ильинский В. В., Котелевцев С. В., Садчиков А. П. Биоиндикация и реабилитация экосистем при нефтяных загрязнениях. М.: Графикон, 2006. 336 с.
 10. Разработка проекта ФЦП по ликвидации прошлого экологического ущерба [Электронный ресурс] URL: <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1541> (дата обращения: 07.03.2015).
 11. Смагин А. В. Теория и методы оценки физического состояния почв // Почвоведение. 2003. № 3. С. 328–341.
 12. Смагин А. В., Садовникова Н. Б. Влияние сильно-набухающих полимерных гидрогелей на физическое состояние почв легкого гранулометрического состава. М.: МАКС Пресс, 2009. 209 с.
 13. Смагин А. В. Колоночно-центрифужный метод определения основной гидрофизической характеристики почв и дисперсных грунтов // Почвоведение. 2012. № 4. С. 470–477.
 14. Судницын И. И. Экологическая гидрофизика почв. М.: Изд-во МГУ, 1995. 80 с.
 15. Судницын И. И., Смагин А. В., Шваров А. П. Учение Максвелла – Больцмана – Гельмгольца – Гуи о двойном электрическом слое дисперсных систем и его использовании в почвоведении (к 100-летию публикации работы Гуи) // Почвоведение. 2012. № 4. С. 507–512.
 16. Трофимов В. Т., Королев В. А., Вознесенский Е. А., Голодковская Г. А., Васильчук Ю. К., Зиангиров Р. С. Грунтоведение. М.: Изд-во МГУ, 2005. 1024 с.
 17. Хазиев Ф. Х., Фатхиев Ф. Ф. Изменение биохимических процессов в почвах при нефтяном загрязнении и активация разложения нефти // Агрохимия. 1981. № 10. С. 102–111.
 18. Шамраев А. В., Шорина Т. С. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды // Вестн. ОГУ. 2009. № 6(100). С. 642–645.
 19. Шипилин Н. Н., Жанин Д. А. Влияние нефтяного загрязнения на водно-физические, водно-воздушные и кислотно-основные свойства почв // Вестн. Новосибирского гос. аграр. ун-та. 2006. С. 2–4.
 3. Gilyazov, M. Yu. [The experience in reclamation of land contaminated with oilfield wastewater]. *Povyshenie effektivnosti elementov zonal'nykh sistem zemledeliya v TASSR* [Improving efficiency of zonal agricultural system elements in TASSR]. Kazan, KKhTI, RIO, 1989, pp. 85–88 (in Russian).
 4. GOST R ISO 22030-2009 «Kachestvo pochvy. Biologicheskie metody. Khronicheskaya fitotoksichnost' v otnoshenii vysshikh rastenii» [State Standard ISO 22030:2005 Soil quality. Biological methods. Chronic toxicity in respect to higher plants], Moscow, Standartinform, 2010, 15 p. (in Russian).
 5. Grigorieva, I. Yu., Shestakova A. N. *Fitotoksichnost' neftezagryaznennykh gruntov* [Phytotoxicity of contaminated soils]. *Inzhenernaya geologiya*, 2009, no. 3, pp. 30–33 (in Russian).
 6. Zil'berman, M.V., Poroshina, E.A., Zyryanova, E. V. *Biotestirovanie pochv zagryaznennykh nef'tyu i nefteproduktami* [The bioassay of soils contaminated with oil and oil products]. Perm, FGU UralNII «Ekologiya», 2005, 110 p. (in Russian).
 7. Ezhelev, Z. S. *Svoistva i rezhimy rekul'tivirovannykh posle razlivov nef'ti pochv Usinskogo raiona respubliky Komi. Avtoreferat kand. diss.* [Properties and modes of reclaimed after the oil spill soil Usinsk district of Komi Republic. Extended abstract of Cand. Sci. Dissertation]. Moscow, MGU, Publ., 2015, 28 p. (in Russian).
 8. Kin, B. A. *Fizicheskie svoistva pochvy* [Physical properties of soils]. Leningrad – Moscow, GTTI, 1933, 264 p. (in Russian).
 9. Kurakov, A.V., Il'inskii, V.V., Kotelevtsev, S.V., Sadchikov, A. P. *Bioindikatsiya i reabilitatsiya ekosistem pri nef'tyanykh zagryazneniyakh* [Bioindication and rehabilitation of ecosystems upon oil pollution], Moscow, Izd. «Grafikon», 2006. 336 p. (in Russian).
 10. *Razrabotka proekta FTsP po likvidatsii proshlogo ekologicheskogo ushcherba* [Development of the project on Federal Target Program on environmental damage elimination]. Available at: <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1541>. (accessed 07.03.2015).
 11. Smagin, A. V. Theory and Methods of Evaluating the Physical Status of Soils. *Eurasian Soil Sci.*, 2003, vol. 36, no. 3, p. 301–312.
 12. Smagin, A.V., Sadovnikova, N. B. *Vliyanie sil'nonabukhayushchikh polimernykh gidrogelei na fizicheskoe sostoyanie pochv legkogo granulometricheskogo sostava* [Influence of strongly swelling polymer hydrogels on the physical state of light-textured soils]. Moscow, MAKS Press, 2009, 209 p. (in Russian).
 13. Smagin, A. V. Column-Centrifugation Method for Determining Water Retention Curves of Soils and Disperse Sediments. *Eurasian Soil Science*, 2012, vol. 45, no. 4, pp. 416–422. DOI: 10.1134/S1064229312040126.
 14. Sudnitsyn, I. I. *Ekologicheskaya gidrofizika pochv* [The ecological hydrophysics of soils]. Moscow, MGU, 1995. 80 p. (in Russian).
 15. Sudnitsyn, I.I., Smagin, A.V., Shvarov, A. P. The theory of Maxwell–Boltzmann–Helmholtz–Gouy about the double electric layer in disperse systems and its application to soil science (on the 100th anniversary

REFERENCES

1. Amosova, Ya. M., Trofimov, S. Ya., Sukhanova, N. I. *Neftezagryazneniya pochvy* [The contaminated soils]. *Agrokhimicheskii vestnik*, 1999, no. 5, pp. 37–38 (in Russian).
2. Voronin, A. D. *Energeticheskaya kontseptsiya fizicheskogo sostoyaniya pochv* [Energy concept of the physical condition of soils]. *Pochvovedenie*, 1990, no. 5, pp. 7–19 (in Russian).

- of the paper published by Gouy). *Eurasian Soil Science*, 2012, vol. 45, no. 4, pp. 452–457. DOI: 10.1134/S106422931204014X.
16. Trofimov, V.T., Korolev, V.A., Voznesenskii, E.A., Golodkovskaya, G.A., Vasil'chuk, Yu.K., Ziangirov, R. S. *Gruntovedenie* [Soil and rock engineering], Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 2005, 1024 p. (in Russian).
 17. Khaziev, F. Kh., Fatkhiev F. F. *Izmenenie biokhimicheskikh protsessov v pochvakh pri neftyanom zagryaznenii i aktivatsiya razlozheniya nefti* [Transformation of biochemical processes in soils upon oil contamination and oil-decomposition intensification]. *Agrokimiya*, 1981, no. 10, pp. 102–111 (in Russian).
 18. Shamraev, A.V., Shorina, T. S. *Vliyanie nefti i nefteproduktov na razlichnye komponenty okruzhayushchei sredy* [Influence of oil and oil products on various components of the environment]. *Vestnik OSU*, no. 6(100), 2009, pp. 642–645 (in Russian).
 19. Shipilin, N.N., Zhanin, D. A. *Vliyanie neftyanogo zagryazneniya na vodno-fizicheskie, vodno-vozdushnye i kislotno-osnovnye svoystva pochv* [Influence of oil pollution on the aqua-physical, aqua-aerial and acid-base properties of soils]. *Vestnik Novosibirskogo gos. agrar. un-ta*, 2006, pp. 2–4 (in Russian).

IMPACT OF HYDROCARBON POLLUTION ON MOISTURE CHARACTERISTICS OF FINE-GRAINED SOILS AND ON THE GRASS GROWTH

A.V. Smagin^{1,3}, I. Yu. Grigor'eva², G.A. Sarkisov²

¹*Faculty of Soil Science, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia.
E-mail: smagin@list.ru*

²*Geological Faculty, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia.
E-mail: ikagrig@inbox.ru, footfint@rambler.ru*

³*Institute of Forest Science, Russian Academy of Sciences (ILAN), ul. Sovetskaya 21,
Uspenskoe, Moscow region, 143030 Russia*

The impact of pollution in polydisperse soil models (sand, sandy loam, light and clay loam) contaminated by diesel fuel in concentrations of 5, 10, 15 g/kg on the main hydro-physical properties obtained by equilibrium centrifugation was investigated in laboratory. The constantly rising ingress of liquid hydrocarbons to the environment, which disturbs the dynamic equilibrium in ecosystems determines the acuteness of this study. The obtained dependences between the soil-water potential and the moisture content in soils permit us to assess the dynamics in water-retention capacity and humidity (calculated for the studied soils by the Voronin “secant” method) in dependence of the pollutant concentration. The impact of oil product on the tested culture (*Avena sativa*) biomass was studied using the vegetation in vessels method in order to predict the herb growth in the polluted soils of different grain size. The data obtained allow us to substantiate the efficiency of phytoremediation from the scientific-experiment viewpoint, as the latter is controlled by the potential productivity (biomass) of cultivated plants. The growth of planted vegetation is largely determined by the water regime in soils and soil structures. Therefore, in phytoremediation projects, it appears very important to evaluate the moisture availability for soils of different grain-size upon oil contamination.

The graphs plotted for the unpolluted samples (control) demonstrated a consistent increase in water retention in the row from sand to clay loam, which was pronounced in the regular shifting of OGH lines from left to right. Sand showed the minimal values of moisture parameters, whereas heavy loam manifested the maximal values. A trend to increasing the water-retention capacity was pronounced upon the contamination of samples in the examined range of oil concentrations (5–15 g/kg).

The plant-available moisture range is found to be lower in the contaminated samples. The inhibiting effect of pollutant rises with the growing concentration of liquid hydrocarbons in soil. Vegetation cannot grow upon the pollutant concentration of 15 g/kg in all investigated mixtures, this value being critical for oat (*Avena sativa*) in all model mixtures.

The data obtained attest to the complex impact of hydrocarbon pollution (for example, diesel fuel) on the growth of grass applicable in phytoremediation. The low-molecular liquid hydrocarbons are considered to penetrate the organic cells through membranes, dissolving lipids and causing bundling of cell cytoplasmic membrane. They also penetrate into plants to disturb the fabrics of cell membranes that regulate metabolism. However, in addition to the direct toxic effect, the indirect mechanism of inhibiting plant growth may be pronounced through narrowing the ranges of available and a mobile moisture in hydrocarbon-contaminated soils, which is particularly important for coarse-grained porous media.

Keywords: soil grain size, soil mixtures, oil pollution, the main hydro-physical properties, bioassay.