

## ЕКОЛОГІЯ ПЕДОСФЕРИ

УДК 504.53:665.6+581.6

DOI: 10.31471/2415-3184-2018-2(18)-7-14

*О. І. Романюк, Л. З. Шевчик, Т. В. Жак**Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л. М. Литвиненка НАН України*

### ЗМІНА КІЛЬКОСТІ НАФТИ ТА ДИНАМІКА ФІТОТОКСИЧНОСТІ ҐРУНТУ ПРИ НАФТОВОМУ ЗАБРУДНЕННІ

Стаття присвячена вирішенню питання встановлення закономірностей зміни кількості нафти та динаміки фітотоксичності ґрунту при нафтовому забрудненні. У роботі викладено послідовність вивчення зміни кількості забруднювача (нафти) у ґрунті, що здійснювались у модельних, лабораторних і мікропольових дослідах. У дослідженнях було задіяно два типи ґрунтів: чорнозем і дерново-підзолистий. Експерименти проводили щонайменше у трьох біологічних та трьох аналітичних повторах. Статистичну обробку результатів проводили, використовуючи пакет програм Microsoft Office Excel.

Дослідження випаровування нафти з ґрунту при її початковій концентрації у ньому 10% і початковій вологості ґрунту 20% показало, що інтенсивне випаровування рідкої суміші (нафта+вода) відбувається протягом перших 12 діб і інтенсивність випаровування з чорнозему є вищою ніж для дерново-підзолистого ґрунту.

З використанням рослинних тест об'єктів *L. usitatissimum*, *H. annuus*, *F. vulgare* визначено фітотоксичність нафтозабруднених дерново-підзолистого та чорноземного ґрунтів, за різної вологості, в процесі природного вивітрювання нафти. Відчутне зменшення фітотоксичності, більш ніж в 2 рази в порівнянні з початковою, триває до 45 доби. Після 45 доби подальшого зниження фітотоксичності не спостерігається, а навіть її незначне зростання, очевидно, через утворення більш токсичних похідних нафти в процесі природного окислення.

Доведено, що в природних умовах у перші дні відбувається інтенсивне випаровування летких компонентів нафти, яке триває в середньому 45 діб. При цьому з ґрунту вивітрюється від 25% до 50% нафти в залежності від типу ґрунту, а токсичність зменшується приблизно у 2 рази. Нафтове забруднення розповсюджується по профілю ґрунту і через 6 місяців, при початковому забрудненні 10%, фіксується на глибині 30-40 см. Найменш забрудненим є шар ґрунту на глибині 10-20 см. Тому реабілітацію ґрунтів методами фіторемедіації доцільно проводити після 45 доби від забруднення, а рослини висаджувати на глибину 10-20 см.

**Ключові слова:** нафтозабруднені ґрунти, випаровування нафти, фітотоксичність, фіторемедіація.

**Постановка проблеми. Аналіз досліджень і публікацій.** Стратегія національної екологічної політики та сталого розвитку України передбачають пріоритетність вимог екобезпеки не тільки з додержання екологічних стандартів та нормативів щодо охорони навколишнього природного середовища, а й розроблення раціональних шляхів усунення небезпечних впливів, спричинених підприємствами паливно-енергетичного комплексу, наслідками надзвичайних ситуацій, воєнних дій.

Значною екологічною проблемою сьогодення є техногенне забруднення ґрунтів, яке негативно впливає на довкілля та здоров'я населення. Особливо складним і небезпечним є забруднення стійкими токсичними речовинами, серед яких можна виділити нафту та її похідні. Ці поллютанти спричиняють довготривале порушення структури, аерації, водного обміну у ґрунтах, що призводить до непридатності їх використання у промисловості та сільському господарстві.

Вирішення завдань очищення ґрунтів від забруднень нафтопродуктами є надзвичайно актуальним для України, оскільки техногенне навантаження негативно впливає не тільки на

забруднені території, які безпосередньо контактують з паливо-мастильними та іншими вуглеводневими продуктами, а й на прилеглих населених пунктах, водойми, підземні води тощо.

Для розробки ефективних технологій відновлення довкілля від нафтового забруднення необхідне попереднє вивчення динаміки концентрації забруднювача, оскільки це дозволить розробити не лише ефективну технологію, але й науково обгрунтований, економічно вигідний план заходів.

Забруднення ґрунтів нафтою, зазвичай, відбувається у верхніх горизонтах. При потраплянні у ґрунт сирової нафти у його товщі відбувається вертикальне і латеральне (горизонтальне) розділення забруднювача. Нафта і нафтопродукти, як багатоконпонентні суміші, при внутрішньоґрунтовій міграції піддаються диференціації: високомолекулярні компоненти сорбуються у верхньому, гумусовому горизонті, а низькомолекулярні надходять в нижні шари через більш високу їх розчинність у воді. Таким чином, концентрація смолистих речовин у верхніх горизонтах ґрунту в кілька разів більше, ніж у нижніх генетичних горизонтах. Встановлено [10], що в лабораторних умовах основними процесами, які визначають міграцію вуглеводнів, є сорбція і водопроникність ґрунту. Доведено [8], що швидкість фільтрації нафти в ґрунтах суттєво залежить від зволоженості: в сухих ґрунтах фільтрація відбувається набагато повільніше, ніж у зволених. Досліджено, що добра проникність дренажних піщаних і супіщаних ґрунтів зумовлює глибоке проникнення забруднювача в ґрунт і материнські породи. Починаючи з доз забруднення 50 л/м<sup>2</sup>, сліди нафти виявляються на глибині 100 і більше см, за доз 10-20 л/м<sup>2</sup> глибини проникнення нафти в ґрунт становлять 10-30 см. Коли доза складає 1,5 л/м<sup>2</sup> і менше, забруднювач зазвичай перехоплюють торф'янистий горизонт і лісова підстилка [5]. Значна кількість наукових праць [1, 2, 4, 5, 7-10] присвячена проблемам формування просторової структури ореолів нафтохімічного забруднення ґрунтового покриву, вивченню процесів розповсюдження нафтопродуктів у ґрунтових екосистемах, міграції на різні глибини, потрапляння у підземні води з метою контролю екологічної ситуації.

З огляду на ефективне застосування біологічних методів ремедіації нафтозабруднених ґрунтів важливим є вивчення можливостей використання природного самоочищення ґрунтів, зміни кількості забруднювача та динаміки фітотоксичності поверхневого шару ґрунту по профілю на глибини характерні для зростання кореневої системи рослин. Однак, робіт присвячених вивченню цих питань практично немає.

**Мета статті.** Метою роботи є встановлення закономірностей зміни кількості нафти та динаміки фітотоксичності ґрунту при нафтовому забрудненні.

**Матеріали і методика досліджень.** Вивчення зміни кількості забруднювача (нафти) у ґрунті здійснювались у модельних (М), лабораторних (Л) і мікропольових (МП) дослідах (Д). Мікропольові досліди проводились на території саду Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України. У дослідженнях було задіяно два типи ґрунтів: чорнозем і дерново-підзолистий.

#### МЛД №1

Дослідження динаміки випаровування нафтопродуктів проводили для двох типів ґрунтів: дерново-підзолистого і чорнозему; різної ступені вологості: а) повітряно-сухий, б) з вмістом води 20%, які забруднювали нафтою у кількості 5, 10, 15% у перерахунку на сухий ґрунт. Нафтозабруднені ґрунти залишали на 90 діб в лабораторних умовах за середньої температури 18°C для природного вивітрювання нафтопродуктів. Періодично визначали фітотоксичність з допомогою рослинних тест-об'єктів: *Linum usitatissimum* L., *Helianthus annuus* L., *Fagopyrum vulgare* St. [6] та вміст нафти гравіметричним методом [3].

#### ММПД №2

Для дослідження вертикального проникнення нафтового забруднення у ґрунт був проведений модельний МП дослід. У порожнисту посудину циліндричної форми (самовиготовлену трубу) діаметром 17 см, висотою 50 см, зі встановленою лінійкою по всій довжині засипали дерново-підзолистий ґрунт так, що від 10 до 50 см труби містився незабруднений ґрунт, а верхній шар ґрунту 0-10 см був забруднений нафтою у кількості 10% (рис. 1).

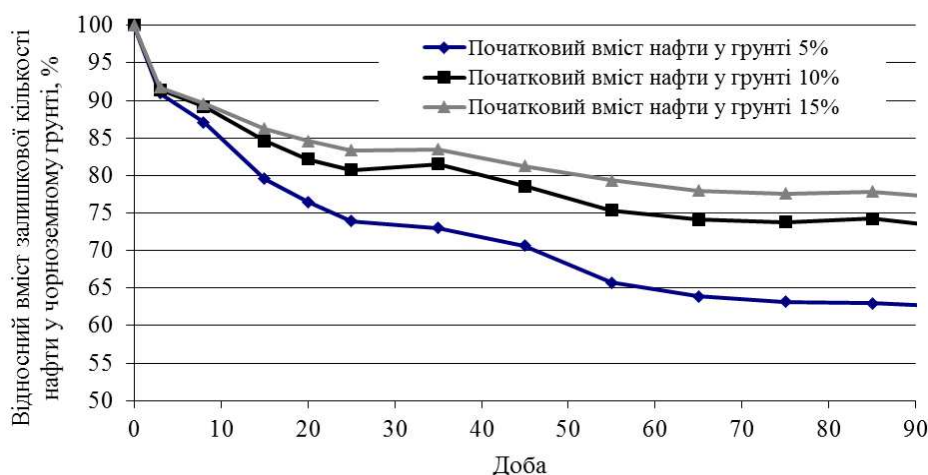
Нижню частину труби вкопували на глибину до 10 см у малопроникний глинистий ґрунт і залишали у природних умовах. Через 6 та 12 місяців відбирали проби ґрунтів по висоті труби через кожні 10 см, що відповідає проникненню нафти у ґрунт на глибину: 0-10 см, 10-20 см, 20-30 см, 30-40 см.



**Рис. 1. Модельний дослід вертикальної міграції нафти у ґрунті**

Експерименти проводили щонайменше у трьох біологічних та трьох аналітичних повторях. Статистичну обробку результатів проводили, використовуючи пакет програм Microsoft Office Excel.

**Результати дослідження та їх обговорення.** Проведені дослідження динаміки випаровування нафти з ґрунту при температурі 18°C (МЛД№1) показали, що значний вплив на випаровування має тип ґрунту, його початкова вологість та рівень забруднення. Із дерново-підзолистого ґрунту нафта випаровується більш активно, ніж з нафтозабрудненого чорноземного (рис. 2). Це помітно вже з перших діб впливу абіотичних чинників на нафтозабруднені ґрунти. Так, при початковому 10%-ному забрудненні ґрунтів нафтою на 8 добу залишкова відносна кількість нафти у чорноземному ґрунті становить 89,2% (рис. 2), а у дерново-підзолистому лише 69,7% (рис. 3). Причому інтенсивність випаровування нафти з менш забруднених ґрунтів є вищою, ніж з більш забруднених (рис. 2, 3).



**Рис. 2. Динаміка випаровування нафти з чорноземного ґрунту при різному рівні початкового забруднення 5, 10, 15%**

Інтенсивне випаровування поллютанта відбувається протягом перших 45 діб. До цього часу з чорнозему вивітрюється близько 20-30%, а з дерново-підзолистого 40-45% нафти. На 65 добу процес випаровування можна вважати завершеним – з чорнозему вивітрюється до 23-36%, а з дерново-підзолистого до 41-47% нафти. Надалі будь-якої помітної зміни кількості поллютанта в ґрунті не спостерігається.

В природних умовах потрапляння нафти у ґрунт відбувається при певній природній вологості (~ 20%), тому важливо дослідити також, як проходить випаровування нафти з вологого ґрунту. Дослідження випаровування нафти з ґрунту при її початковій концентрації у ньому 10% і початковій вологості ґрунту 20% показало, що інтенсивне випаровування рідкої суміші (нафта+вода) відбувається протягом перших 12 діб і інтенсивність випаровування з чорнозему є вищою ніж для дерново-підзолистого ґрунту.

До 45 доби процес випаровування суміші (нафта+вода) завершується і залишкова кількість поллютанта у ґрунті залишається незмінною (рис. 4).

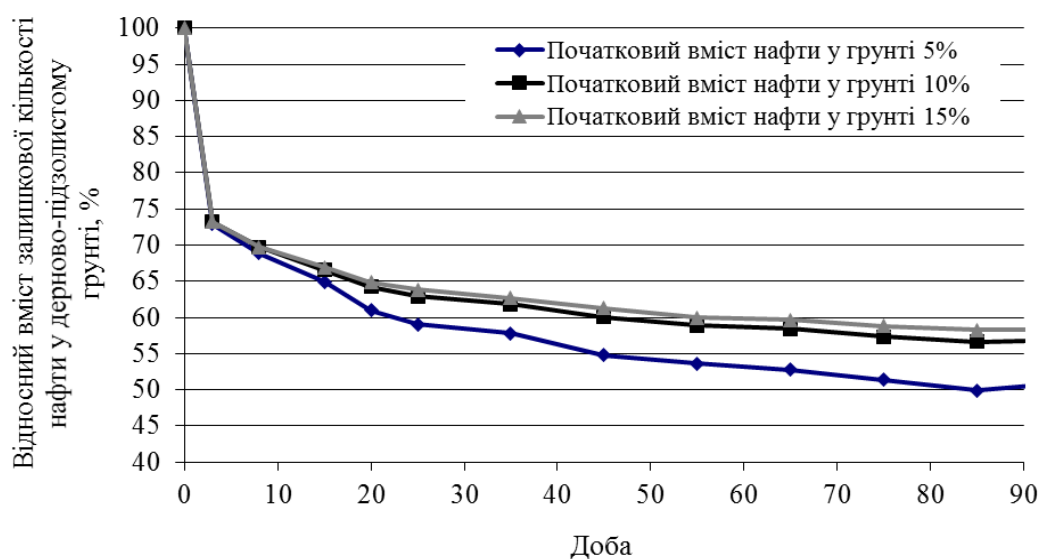


Рис. 3. Динаміка випаровування нафти з дерново-підзолистого ґрунту при різному рівні початкового забруднення 5, 10, 15%

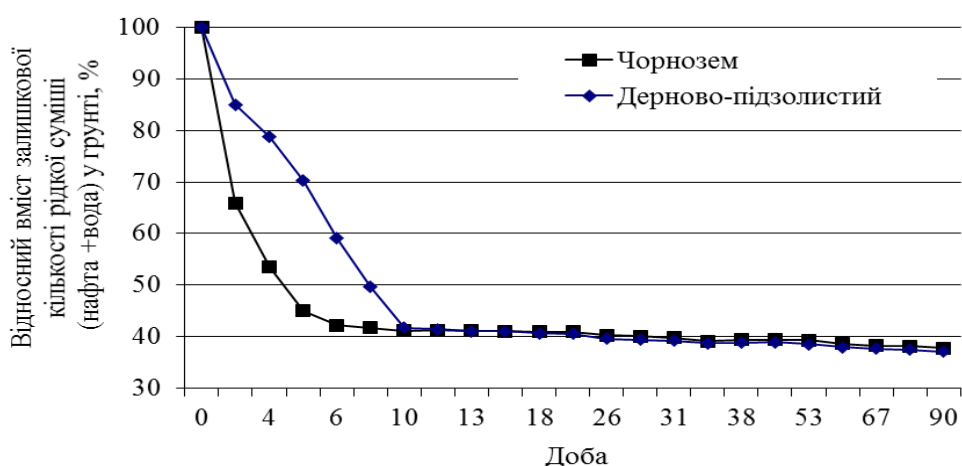


Рис. 4. Динаміка випаровування суміші (нафта+вода) з дерново-підзолистого і чорноземного ґрунтів при вологості 20% і початковому забрудненні нафтою 10%

Порівняння діаграм вмісту рідкої суміші (нафта+вода) у ґрунті на 1 та 20 добу після забруднення для двох типів ґрунтів, за різної початкової вологості (рис. 5) вказує на те, що повного випаровування води з нафтозабрудненого ґрунту не відбувається. Очевидно, нафта, обволікуючи зерна ґрунту, перешкоджає, як проникненню вологи у ґрунт, так і її випаровуванню. Це пояснює те, чому саме нафтозабруднені ґрунти є часто перезволоженими або пересушеними.

З використанням рослинних тест об'єктів *L. usitatissimum*, *H. annuus*, *F. vulgare* [6] визначено фітотоксичність нафтозабруднених дерново-підзолистого та чорноземного ґрунтів, за різної вологості, в процесі природного вивітрювання нафти. З графіків, наведених на рис. 6, 7 видно, що під дією абіотичних факторів з плином часу фітотоксичність ґрунтів зменшується, що можна пояснити фізичним випаровуванням летких сполук нафти. Характер зміни фітотоксичності в процесі природного вивітрювання нафти для двох типів ґрунтів є подібним і мало залежить від початкової вологості ґрунту. Відчутне зменшення фітотоксичності, більш ніж в 2 рази в порівнянні з початковою, триває до 45 добу. Після 45 добу подальшого зниження фітотоксичності не спостерігається, а навіть її незначне зростання, очевидно, через утворення більш токсичних похідних нафти в процесі природного окислення.

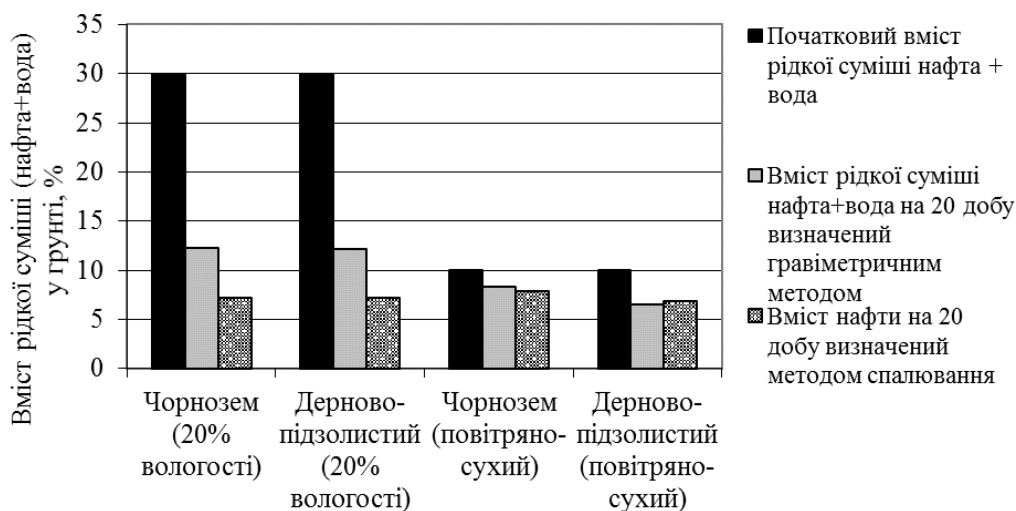


Рис. 5. Вміст рідкої суміші (нафта+вода) у ґрунті на 1 та 20 добу після забруднення, для чорноземного та дерново-підзолистого ґрунтів за їх різної початкової вологості

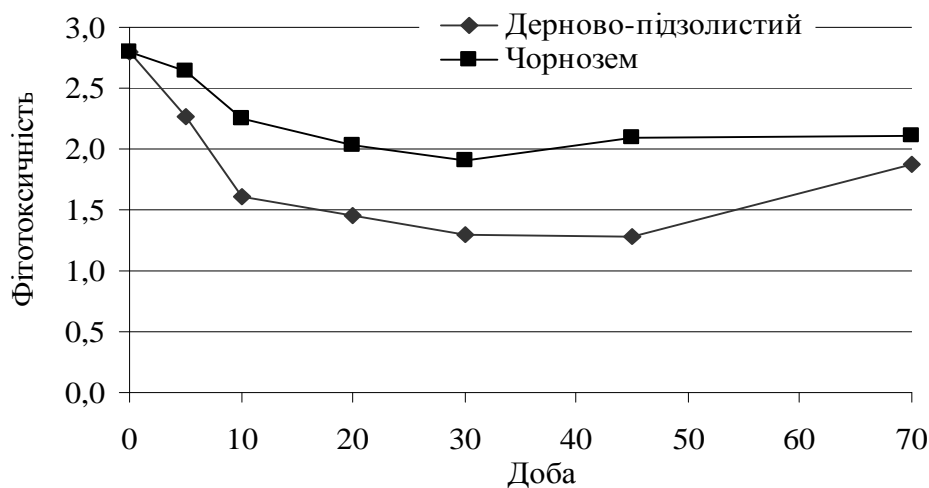


Рис. 6. Зміна фітотоксичності дерново-підзолистого та чорноземного ґрунтів, при вологості 20%, в процесі природного вивітрювання нафти

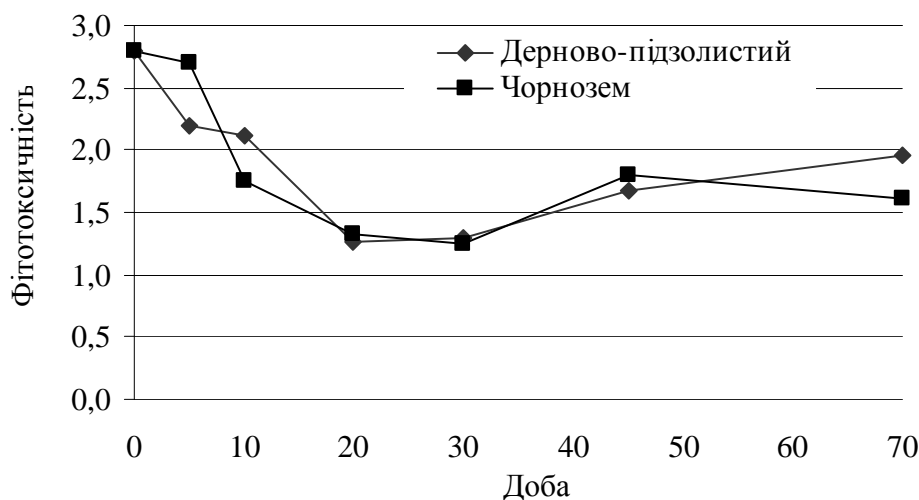


Рис. 7. Зміна фітотоксичності дерново-підзолистого та чорноземного ґрунтів (повітряно сухих) в процесі природного вивітрювання нафти

Проводились також дослідження зміни концентрації забруднювача та токсичності по профілю ґрунту (вертикальне поширення забруднювача) (МППД№2). Встановлено, що при 10%

нафтовому забрудненні, вже через 6 місяців нафтопродукти у кількості 2,1% фіксуються на глибині 40 см. Розподіл нафти по ґрунтовому профілю є не однаковим: вміст нафтопродуктів на глибині 30-40 см є у два рази більший, ніж на глибині 10-20 см. Через 1 рік вміст нафти зменшується у всіх горизонтах (рис. 8) і становить 1% на глибинах 20-30 см і 30-40 см та 0,4% на глибині 10-20 см. Кількість нафти зменшується також у верхньому нафтозабрудненому шарі ґрунту (0-10 см) – через 1 рік її вміст складає 4,8%. Все це вказує на те, що низькомолекулярні компоненти нафти інтенсивно мігрують в глибину ґрунту.

Визначені показники фітотоксичності (рис. 9) вказують на те, що через 6 місяців найменш токсичними є ґрунти на глибині 10-20 см, а найбільш токсичними – на глибині 0-10 см та 20-30 см. Через 1 рік найменш забрудненими є ґрунти горизонтів 0-10 см та 10-20 см. Отже, найменш забрудненим, як через 6 місяців, так і через 1 рік після забруднення є шар ґрунту на глибині 10-20 см.

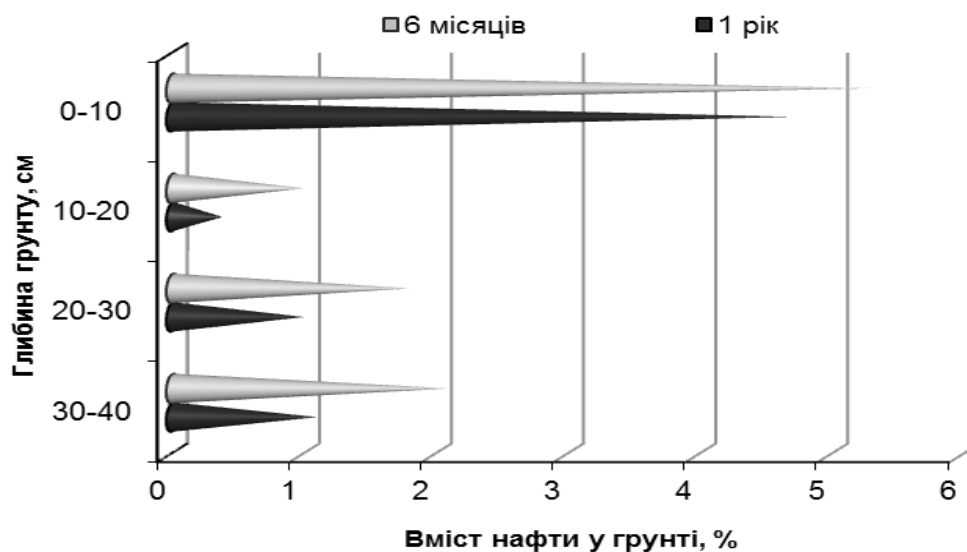


Рис. 8. Вертикальне проникнення нафтового забруднення у ґрунт (початкове забруднення 10%)

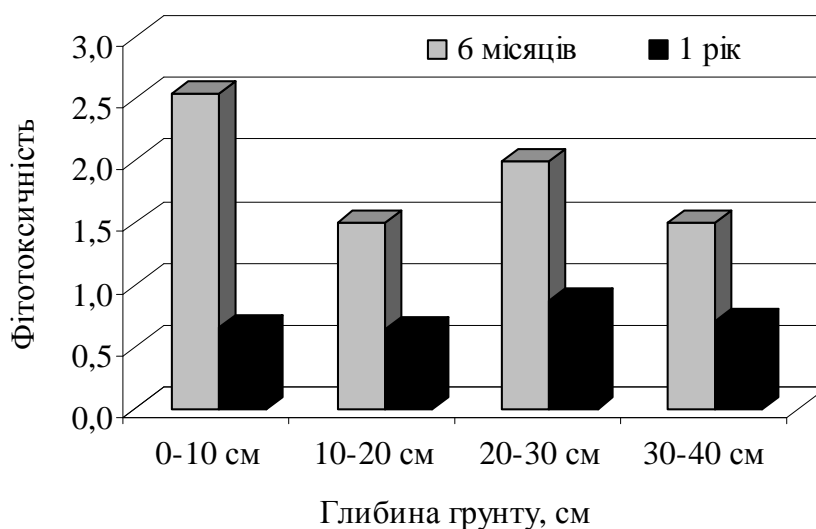


Рис. 9. Зміна фітотоксичності ґрунту при вертикальному проникненні нафти у ґрунт

**Висновки.** Таким чином, дослідження зміни вмісту нафти та фітотоксичності забруднених ґрунтів під дією абіотичних факторів вказує на те, що в природних умовах в перші дні відбувається інтенсивне випаровування летких компонентів нафти, яке триває в середньому 45 діб. При цьому з ґрунту вивірюється від 25% до 50% нафти в залежності від типу ґрунту, а токсичність зменшується приблизно в 2 рази. Нафтове забруднення розповсюджується по профілю

грунту і через 6 місяців, при початковому забрудненні 10%, фіксується на глибині 30-40 см. Найменш забрудненим є шар ґрунту на глибині 10-20 см.

Отже, виходячи з отриманих даних про максимальне зменшення токсичності нафтозабруднених ґрунтів та концентрації забруднювача під дією абіотичних факторів, реабілітацію земель методами фіторе mediaції доцільно проводити не швидше, ніж після 45 доби від забруднення, а рослини висаджувати на глибину 10-20 см.

#### Література

1 Бабаджанова О. Ф., Гринчишин Н. М., Сукач Ю. Г. Міграція нафти і нафтопродуктів у поверхневі шари ґрунту при аварійних розливах // Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика: зб. наук. праць X міжнар. наук.-метод. конф. – К.: Національний авіаційний університет – 2011. – С. 22-26.

2 Гринчишин Н., Бабаджанова О., Лагуш Н. Вертикальна міграція дизельного палива в ґрунтах різного типу // Вісник Львівського національного аграрного університету. Серія : Агронімія. – 2014. – № 18. – С. 35-40.

3 Дмитриев М. Т., Казнина Н. И., Пинигина И. А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде, Справ. изд., М.: Химия, 1989, с. 368.

4 Елин Е. С. Биогеохимическая трансформация нефтизагрязнителя и болотного биогеоценоза при их взаимодействии // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. – Тюмень: Изд-во ИПОС СО РАН – 2002. – № 3. – С. 153-166.

5 Овчинникова И. Н. Экологический риск и загрязнение почв. – М. – 2003. – 364 с.

6 Романюк О. І., Шевчик Л. З., Ощеповський І. В., Жак Т. В. Методика екологічного оцінювання нафтозабруднених ґрунтів // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія – 2016. – 24(2). – С. 264–269.

7 Солнцева Н. П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов, М.: Изд-во МГУ, 1998, с. 376.

8 Тюленева В. А., Соляник В. А., Васькина И. В. К вопросу исследования фильтрации нефти в почвах // Вісник КДПУ – 2006. – Вип. 2/2006 (37), ч. 2. – С. 110-112.

9 Khalilova H. Kh. The impact of oil contamination on soil ecosystem // J. Biological and Chemical Research. 2015. – 2 (3). – P.133-139.

10 Sikkema J., A. M. de Bont, Poolman B. Mechanisms of Membrane Toxicity of Hydrocarbons // Microbiological REVIEWS – 1995. – Vol. 59, N 2. – P. 201-222.

*Надійшла до редакції 26 липня 2018 р.*

***O. I. Romaniuk, L. Z. Shevchyk, T. V. Zhak***

*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels*

*L. M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic*

*Chemistry and Coal Chemistry*

*of the National Academy of Sciences of Ukraine*

### **THE CHANGE OF OIL QUANTITY AND DYNAMICS OF SOIL PHYTOTOXICITY AT THE OIL POLLUTION**

The authors of the article study the regularities of oil quantity change and dynamics of soil phytotoxicity at the oil pollution. The article describes the sequence of study of changes in the amount of pollutant (oil) in the soil. The study was carried out in modeling, laboratory and micro-field experiments. Two types of soils (black soil and turf podzolic soil) were used in the studies. The experiments were carried out in at least three biological and three analytical repetitions. Statistical processing of the results was carried out using Microsoft Office Excel software package.

The investigation of evaporation of oil from the soil (when the initial concentration of oil in the soil was 10% and the initial moisture of the soil was 20%) shows that the intense evaporation of the liquid composition (oil+water) occurs within the first 12 days and the intensity of evaporation from black soil is higher than from turf podzolic soil.

The phytotoxicity of oil contaminated turf podzolic and black soils, at different humidity, in the process of natural weathering of oil was determined using such plant test objects as *L. usitatissimum*, *H. annuus*, *F. vulgare*. The significant decrease of phytotoxicity, more than twofold compared with the initial one, lasts up to 45 days. After the 45th day further reduction of phytotoxicity is not observed. After the

45th day even the insignificant growth of phytotoxicity is observed. Obviously, this growth happens due to the formation of more toxic derivatives of oil in the process of natural oxidation.

It is proved that under natural conditions within the first days there is an intense evaporation of volatile components of oil, which lasts for 45 days in average. At the same time, from 25% to 50% of oil is weathered from the soil depending on its type and the toxicity decreases by 2 approximately. Oil pollution spreads through the profile of the soil and in 6 months, at an initial contamination of 10%, it is observed at a depth of 30-40 cm. The least contaminated is the layer of soil at a depth of 10-20 cm. Therefore, the rehabilitation of soils by phytotherapeutic methods should be carried out 45 days after the pollution, and herbs should be planted at a depth of 10-20 cm.

**Key words:** oil-contaminated soils, evaporation of oil, phytotoxicity, phytoremediation.

#### References

1 Babadzhanova O. F., Grinchishin N. M., Sukach Yu. G. Migraciya nafti i naftoproduktiv u poverhnevi shari rruntu pri avarijnih rozlivah // Bezpeka zhittya i diyal'nosti lyudini – osvita, nauka, praktika: zb. nauk. prac' H mizhnar. nauk.-metod. konf. – K.: Nacional'nij aviacijnij universitet – 2011. – S. 22-26.

2 Grinchishin N., Babadzhanova O., Lagush N. Vertikal'na migraciya dizel'nogo paliva v rruntah riznogo tipu // Visnik L'vivs'kogo nacional'nogo agrarnogo universitetu. Seriya : Agronomiya. – 2014. – № 18. – S. 35-40.

3 Dmitriev M. T., Kaznina N. I., Pinigina I. A. Sanitarno-himicheskij analiz zagryaznyayushchih veshchestv v okruzhayushchej srede, Sprav. izd., M.: Himiya, 1989, s. 368.

4 Elin E. S. Biogeohimicheskaya transformaciya neftizagryaznitelya i bolotnogo biogeocenoza pri ih vzaimodejstvii // Vestnik ekologii, lesovedeniya i landshaftovedeniya. – Tyumen': Izd-vo IPOS SO RAN – 2002. – № 3. – S. 153-166.

5 Ovchinnikova I. N. Ekologicheskij risk i zagryaznenie pochv. – M. – 2003. – 364 s.

6 Romanyuk O. I., Shevchik L. Z., Oshchapovs'kij I. V., Zhak T. V. Metodika ekologichnogo ocinyuvannya naftozabrudnenih rruntiv // Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu. Biologiya, ekologiya – 2016. – 24(2). – S. 264–269.

7 Solnceva N. P. Dobycha nefti i geohimiya prirodnyh landshaftov, M.: Izd-vo MGU, 1998, s. 376.

8 Tyuleneva V. A., Solyanik V. A., Vas'kina I. V. K voprosu issledovaniya fil'tracii nefti v pochvah // Visnik KDPU – 2006. – Vip. 2/2006 (37), ch. 2. – S. 110-112.

9 Khalilova H. Kh. The impact of oil contamination on soil ecosystem // J. Biological and Chemical Research. 2015. – 2 (3). – P.133-139.

10 Sikkema J., A. M. de Bont, Poolman B. Mechanisms of Membrane Toxicity of Hydrocarbons // Microbiological REVIEWS – 1995. – Vol. 59, N 2. – P. 201-222.