

ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ ВЫСШИХ ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ РЯСКИ МАЛОЙ (LEMNA MINOR), А ТАК ЖЕ ВЫЯВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ БИОРЕМЕДИАЦИИ ВОДНОЙ СРЕДЫ

STUDY ABSORBING PROPERTIES OF HIGHER AQUATIC PLANTS DUCKWEED (LEMNA MINOR), AND ALSO REVEALED THE POSSIBILITY OF USING AQUATIC PLANTS AS A SORBENT OF PETROLEUM PRODUCTS FOR THE BIOREMEDIATION OF THE AQUATIC ENVIRONMENT

**A. Makarov
I. Svoboda
L. Bondareva**

Summary. Oil is product of transformation of organic matter in sedimentary rocks, and as a result of action of various natural processes it can be taken out on the land surface, get to water objects. Besides, many hydrocarbons which are contained in oil in large numbers are produced by live organisms. Therefore their presence in the environment is natural. However today, in the conditions of vigorous economic activity of the person, often it is necessary to face the levels of maintenance of oil components which are repeatedly exceeding background level.

Huge scales of production, transportation and oil refining for the last decades have caused wide circulation of oil pollution. In many areas of the Globe oil pollution has gained chronic character and has reached scales at which natural circulation of substance and energy is broken, the ecological equilibrium is undermined, huge damage is caused to natural ecosystems.

Keywords: Oil, gasoline, diesel fuel, the environment objects, bioremediation absorbing properties.

Макаров Андрей Сергеевич

Аспирант, СФУ
rnmak229@yahoo.com

Свобода Иван Владимирович

Аспирант, СФУ
ivan-imi@mail.ru

Бондарева Лидия Георгиевна

Аспирант, СФУ
l-bondareva@mail.ru

Аннотация. Нефть является продуктом преобразования органического вещества в осадочных горных породах, и в результате действия различных природных процессов она может выноситься на земную поверхность, попадать в водные объекты. Кроме того, многие содержащиеся в нефти углеводороды в больших количествах вырабатываются живыми организмами. Поэтому их присутствие в окружающей среде является естественным. Однако в наши дни, в условиях активной хозяйственной деятельности человека, зачастую приходится сталкиваться с уровнями содержания нефтяных компонентов, многократно превышающими фоновый уровень.

Огромные масштабы добычи, транспортировки и переработки нефти на протяжении последних десятилетий обусловили широкое распространение нефтяного загрязнения. Во многих районах Земного шара нефтяное загрязнение приобрело хронический характер и достигло масштабов, при которых нарушается естественный круговорот вещества и энергии, подрывается экологическое равновесие, наносится огромный ущерб природным экосистемам.

Ключевые слова: Нефть, бензин, дизельное топливо, объекты окружающей среды, биоремедиация, поглощающие свойства.

В научной литературе имеется большой объем информации о закономерностях трансформации нефтяных соединений в водной среде. Однако эти сведения получены, главным образом, на основе лабораторных экспериментов или кратковременных наблюдений в натуральных условиях. Кроме того, в подобных опытах, как правило, изучаются отдельные лабильные углеводороды или легкие нефтяные фракции. В то же

время, имеется очень мало данных о трансформации в реальных водных объектах нефти как единого целого, содержащей не только легкоокисляемые соединения, но и трудно поддающиеся распаду полиароматические углеводороды, смолы и асфальтены [3, с. 388].

В типологии регионов РФ, разработанной на основе Концепции стратегии социально-экономического раз-

вития регионов Российской Федерации, Красноярский край относится к регионам со статусом центра федерального значения. Был установлен факт длительного (на протяжении ряда лет) загрязнения нефтепродуктами грунтовых вод, и вследствие разгрузки грунтовых вод в русло реки,— реки Енисей. Комплексными геофизическими и гидрогеологическими исследованиями установлено, что загрязнение р. Енисей связано с наличием сформировавшегося ранее очага загрязнения (линз нефтепродуктов), скопившихся под площадками нефтебазы и речного порта в результате хозяйственной деятельности прошлых лет, которые и являются источником загрязнения нефтепродуктами грунтовых вод, а с ними — и р. Енисей. По оперативным данным Росгидромета, в 2009 году в Енисее было зафиксировано в два раза больше случаев экстремально высокого и высокого загрязнения воды — 90 случаев [5, с. 28]. Экстремально высокое загрязнение — это уровень загрязнения, превышающий ПДК (предельно допустимую концентрацию) в 5 и более раз для веществ первого и второго классов опасности и в 50 и более раз для веществ третьего и четвертого классов. Высокое загрязнение — уровень загрязнения, превышающий ПДК в 3–5 раз для веществ первого и второго классов опасности, в 10–50 раз для веществ третьего и четвертого классов и в 30–50 раз для нефтепродуктов, фенолов, ионов марганца, меди и железа [7, с. 388].

В связи со сказанным выше, целью настоящей работы явилось следующее: изучение поглощающих свойств высших водных растений ряска малой (*Lemna minor*), а так же выявление возможности использования водных растений в качестве сорбента нефтепродуктов для биоремедиации водной среды [9, с. 288].

Данный загрязнитель был выбран для наблюдений по следующим причинам:

- 1) недостаточная изученность особенностей воздействия нефтепродуктов на объекты окружающей среды;
- 2) обеспечивает безопасность эксперимента;
- 3) доступность химического анализа (ICP-MS) для определения отдельных компонентов входящих в состав нефтепродуктов.

Экспериментальная часть

Объекты исследования

Бензин марки АИ-92 ГОСТ Р 51105–97 (ООО «Магнат-РД», г. Красноярск), с температурой кипения от 33 до 205 °С (в зависимости от примесей). [1, с. 35] Плотностью около 0,75 г/см³. Теплотворная способностью примерно 10200 ккал/кг (46 МДж/кг, 34,5 МДж/литр). Температура замерзания –71 °С в случае использования специальных присадок (ГОСТ 2084).

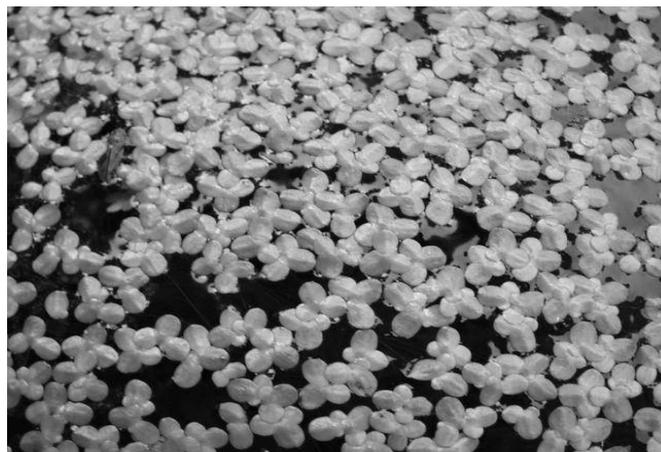


Рис. 1. Водное растение Ряска малая (*Lemna minor* L.)

Марка дизельного топлива, используемого для эксперимента, соответствующего ГОСТ 305–82.

Пробы воды отобрали в Центральном районе, на Острове отдыха в соответствии с ГОСТ Р 51592–2000.

Ряска малая (*Lemna minor* L.) — свободноплавающий вид стоячих и медленно текущих пресноводных водоемов. Ряска является представителем семейства, которое в результате своей гидрофильной эволюции крайне упростило свое строение. Вегетативное тело представляет собой побег, не дифференцированный на стебель и лист. В связи с тем, что внешне этот побег очень похож на лист (которым он не является), его называют листецом, он приведен на рисунке 1 [7, с. 202].

Образцы ряски выращивали в «климатостате», в течение недели на среде Штейнберга в лаборатории кафедры Экологии и природопользования ИЭУ и П СФУ.

Растет очень быстро, в уходе не прихотлива, 2 раза в неделю промывали и убирали лишнюю часть растения, готовили свежую среду Штейнберга.

Отбираем из культуры ряску, выбирая трехлисточковые розетки, одинаковые на вид, активно растущие, чистые, зеленые, неповрежденные, здоровые на вид [11, с. 80].

Методика эксперимента

Перед началом всех экспериментов воду из реки Енисей фильтровали через фильтры с шириной пор 0,45 мкм, промывая их перед этим дистиллированной водой. Отмеряли по 500 мл фильтрованной воды и добавляли к нему или необходимые количества бензина и дизель-

ного топлива и проводили экстракцию в течение 24 часов. Водную фазу отделяли от нефтепродуктов с использованием делительной воронки с последующим фильтрованием через фильтр «синяя лента», для удаления остаточных следов внесенных загрязнителей [13, с. 554].

С ряской малой проводили несколько серий экспериментов [15, с. 598]. Перед началом всех экспериментов проводили предварительную съемку исходного состояния ряски для окончательного выявления схожести отдельных растений по параметрам замедленной флуоресценции на флуориметре при оптимальных настройках, и выбрать из всей совокупности экземпляры близкие по ЗФв значениями (1300–1600). Для этого в кюветы разливали по 4 мл дистиллированной воды, клали на поверхность колечки для фиксации в центре кюветы тест-объекта. Были сделаны фотографии розеток каждого разделения и контрольной группы для определения исходной площади листочков ряски [17, с. 132].

Для проведения первой серии экспериментов было приготовлено так же три среды: вода из р. Енисей (К1), водный экстракт дизельного топлива, водный экстракт бензина.

В мерные стаканы отбирали по 100 мл каждой из исследуемой водных сред, помещали в них по три розетки водного растения Ряска малая (*Lemna minor* L.) (рисунок 5). Пробы воды из стаканов отбирали до начала эксперимента и после его окончания для контроля содержания растворимых компонентов используемых нефтепродуктов [19, с. 184]. Время эксперимента составило 48 часов. Иллюстрация приведена на рисунке 2.

После чего проводится анализ по замедленной флуоресценции, морфологические изменения розеток.

Результаты и обсуждение

Исследование воды

Для проведения полного элементного анализа жидкие пробы фильтровали через ацетат-целлюлозные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм.

Пробы разбавлялись в 125 раз раствором HNO_3 (0,3 масс.%), в деионизированной воде [2, с. 16]. Определение элементов в подготовленных фильтрах проводили в Институте химии и химической технологии СО РАН в лаборатории рентгеноспектрального анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500a (Agilent Technologies, США). Погрешность метода 0,3%.

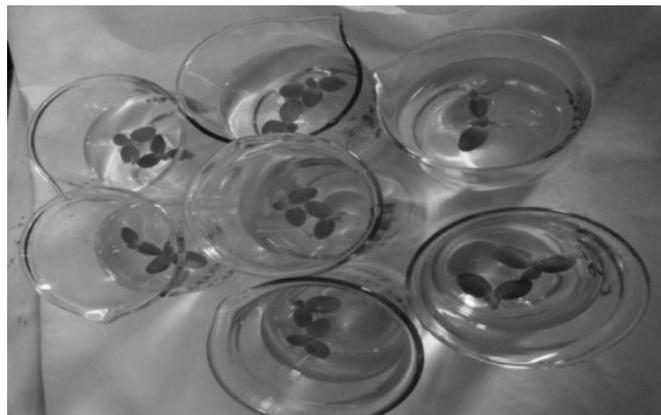


Рис. 2. Экспериментальные системы с ряской малой

В зависимости от изменения концентрации бензина (АИ 92) в воде р.Енисей наиболее ярко наблюдается изменение уровня содержания углерода (С), при увеличении концентрации бензина в воде, уровень углерода резко возрастает с 3,6 мг/л до 5,9 мг/л, так как в бензинах содержится по массе около 85% углерода, 15% водорода и незначительное количество кислорода, азота, серы и присадок. [4, с. 7].

В зависимости от изменения концентрации дизельного топлива в воде р.Енисей наиболее ярко наблюдается изменение уровня содержания йода (I), при увеличении концентрации дизельного топлива в воде, уровень йода (I) возрастает, так как дизельное топливо в процессе его производства проходит процесс йодирования согласно ГОСТ 2070–82. Настоящий стандарт устанавливает два метода определения йодных чисел и массовой доли непредельных углеводородов в бензинах, топливах для реактивных двигателей, дизельных топливах и других светлых нефтепродуктах [6, с. 351]. Сущность методов заключается в обработке испытуемого нефтепродукта спиртовым раствором йода, оттитровывании свободного йода раствором тиосульфата натрия и определении йодного числа в граммах йода, присоединяющегося к 100 г нефтепродукта. Массовую долю непредельных углеводородов определяют по йодному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта [8, с. 7].

Исследование растений

В ходе проведения экспериментов было обнаружено, что при использовании водного экстракта бензина растения погибли уже через 24 часа. Для фиксирования этих результатов использовался метод определения относительного показателя замедленной флуоресценции. Результаты приведены (в таблице 1).

Таблица 1. Изменение морфологических показателей ряски малой в экспериментах с бензином, (n=5, p=0,95)

Модельная среда	S, мм ² (начало эксперимента)	S, мм ² прироста (после 48 часов)
Контроль (вода р. Енисей)	24,6±0,2	59,7±0,1
1% бензина	26,10±0,09	0,50±0,02
3% бензина	26,15±0,08	4,72±0,07
5% бензина	25,9±0,2	10,82±0,07

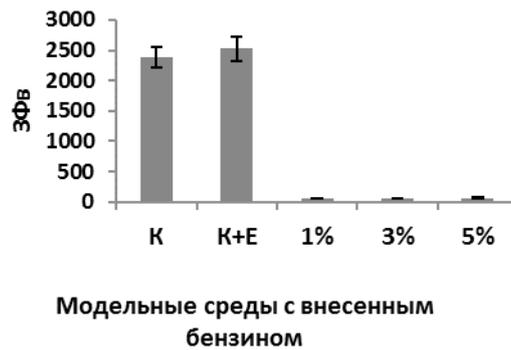


Рис. 3. Результаты замедленной флуоресценции для ряски в экспериментах с внесением бензина

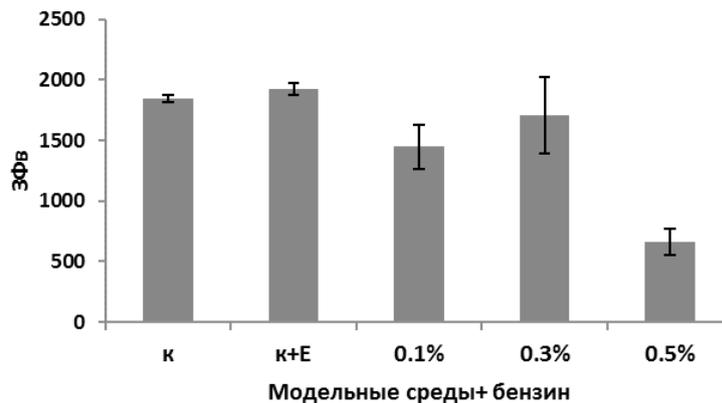


Рис. 4. Результаты замедленной флуоресценции для ряски в экспериментах с внесением бензина

На рисунке 3 представлены результаты замедленной флуоресценции полученные для ряски в системах с внесением различных содержаний бензина.

Как видно по представленным данным (рисунок 3), при исследовании действия бензина в концентрациях 1%, 3%, 5% на Енисейской воде отмечалось полное подавление интенсивности замедленной флуоресценции возбуждаемым светом высокой интенсивности [10, с. 288].

При уменьшении содержания вносимого количества бензина в 10 раз, т.е. 0,1%, 0,3% и 0,5%, отмечалось не-

значительное изменение показателей замедленной флуоресценции (рисунок 4).

Так подавление интенсивности замедленной флуоресценции возбуждаемым светом высокой интенсивности наблюдалось более чем в два раза при внесении 0,5% бензина по сравнению с контролем [12]. В концентрации 0,3% данные не отличались достоверно от контроля, действие не проявилось так же, как и при концентрации 0,1%.

В таблице 2 приведены морфологические показатели ряски малой в средах с внесением дизельного топлива. На рисунке 5 приведены показатели изменения замед-

Таблица 2. Изменение морфологических показателей для ряски в экспериментах с дизельным топливом (ДТ) (n=5, p=0,95)

Модельная среда	S, мм ² (начало эксперимента)	S, мм ² прирост (после 48 часов)
Контроль (дистиллированная вода)	24,3±0,2	54,8±0,1
Контроль (вода р. Енисей)	27,93±0,08	68,1±0,2
1% ДТ	22,3±0,1	30,2±0,4
3% ДТ	24,0 ±0,2	29,5±0,3
5% ДТ	22,45±0,09	23,4±0,2

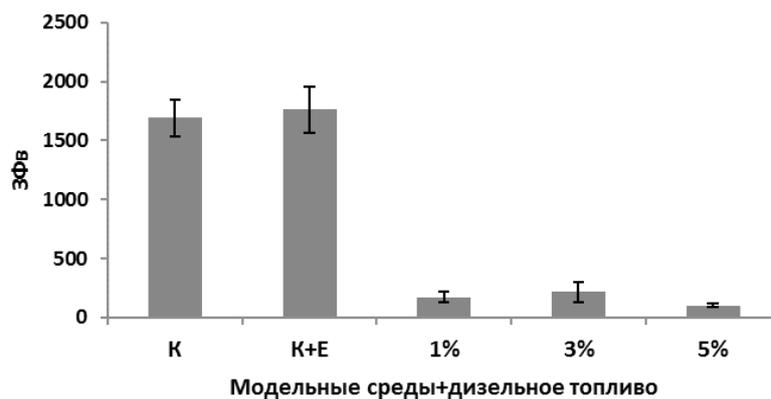


Рис. 5. Результаты замедленной флуоресценции для ряски в экспериментах с внесением дизельного топлива

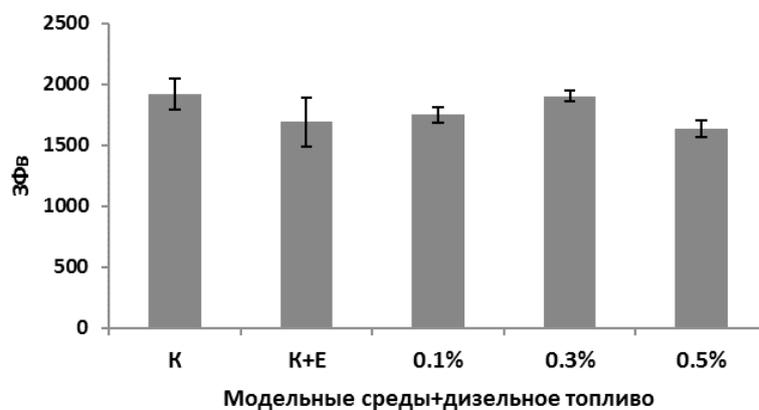


Рис. 6. Результаты замедленной флуоресценции для ряски в экспериментах с внесением дизельного топлива

ленной флуоресценции в средах с внесенным дизельным топливом [14, с. 254].

При концентрациях дизельного топлива, внесенного в воду реки Енисей, 1%, 3%, 5%, отмечалось полное подавление интенсивности замедленной флуоресценции возбуждаемым светом высокой интенсивности. Данные представлены на рисунке 5.

При использовании концентрации дизельного топлива в 10 раз меньшего, чем в предыдущем эксперименте,

практически не наблюдалось изменения подавления замедленной флуоресценции на рисунке 6.

Так же был проведен полный анализ каждого из экстрактов после взаимодействия с растением ряской малой при помощи ICP-MS Agilent-7500 методом масс-спектрометрии, а так же воды из реки Енисей до смешивания с нефтепродуктами и после воздействия на нее ряски малой [16, с. 270].

Содержание отдельных компонентов в составе водных экстрактов бензина и дизельного топлива измени-

лось. Это было обнаружено во всех экспериментальных средах. В связи с этим было сделано заключение, что ряска разлагает некоторые водорастворимые компоненты нефтепродуктов, а так же, выживает в среде, содержащей исследуемые компоненты нефтепродуктов [18, с. 120].

При проведении исследований с ряской было обнаружено, что содержание йода в водных экстрактах дизельного топлива после воздействия растения ряска

малая, уменьшилось практически до исходного состояния воды реки Енисей, а именно до 8 мг/л, в то время как до воздействия растения, содержание йода достигало 50 мг/л.

Уровень углерода в водных экстрактах бензина так же снизился до 3 мг/л, практически до уровня исходного состояния воды реки Енисей, в то время как до внесения растения ряска малая в водные растворы бензина, уровень углерода в растворах достигал 6 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 51592–2000. Вода. Общие требования к отбору проб; Введ. 01.07.2001. — М.: Изд-во стандартиформ, 2008.
2. ГОСТ Р 52406–2005. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии; Введ. 01.01.2007. — М.: Изд-во стандартиформ, 2007.
3. Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации: программа ООН по окружающей среде. — Москва: Глобальный экологический фонд, 2011.
4. МУК 4.1.1013–01. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде; Введ. 25.01.2001. — М.: Изд-во стандартиформ, 2001.
5. МУК 4.1.1262–03. Измерение массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования; Введ. 01.04.2003. — М.: Изд-во стандартиформ, 2003.
6. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году: государственный доклад. — Москва: Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, 2013.
7. ПНДФ 14.1:2.116–97. Количественный химический анализ вод. Методика определения массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и очищенных сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием. Москва: Глобальный экологический фонд, 2011.
8. Антоненко А. Е. Некоторые характеристики Енисея / А. Е. Антоненко. — Красноярск: Мир дикой природы, 2012.
9. Бакиров А. А. Геология и геохимия нефти и газа / А. А. Бакиров, М. В. Бордовская, В. И. Ермолкин. — М.: Недра, 1993.
10. Берне Ф. Водочистка / Ф. Берне, Ж. Кордонье. — М.: Химия, 1997.
11. Сборник унифицированных методов определения вредных веществ в питьевой воде и воде источников хозяйственно-питьевого назначения. — Прага: Изд-во ИГЭ, 1978.
12. Толкачева В. В. Библиотека диссертаций. Анализ токсичности природных вод методом биотестирования (На примере Нижневартовского района) / В. В. Толкачева. — Режим доступа <http://www.dslib.net/ekologia/analiz-toksichnosti-prirodnih-vod-metodom-biotestirovanija.html>.
13. Булатов А. И. Справочник инженера-эколога нефтегазодобывающей промышленности по методам анализа загрязнителей окружающей среды / А. И. Булатов, П. П. Макаренко, В. Ю. Шеметов. — М.: Недра, 1999.
14. Варфоломеев Д. В. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае за 2011 год / Д. В. Варфоломеев, Ю. М. Мальцев. — Красноярск: Природа, 2012.
15. Гриценко А. И. Экология. Нефть и газ / А. И. Гриценко, Г. С. Акопов, В. М. Максимов. — М.: Наука, 1997.
16. Другов Ю. С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство: 2-е изд., перераб. и доп. / Ю. С. Другов, А. А. Родин. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
17. Душенков В. Фиторемедиация: зеленая революция в экологии / В. Душенков, И. Раскин. — М.: НаукаПресс, 2002.
18. Изотов А. А. Использование высших водных растений как индикаторов состояния окружающей среды: Автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / А. А. Изотов. — Калуга, 2003.
19. Карелин Я. А. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Я. А. Карелин, Л. А. Попова, Л. А. Евсеева. — М.: Стройиздат, 1982.
20. Лапа Н. Н. Разработка метода очистки загрязненных вод от тяжелых металлов и органических веществ сочетанием физико-химических и естественных-биологических процессов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.16 / Н. Н. Лапа. — Тула, 2006.

© Макаров Андрей Сепреевич (rnmak229@yahoo.com),

Свобода Иван Владимирович (ivan-imi@mail.ru), Бондарева Лидия Георгиевна (l-bondareva@mail.ru).

Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»