

УДК 581.144.2+581.524+581.55

ВАЖКІ МЕТАЛИ ЯК КОМПОНЕНТ НАФТОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ**О. Карпин*, Н. Джура*, О. Цвілинюк*, О. Терек*, З. Диньо**, Л. Шимон****

*Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Грушевського, 4, Львів 79005, Україна

e-mail: olgakarpyn@gmail.com

**Вища школа м. Ньїредьгаза

вул. Шошто, 31/Б, Ньїредьгаза 4400, Угорщина

Досліджено вплив нафтового забруднення на вміст важких металів у ґрунті та рослинах *Carex hirta* L. і *Vicia faba* L. У модельному експерименті не встановлено прямого зв'язку між одноразовим нафтохімічним забрудненням і підвищенням вмісту важких металів у ґрунті. Концентрація важких металів у ґрунті, забрудненому нафтою, практично не відрізнялася від контролю. Рослини *Carex hirta*, які росли на ґрунті з нафтою, містили у надземній частині значно вищі концентрації важких металів, аніж у контролі.

Ключові слова: нафтове забруднення, важкі метали, ґрунт, *Carex hirta*, *Vicia faba*.

Нафтове забруднення створює несприятливі для росту рослин умови. Під впливом компонентів нафти у ґрунті змінюється окисно-відновна рівновага, порушуються водний режим і газообмін. Леткі ароматичні вуглеводні є токсичними для рослин і мікроорганізмів. Окрім органічних компонентів, до складу нафти належать важкі метали (ВМ), котрі можуть бути додатковим чинником негативного впливу на рослини. Відомо, що важкі метали швидко нагромаджуються у ґрунті й надзвичайно повільно з нього виводяться. Ще однією особливістю ВМ є те, що накопичуються вони, здебільшого, у верхньому родючому шарі ґрунту, де становлять пряму небезпеку для рослин і мікроорганізмів [16]. Вважають, що важкі метали на рівні з вуглеводнями впливають на родючість нафтозабрудненого ґрунту [5, 9]. Токсичний вплив ВМ спрямований, у першу чергу, на ферментативні процеси, які здійснюються ґрунтовими мікроорганізмами. Тривала присутність ВМ у ґрунті спричиняє зниження мікробної біомаси, зменшення кількості мікроорганізмів у популяції, пригнічує процеси мінералізації органічних речовин і, як наслідок, створює у ґрунті умови, несприятливі для росту рослин [15]. Тому під час оцінки токсичності нафтозабрудненого ґрунту важливо враховувати не лише загальний вміст вуглеводнів, а й концентрацію важких металів [8, 9, 11, 13, 14].

Нами визначено вміст важких металів у нафтозабрудненому ґрунті й у рослинах *Carex hirta* і *Vicia faba*, котрі росли в умовах нафтового забруднення (табл. 1, 2).

Для дослідження використовували нафту, видобуту на території м. Борислава. Підготовку ґрунту і рослин для аналізу на вміст важких металів проводили за такою схемою. У ґрунт вносили нафту в концентрації 50 г/кг. Через три тижні (цей період необхідний для вивітрювання найбільш токсичних вуглеводнів) висаджували рослини *Carex hirta* та насіння *Vicia faba*. Рослини осики аналізували на вміст важких металів через місяць після пересадки у нафтозабруднений ґрунт, рослини бобу – через місяць після посіву. Як контроль використовували ґрунт без нафти і рослини, котрі росли на ньому. Концентрацію металів у сухому ґрунті й рослинному матеріалі вимірювали на рентгено-

Таблиця 1

Загальний вміст важких металів у нафтозабрудненому ґрунті й рослинах *Carex hirta*, які зросли на ньому, мг кг⁻¹ маси сухої речовини

Важкі метали	Ґрунт		Рослини <i>Carex hirta</i>			
	Контроль (без нафти)	50 г/кг нафти	Надземна частина		Кореневища	
			Контроль (без нафти)	50 г/кг нафти	Контроль (без нафти)	50 г/кг нафти
Mn	370,3±9,8	366,3±9,6	98,9±3,8	912,0±5,1	39,1±6,7	104,2±8,8
Zn	28,9±0,8	29,7±0,9	74,4±0,8	295,4±1,2	19,6±1,2	25,0±1,9
Cr	113,4±9,8	92,6±9,9	8,7±0,2	34,0±2,1	5,0±0,2	17,1±5,1
V	66,6±10,0	57,4±9,5	4,7±0,1	24,0±0,1	2,3±0,4	3,5±0,3
Cu	9,8±1,0	9,4±1,2	18,3±0,6	96,3±0,6	6,2±0,4	9,8±0,8
Ni	8,9±0,1	8,8±1,0	1,4±0,6	12,2±0,6	0,9±0,1	2,0±0,1
Mo	7,8±0,1	7,2±0,1	3,8±0,1	12,0±0,1	2,8±0,1	2,8±0,2
Co	27±1,1	27±1,2	2,8±0,1	15,0±0,8	1,6±0,1	3,8±0,4
Cd	1,2±0,1	1,4±0,1	0,8±0,1	2,3±0,1	1,2±0,1	1,3±0,1
Sn	6,0±0,1	6,0±0,1	1,4±0,1	3,7±0,1	1,4±0,1	1,3±0,1
Hg	2,7±0,1	2,7±0,1	1,2±0,1	5,4±0,1	0,5±0,1	0,4±0,1
Pb	8,1±0,8	8,3±0,8	1,1±0,1	4,5±0,1	0,7±0,1	1,6±0,4
As	2,6±0,2	2,7±0,2	0,5±0,1	2,1±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1

флуоресцентному спектрометрі Spectro Херос (Інститут сільськогосподарських і молекулярних досліджень Вищої школи м. Ніредьгаза).

Райони нафтовидобутку зазвичай характеризуються підвищеним вмістом важких металів, а нафтова промисловість вважається одним із основних джерел забруднення довкілля цими токсичними елементами [2, 4, 6]. Зокрема, під час дослідження ґрунтів території м. Борислава встановлено, що на ділянках із підвищеним вмістом нафтопродуктів концентрації V, Zn, Cd, Ni, Co, Cu були вищими за фонові [2].

У нафтозабрудненому ґрунті, на якому зросли рослини *Carex hirta*, концентрація важких металів достовірно не відрізнялася від значень у контролі. У забрудненому нафтою ґрунті, на якому зросли рослини *Vicia faba*, лише нікелю та цинку було більше, ніж у контролі. Концентрація усіх інших важких металів або перебувала на рівні контролю, або була навіть нижчою (Mn, Cr, Cd та Mo). Імовірно, внесення нафти у ґрунт не спричинило нагромадження в ньому важких металів. У місцях нафтопромислу, де нафтові розливи відбуваються хронічно, підвищений вміст важких металів у ґрунті можна пояснити їх нагромадженням і акумуляцією. Одноразове ж внесення нафти у ґрунт могло не призвести до значного підвищення концентрації важких металів. Відсутність достовірної різниці загального вмісту Cr, Ni, V у ґрунтах нафтозабрудненої та фонові території, а також те, що вміст цих металів зростає із глибиною, автори [10] пояснюють геогенним походженням цих металів і низьким вмістом їх у нафті. Адже відомо, що різні типи нафти значно різняться за вмістом важких металів. Іншим можливим поясненням утримання концентрації ВМ у ґрунті, забрудненому нафтою, на рівні контролю, може бути поглинання важких металів рослинами.

Відомо, що рослини можуть нагромаджувати великі кількості важких металів [7, 12, 15]. Існує тісна позитивна кореляція між вмістом і рухомістю елемента в ґрунті та його вмістом у рослині. За ступенем зменшення коефіцієнта нагромадження у рослинах

Таблиця 2

Загальний вміст важких металів у нафтозабрудненому ґрунті та рослинах *Vicia faba*, які зросли на ньому, мг кг⁻¹ маси сухої речовини

Важкі метали	Ґрунт		Рослини <i>Vicia faba</i>			
			Надземна частина		Корені	
	Контроль (без нафти)	50 г/кг нафти	Контроль (без нафти)	50 г/кг нафти	Контроль (без нафти)	50 г/кг нафти
Mn	454,1±9,8	406,4±9,5	174,8±3,8	564,1±5,8	274±6,7	775,5±8,8
Zn	22,2±0,8	26,9±0,9	77,9±0,8	202,8±1,2	99,2±1,2	302,4±1,9
Cr	285,0±9,8	263,0±9,9	5,1±0,2	5,1±2,5	187,9±7,6	134,7±6,7
V	66±10,0	49,2±9,5	2,4±0,1	3,2±0,1	35,7±5,6	16,5±3,9
Ni	4,4±1,1	7,7±1,2	6,0±0,6	5,1±0,6	55,7±1,4	42,5±1,3
Cu	7,2±1,0	6,5±1,0	13,8±0,6	13,6±0,6	13,2±0,8	13,2±0,8
Mo	5,0±0,1	4,5±0,1	2,9±0,1	3,1±0,1	3,7±0,1	3,5±0,1
Co	18,1±1,1	19,8±1,2	1,1±0,8	1,5±0,8	17,1±1,1	10,4±1,2
Cd	3,0±0,1	2,4±0,1	1,3±0,1	1,3±0,1	2,0±0,1	1,9±0,1
Sn	6,0±0,1	6,0±0,1	1,3±0,1	1,2±0,1	0,9±0,1	6,0±0,1
Hg	1,4±0,1	1,4±0,1	0,7±0,1	0,6±0,1	1,1±0,1	1,2±0,1
Pb	13,1±0,8	12,6±0,8	0,4±0,1	0,6±0,1	7,2±0,6	5,4±0,7
As	2,3±0,2	1,5±0,2	0,3±0,1	0,3±0,1	1,0±0,2	0,9±0,2

важкі метали утворюють ряд: Cd>Zn>Cu>Cr>Co>Ni. Значення коефіцієнта нагромадження для різних рослин варіює залежно від ґрунтових умов та біологічних особливостей виду рослини. Максимальною здатністю нагромаджувати важкі метали володіють бобові, листові овочі, трави та зернові культури. Надлишковому накопиченню елементів у рослинах сприяють: зміна рН ґрунту, нестача вологи, підвищена температура та низька буферна ємність ґрунту [1]. Усі перелічені показники властиві для ґрунту, забрудненого нафтою.

У рослин *Carex hirta*, котрі зросли на ґрунті, забрудненому нафтою, концентрація важких металів у надземній частині була значно вищою, ніж у контролі. Концентрація важких металів у надземній частині рослин осоки перевищувала контрольні значення: Ni та Mn – у 9 разів; Cu, Co – у 5 разів; Hg – у 4,5 разу; Zn, Cr, V, Pb, As, Cd – у 4 рази; Mo – у 3 рази. Вміст важких металів у кореневищах рослин осоки був істотно нижчим, ніж у надземній частині. Закономірність підвищення вмісту важких металів під впливом нафтового забруднення зберігалась і у кореневищах *Carex hirta* (для усіх важких металів, окрім Cd, Sn, Hg, As, Mo). Цікавим виявився факт нагромадження важких металів у надземній частині рослин осоки, адже відомо, що акумуляція рослинами важких металів у високих концентраціях відбувається, здебільшого, в коренях. Хоча відомі випадки, коли листя рослин містило в кілька разів більше важких металів, ніж корені. Зокрема, листя колосняка концентрує приблизно 18% доступної для рослини рухомої міді. Овес нагромаджує цей елемент, в основному, в коренях – до 980 мг/кг, а у надземну частину потрапляє близько 22 мг/кг [3]. Доведено, що на межі корінь–стебло затримується надходження ВМ у надземну частину рослин кропу, цибулі, огірків. Водночас, листя зеленого салату може накопичувати в 1 кг абсолютно сухої маси листків практично такі ж концентрації міді та нікелю, які містяться в 1 кг абсолютно сухого ґрунту, забрудненого цими важкими металами. Очевидно, при нагромадженні важких металів у надземній

частині рослинний організм задіює інші захисні механізми для знешкодження важких металів. Зокрема, важкі метали можуть зв'язуватися фітохелатинами, органічними кислотами й іммобілізуватись у вакуолі [3].

Функціонування фізіологічного бар'єру на межі корінь–стебло, яке вважається одним із найефективніших способів захисту фотосинтезувального апарату рослин від контакту з важкими металами, простежується у рослин *Vicia faba*. У рослинах бобу важкі метали нагромаджуються в коренях у більших кількостях, ніж у надземній частині. Припускають, що система апопласту толерантних рослин діє у ролі акумулюючої системи і, таким чином, зумовлює стійкість таких рослин до важких металів. Різниця між вмістом важких металів у рослинах бобу, котрі зросли на ґрунті з нафтою, та у рослинах контролю не спостерігається. Виняток становлять лише манган, олово та цинк, вміст яких підвищується у рослинах під впливом нафти.

Таким чином, нафтове забруднення ґрунту не вплинуло на нагромадження важких металів рослинами *Vicia faba*. Ростучи на ґрунті, забрудненому нафтою, рослини *Carex hirta* не лише пристосовуються до несприятливих умов, створених нафтою, а й поглинають із ґрунту важкі метали.

1. Ринькис Г. Я., Ноллендорф В. Ф. Сбалансированное питание растений макро- и микроэлементами. Рига: Зинатне, 1982. 276 с.
2. Романюк О. І., Дудок І. В., Ощиповський І. В., Кучманіч Н. Вплив довготривалої експлуатації Бориславського нафтового родовища на стан ґрунтів м. Борислава // Технології підземного видобутку корисних копалин. Рудникова аерологія та безпека праці. Геологія: Матеріали міжнар. конф. Дніпропетровськ, 2006. С. 240–247.
3. Тарабрин В. П. Механизмы устойчивости растений к загрязнению среды тяжелыми металлами // Сб. науч. трудов. К.: Наук. думка, 1984. С. 34–36.
4. Adeniyi A., Afolabi J. Determination of total hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis // Environ. Int. 2002. N 28. P. 79–82.
5. Amadi A., Abbey S. D., Nma A. Chronic effects of oil spill on soil properties and microflora of a rainforest ecosystem in Nigeria // Water, Air Soil Pollut. 1996. N 86. P. 1–11.
6. Fiedler S., Siebe C., Herre A. et al. Contribution of oil industry to environmental loads of heavy metals in the Tobasco Lowlands, Mexico // Water, Air Soil Pollut. 2009. N 197. P. 35–47.
7. Freedman B. Environmental ecology: The impacts of pollution and other stresses on ecosystem structure and function. New York: Academic Press, 1996. P. 54–62.
8. Hewari J., Beaulie C., Oullete D. et al. Determination of petroleum hydrocarbons in soil: SFE versus Soxhlet and water effect on recovery // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1995. N 60. P. 123–137.
9. Kelly J. J., Tate R. L. Effects of heavy metals contamination and remediation on soil microbial communities in the vicinity of a Zn smelter // J. Environ. Qual. 1998. N 27. P. 609–617.
10. Manriquez L., Moreno A., Tenorio R. E., & Herrera D. Guide to world crudes. Four Mexican crude assays updated. // Oil & Gas J. 2000. N 15. P. 54–57.
11. Massoud M. S., Al-Abdali F., Al-Ghadban A. N., Al-Sarawi M. Bottom sediments of the Arabian Gulf: II. TPH and TOC contents as indicators of oil pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick // Environ. Pollut. 1996. N 93. P. 27–284.
12. Nourteva P., Elberg K. Levels of cadmium and some other metals in insects // Proc. XXIV Nord. Congr. Entomol. (Tartu, Estonia, 1999). P. 125–137.

13. *Onianwa P.* Petroleum hydrocarbon pollution of urban top soil in Ibadan City, Nigeria // *Environ. Int.* 1995. N 21. P. 341–343.
14. *Onyeike E., Ogbuja S., Nwinuka N.* Inorganic Ion Levels of Soils and Streams in some Areas of Ogoniland, Nigeria as Affected by Crude Oil Spillage // *Environmental Monitoring and Assessment.* 2002. Vol. 73. N 2. P. 191–204.
15. *Sotsky J. B., Greer C. W., Atlas R. M.* Frequency of genes in aromatic and aliphatic hydrocarbon biodegradation pathways within bacterial population from Alaskan sediments // *Can. J. Microb.* 1994. N 40. P. 981–985.
16. *Smith I., Ferguson T. L., Carson B. L.* Metals in new and used petroleum products and by-products: quantities and consequences. New York: Elsevier, 1999. P. 124–144.

HEAVY METALS AS THE COMPONENT OF OIL POLLUTION

O. Karpyn*, N. Djura*, O. Tsvilynjuk*, O. Terek*, Z. Dinya, L. Simon****

**Ivan Franko National University of Lviv*

4, Hrushevskiyi St., Lviv 79005, Ukraine

e-mail: olgakarpyn@ukr.net

***College of Nyiregyhaza*

No 31/b, Sostoi St., Nyiregyhaza 4400, Hungary

The influence of oil pollution on the amount of heavy metals in soil and *Carex hirta* L. and *Vicia faba* L. plants was investigated. There was no direct connection between model oil pollution and heavy metals increase in soil. The concentration of heavy metals in oil polluted soil, did not significantly differ the control. *Carex hirta* plants growing on the oily soil contained significantly higher concentrations of heavy metals in aboveground part than the control ones.

Key words: oil pollution, heavy metals, soil, *Carex hirta*, *Vicia faba*.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ КАК КОМПОНЕНТ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ

О. Карпин*, Н. Джура*, О. Цвильнюк*, О. Терек*, З. Динь, Л. Шимон****

**Львовский национальный университет имени Ивана Франко*

ул. Грушевского, 4, Львов 79005, Украина

e-mail: olgakarpyn@ukr.net

***Высшая школа г. Ньиредьхаза*

ул. Шошто, 31/б, Ньиредьхаза, 4400, Венгрия

Исследовано влияние нефтяного загрязнения на содержание тяжелых металлов в почве и растениях *Carex hirta* L. и *Vicia faba* L.. В модельном эксперименте не установлена прямая связь между одноразовым нефтехимическим загрязнением и повышением содержания тяжелых металлов в почве. Концентрация тяжелых металлов в почве, загрязненной нефтью, практически не отличалась от контроля. Растения *Carex hirta*, которые росли на почве с нефтью, содержали в надземной части значительно высшие концентрации тяжелых металлов, чем контроль.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, тяжелые металлы, почва, *Carex hirta*, *Vicia faba*.

Стаття надійшла до редколегії 12.03.09

Прийнята до друку 28.04.09