

*На правах рукописи*

**Софинская Оксана Александровна**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ САМООЧИЩЕНИЯ ВЫЩЕЛОЧЕННОГО  
ЧЕРНОЗЕМА ОТ Н-АЛКАНОВ НЕФТИ НА ПРИМЕРЕ Н-  
ТРИДЕКАНА**

**03.00.16 – экология**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук**

**Казань – 2006**

Работа выполнена на кафедре моделирования экосистем и в лаборатории физики почвогрунтов Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова–Ленина».

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор Костерин Александр Васильевич

**Официальные оппоненты:** доктор биологических наук,  
профессор Копосов Геннадий Фёдорович,

доктор физико-математических наук,  
профессор Якимов Николай Дмитриевич

**Ведущее учреждение:** Институт экологии природных систем АН РТ.

Защита диссертации состоится \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 212.081.19 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И.Лобачевского Казанского государственного университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор \_\_\_\_\_ Г.А. Евтюгин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Углеводороды (УВ) поступают в почву в местах добычи, переработки, транспортировки, хранения и использования нефти и нефтепродуктов. Известно, что многие нефтяные УВ обладают мутагенным, в том числе канцерогенным и тератогенным действием. При технологической очистке почв от УВ главными проблемами являются низкая рентабельность методов и дополнительное антропогенное воздействие на окружающую среду нередко с усугублением вреда, нанесенного УВ [Ананьина и др., 2005]. Существующие методы очистки почв от нефтепродуктов позволяют удалять разлив с поверхности. В то же время часть загрязнения, которая проникла и задержалась в почве, может быть опасна для биоты даже в малых концентрациях (порядка  $10^{-4}$  %) [Пиковский, 1993]. Вследствие этого естественная способность почв к самоочищению на данный момент является предпочтительным процессом в случаях, когда разлив УВ с поверхности удален.

Биодеградация является ведущим процессом в самоочищении почв от УВ [Salanitro, 2001]. Влияние токсичности и биологической доступности на интенсивность биодеградации УВ исследовано достаточно хорошо. В то же время, влияние влажности на эту характеристику исследовано не для всех типов почв. Известно, что увлажнение некоторых почв до полной влагоемкости приводит к существенному увеличению скорости биодеградации УВ [Günter et al., 1996; Johnson, Scow, 1999]. Детальные исследования влияния влажности на биодеградацию УВ в выщелоченном черноземе в литературе встречены не были. Выщелоченный чернозем является одной из типичных почв нефтедобывающих районов республик Татарстан и Башкортостан, поэтому изучение его способности к самоочищению от нефтяных УВ актуально.

Важной стадией исследования процесса биодеградации УВ в грунтах является математическое моделирование. Существует стандартный набор уравнений, в рамках которого можно строить модели биодеградации. Задача моделирования состоит в адаптации общих моделей к экспериментальным условиям. При этом часто сложно выразить условия и результаты опытов в математическом виде, поэтому существующие модели биодеградации УВ далеко не всегда оснащены экспериментальными данными, и проверить их адекватность не представляется возможным. В этой связи работы, направленные на соединение экспериментального материала с математическими моделями, представляют научный интерес [Ризниченко, Рубин, 2004].

**Цель работы** - исследование способности выщелоченного чернозема к самоочищению при равномерном и ступенчатом распределении УВ (эффекта верхнего незагрязненного слоя).

Для достижения цели решались **конкретные задачи**:

1. Выбор модельного нефтяного УВ и его концентрации в почве.
2. Исследование влияния влажности почвы на ее способность к самоочищению.
3. Описание эффекта верхнего незагрязненного слоя в самоочищении почвы от УВ.
4. Построение математических моделей, численное определение и идентификация их параметров для всех вариантов эксперимента.

**Научная новизна и теоретическая значимость**:

1. Обнаружен и экспериментально доказан положительный эффект верхнего незагрязненного слоя в самоочищении почвы от n-тридекана.
2. Предложена математическая модель самоочищения почвы в условиях ее различной влажности.
3. Проведена верификация построенной модели и оценка ее чувствительности.

**Практическая значимость результатов исследований.** Работа носит теоретический характер. Построенная математическая модель позволяет прогнозировать динамику самоочищения почвы от n-алканов, а также эффективно выбирать способы управления этим процессом.

**Связь темы диссертации с плановыми исследованиями.** Работа выполнена на кафедре моделирования экосистем Казанского государственного университета в соответствии с планом госбюджетной темы НИР КГУ (№ государственной регистрации 01200215629) «Развитие теории и прикладных аспектов взаимодействия экзогенных веществ с компонентами природной среды» и в рамках проекта МНТЦ № 2419.

**Декларация личного участия автора.** Автор провел анализ литературных данных, поставил и выполнил эксперименты, получил и проанализировал их результаты, подобрал параметры математической модели, участвовал в их идентификации и анализе чувствительности.

**Апробация результатов.** Результаты исследований, изложенные в диссертации, были представлены и докладывались: на международной конференции Проблемы биодеструкции техногенных загрязнителей окружающей среды (г. Саратов, 2005); всероссийской конференции Современные аспекты экологии и экологического образования (г. Казань, 2005); на международной конференции Современные методы эколого-геохимической оценки состояния и изменений окружающей среды (г. Новороссийск, 2003); всероссийской конференции Фундаментальные физические исследования в почвоведении и мелиорации (г. Москва, 2003); на 6-м

международной конференции Internat. Symp. & Exhib. on environmental contamination in Central & Eastern Europe and Commonwealth of Independent States (г. Прага, 2003); 6-м и 7-м международном симпозиумах In-situ and on-site bioremediation (США, г. Орландо, 2003, г. Сандiego, 2001); 5-й, 6-й и 7-й Пушинских школах – конференциях Биология – наука 21-го века (г. Пущино, 2003, 2002, 2001); на международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2002» (г. Москва, 2002); на 4-м международном симпозиуме Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования (г. Пущино, 2001).

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Верхний незагрязненный слой почвы эффективно ускоряет самоочищение нижнего, загрязненного *n*-тридеканом.

2. При влажности выщелоченного чернозема 17-25% процесс самоочищения почти прекращается на некоторое время, что соответствует характерному участку с почти постоянной концентрацией *n*-тридекана на кривой самоочищения. При влажности более 25% такая особенность процесса не наблюдается.

3. Математическая модель самоочищения почвы от *n*-алканов нефти в условиях различной влажности хорошо согласуется с экспериментальными данными.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 16 научных работ, из них 2 статьи в журналах, 14 в сборниках материалов, трудов и тезисов докладов конференций и симпозиумов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (189 источника, из них 104 иностранных). Работа изложена на 126 страницах машинописного текста (включает 19 таблиц, 16 рисунков, 28 уравнений).

**Сокращения, использованные в работе:** *ДТ* – дизельное топливо; *ТД* – *n*-тридекан; *НВ* – наименьшая влагоемкость.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Глава 1. НЕФТЯНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ КАК ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ПОЧВ И СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ИХ ЛИКВИДАЦИИ**

Охарактеризовано влияние УВ на отдельные компоненты почвенной среды. Рассмотрен процесс биодegradации УВ в зависимости от класса УВ и условий среды. Проведено сравнение искусственных методов ликвидации УВ и самоочищения почв. Очерчены общая концепция и структура

математических моделей биодegradации УВ. Рассмотрены проблемы адаптации моделей к реальным условиям.

## Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В течение предварительных опытов решались задачи: 1) определение скорости самоочищения почвы от ряда УВ; 2) определение биометрических показателей устойчивости растений к загрязнению почвы УВ.

**Объекты предварительных опытов.** УВ: ДТ в концентрациях 0,5, 1, 2 и 5%; керосин в концентрациях 0,4, 0,7, 1,5 и 2%; смесь 1-метилнафталина и н-тетрадекана в концентрациях 0,5 и 1%; смесь псевдокумола и ТД в концентрациях 0,3 и 0,9%; ТД в концентрации 1% от массы почвы. Все загрязнители были жидкостями.

Почва: выщелоченный чернозем тяжелосуглинистый (Алексеевский район Республики Татарстан), типичная для нефтезагрязненных районов Республик Татарстан и Башкортостан. Характеристики: плотность сложения - 1,1 г/см<sup>3</sup>; полная влагоемкость - 57, НВ – 37% вес. [Смирнова, 2003]; рН 5,88; азот щелочногидролизующий – 122, фосфор подвижный – 200, углерод органический – 35,5 мг/кг.

Растения: амарант багряный (*Amaranthus cruentus* L.), кукуруза обыкновенная (*Zea mays* L., с. РОС-151МВ), овес посевной (*Avena sativa* L., с. ЛОСЗ), ячмень обыкновенный (*Hordeum vulgare* L., с. Эльф), просо посевное (*Panicum miliaceum* L., с. Казанское кормовое).

**Методы предварительных опытов.** Подготовка почвы. Почва готовилась в соответствие с международными стандартами 1998 г. [ISO 11269 РТ\*L 93 – 4851903 0547792 283]. Затем ее смешивали с УВ и помещали в герметичную емкость, которую выдерживали при комнатной температуре 20 дней. После этого осуществляли набивку сосудов.

Влажность почвы поддерживалась на уровне 24% [ISO 11269 РТ\*L 93 – 4851903 0547792 283]. Стока из сосудов не происходило.

В сосуды с почвой высевали семена растений. Всхожесть, высота, биомасса и длина корней растений учитывались согласно [ISO 11269 РТ\*L 93 – 4851903 0640941 LTL]. Площадь корневых систем измерялась методом метиленовой сини [Колосов, 1962].

Агрохимические показатели почвы определяли стандартными методами: влажность – после сушки при 105°C [Ягодин, ISO 11269 РТ\*L 93 – 4851903 0547792 283], рН<sub>KCl</sub> – потенциметрически, содержание азота щелочногидролизующего – по Корнфилду, Р<sub>подвиж.</sub> и К<sub>обм.</sub> – по Чирикову, С<sub>орг.</sub> – по Тюриной [Аринушкина, 1970].

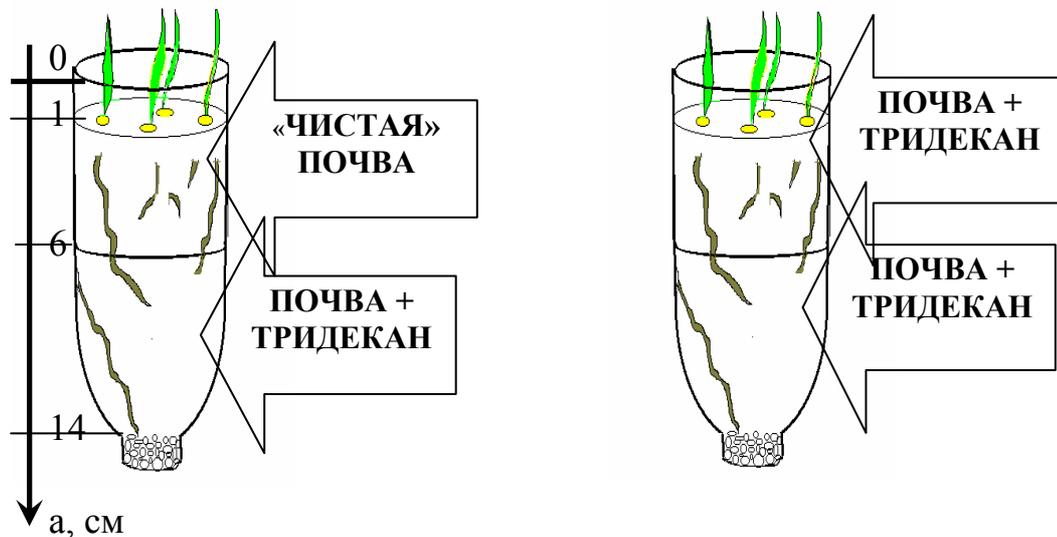
Количественное определение содержания УВ в почве проводилось методом газожидкостной хроматографии. Использовалась хроматографиче-

ская насыпная колонка длиной 1 м. Порог обнаружения составлял 0,001% вес. (соответствует в данном случае 0,1% относительной ошибки). Относительная погрешность ввода пробы в колонку составляла 5%.

**Объекты основного эксперимента.** УВ - ТД ( $C_{13}H_{28}$ ), н-алкан, в концентрации 1% вес. Растение: овес.

**Методы основного эксперимента.** Постановка эксперимента. Насыпали друг на друга два слоя почвы: загрязненный ТД, а поверх его – незагрязненный, **рисунок 1**. В дальнейшем мы обозначим этот тип загрязнения почвы как «0/ТД», а тип с равномерным распределением ТД – как «ТД/ТД». Объемы обоих слоев были равными.

Условия проведения эксперимента. Экспериментальные сосуды соответствовали основным требованиям международных стандартов [ISO 11269 PT\*L 93 – 4851903 0547792 283]. Набитая в сосуды почва увлажнялась до содержания влаги 8 - 37% вес. Влажность поддерживалась постоянной в течение опыта. Стока из колонок не происходило. В некоторые колонки были посеяны семена овса. К моменту завершения опытов проростки достигали 10-дневного возраста.



**Рисунок 1** - Схема основного эксперимента.

Отбор проб. Разбор колонок проводили после их разрезания по первоначальной линии раздела слоев, приграничные 2 см почвы отбрасывали.

Расчет количества ТД на 1 г абсолютно сухой почвы осуществлялся с учетом полноты экстракции гексаном из почвы с различной влажностью. Полноту экстракции определяли в серии вспомогательных экспериментов.

Статистическая обработка результатов эксперимента велась по диапазонам влажности почвы, сформированным из физических соображений.

Для проверки гипотезы об эффекте верхнего незагрязненного слоя варианты с незагрязненным слоем сверху и без него сравнивались между собой с помощью критерия знаков, дисперсионного анализа, t-теста. Величина эффекта верхнего слоя оценивалась по t-критерию.

### **Глава 3. ВЫБОР ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОСНОВНОГО ЭСПЕРИМЕНТА**

По результатам определения содержания УВ в почве установлено, что наибольшей точностью определения характеризовался ТД.

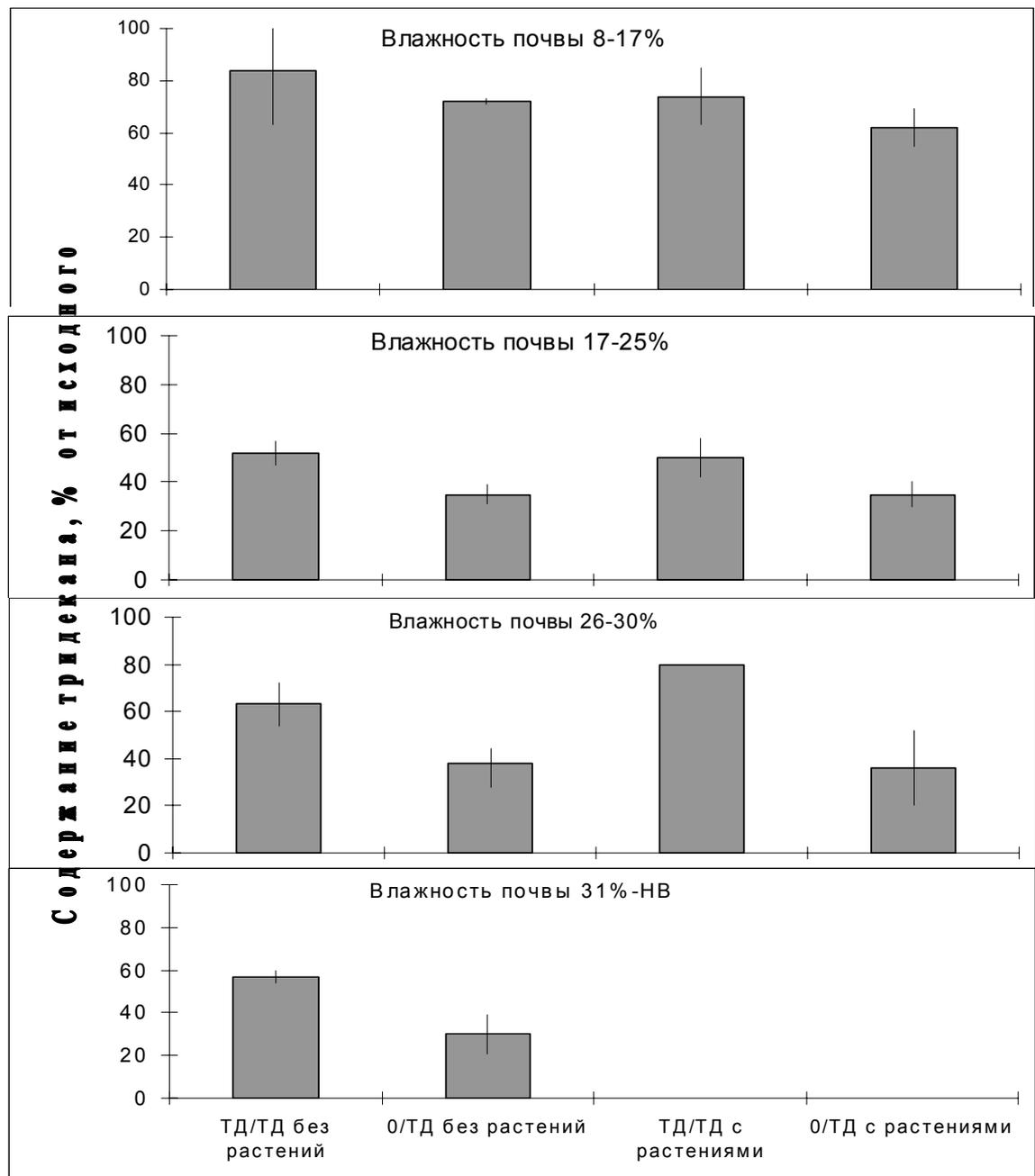
Для основного эксперимента из растений был выбран овес в силу относительно высокой устойчивости к УВ, отзывчивости на применение методов мелиорации, воспроизводимости биометрических параметров.

Эффект фитореабилитации наблюдался при самоочищении почвы от керосина, ТД (под проростками) и смеси 1-метилнафталина с н-тетрадеканом (под 5-недельными растениями). Эффект фитореабилитации не обнаружен при загрязнении почвы смесью псевдокумола с ТД (под проростками).

### **Глава 4. САМООЧИЩЕНИЕ ПОЧВЫ ОТ Н-ТРИДЕКАНА**

#### **Самоочищение почвы в течение 14 дней опыта.**

Влияние влажности. В варианте «ТД/ТД» без растений интенсивность самоочищения почвы возрастала с ростом влажности до 25%. В варианте «ТД/ТД» с растениями при влажности почвы 17-25% самоочищение от ТД происходило полнее, чем при влажности 8-17%. В диапазоне влажности 8-25% влияние растений на деградацию ТД существенно не проявилось, **рисунк 2**.



**Рисунок 2** - Влияние влажности почвы и варианта набивки колонок на среднее содержание ТД после 14 дней опыта.

В варианте «0/ТД» интенсивность самоочищения почвы возрастала в 2 раза при влажности почвы выше 17% по сравнению с более низкой влажностью. При влажности почвы 8-17% растения незначительно ускорили самоочищение почвы, **рисунок 2**.

Был обнаружен достоверный эффект верхнего незагрязненного слоя в самоочищении почвы от ТД (вероятность наличия близка к 1), который проявлялся как усиление самоочищения в варианте «0/ТД» по сравнению с вариантом «ТД/ТД». Статистическая обработка данных показала, что эф-

фekt верхнего незагрязненного слоя в деградации ТД практически не зависел от влажности почвы, **таблица 1**. Величина эффекта верхнего слоя рассчитывалась как разница в содержании ТД:

$$\text{ЭВС} = \langle \text{ТД/ТД} \rangle - \langle 0/\text{ТД} \rangle.$$

**Таблица 1** - Эффект верхнего незагрязненного слоя в самоочищении почвы от ТД при длительности опыта 14 дней, % от исходного содержания ТД.

Влажность почвы, %	Вариант	
	Без растений	С растениями
8-17	27±1	12±5
17-25	19±2	19±3
26-30	28±4	44±16
31-НВ	27±7	-

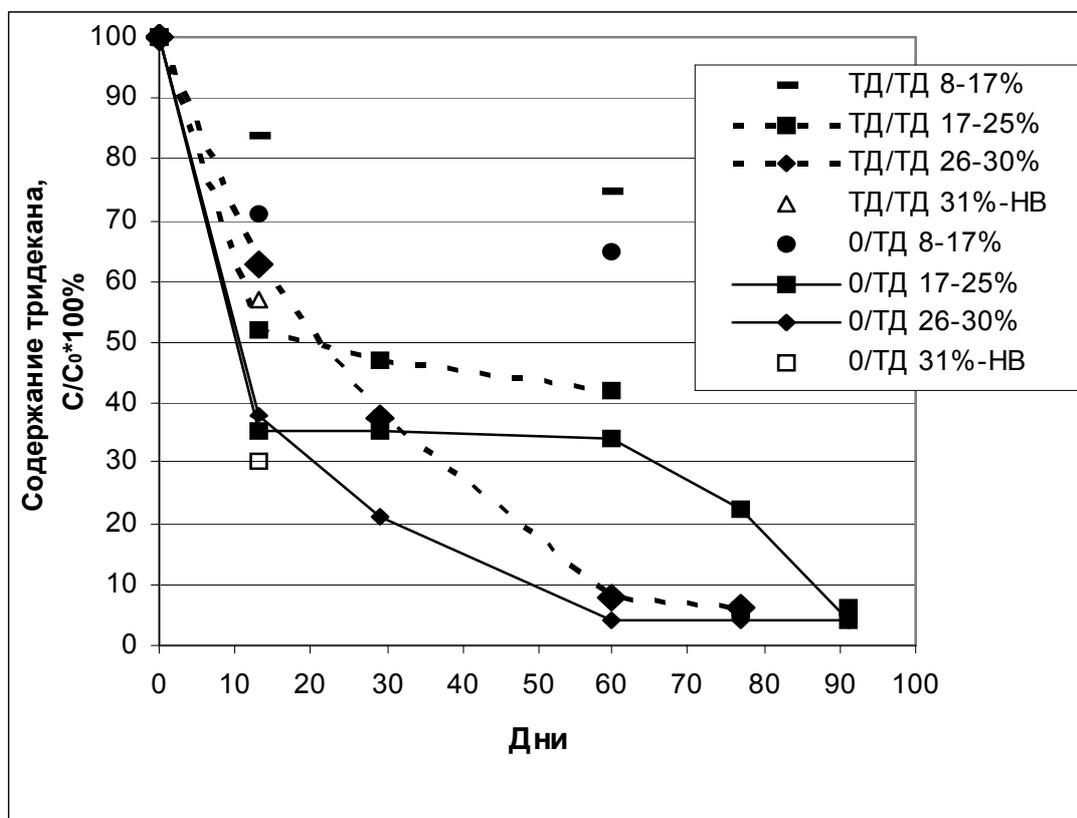
#### Динамика самоочищения почвы от ТД.

Выявлена динамика самоочищения почвы от ТД в зависимости от разных почвенных условий, **рисунок 3**. Скорость самоочищения в интервале 60-77-го дней достигала 0 при влажности почвы 26-30% в варианте «0/ТД» при остаточном содержании ТД 0,04% вес., а в варианте «ТД/ТД» – 0,06-0,08% вес. Вероятно, дальнейшему извлечению ТД препятствовало снижение его позиционной доступности. Может быть вероятным и то, что вследствие малого количества ТД произошел переход через пороговую ценность данного субстрата (теорема Чернова), и микроорганизмы от него отказались.

На 30-й день опыта при влажности почвы 17-25% в варианте «0/ТД» скорость самоочищения упала до 0. Наибольшее количество ТД на 30-й день разложилось в варианте «0/ТД» при влажности почвы более 26%. На 60-й день опыта наименьшее количество ТД содержалось, как и на 30-й день, в варианте «0/ТД» при влажности почвы более 26%, а наибольшее - при влажности почвы 8-17% в варианте «ТД/ТД». 60-й день опыта показал, что влажность почвы влияла на ее самоочищение сильнее, чем верхний незагрязненный слой. При влажности почвы 17-25% скорость самоочищения была в 5-10 раз меньше, чем при влажности почвы более 26%. На 77-й день опыта при влажности 17-25% скорость самоочищения выросла в варианте «0/ТД». К 91-му дню опыта при влажности почвы 17-25% самоочищение продолжалось в вариантах «0/ТД» и «ТД/ТД» приблизительно с одинаковыми скоростями.

### Общие тенденции.

Эксперимент подтвердил, что при влажности выщелоченного чернозема выше 26% ТД наиболее доступен для деградации, **рисунок 3**.



**Рисунок 3** - Динамика биодegradации тридекана в почве при различных уровнях влажности почвы и вариантах набивки сосудов.

Эффект верхнего незагрязненного слоя снижался в зависимости от продолжительности опыта, **таблица 2**. До 60 дня опыта эта тенденция была слабо выражена при влажности почвы 17-25%. При иной влажности падение эффекта верхнего слоя с самого начала опыта было значительным.

**Таблица 2** - Эффект верхнего незагрязненного слоя почвы в самоочищении почвы от ТД, % от исходного содержания.

Влажность почвы, % Дни	8-17	17-25	26-30	31-НВ
14	27	19	28	27
30	-	12	17	-
60	10	12	4	-
77	-	-	2	-
91	-	2	-	-

Наличие эффекта верхнего слоя согласуется с литературными данными [Günter et al., 1996]. Проведено сравнение данного эффекта в рассматриваемом черноземе (Почва 1) и почве, характеристики которой отражены в **таблице 3** (Почва 2). Почва 2 содержала меньшее количество  $C_{орг.}$  и  $P_{подвижн.}$ , чем Почва 1, и была загрязнена смесью алканов с ПАУ. Достоверных отличий в эффекте верхнего незагрязненного слоя под растениями в Почве 1 и Почве 2 не обнаружено.

**Таблица 3** – Характеристики почвы, сравниваемой с экспериментальной. Место отбора – Тюрингия (Германия) [Günter et al., 1996].

гранулометрический состав, %	
песок -	39
глина -	18
ил -	43
химический состав, мг/кг:	
рН -	7,2
азот -	130
фосфор -	104
углерод органический -	20
плотность сложения, г/см <sup>3</sup>	1,02

## Глава 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ САМООЧИЩЕНИЯ ПОЧВЫ ОТ Н-ТРИДЕКАНА

**Обозначения и их физический смысл:**  $t$  – время,  $x$  - вертикальная координата,  $C$  - концентрация ТД,  $M$  - концентрация биомассы углеводородокислителей,  $\mu$  - максимальная удельная скорость активизации микробов,  $D$  - эффективный коэффициент диффузии в пористой среде для загрязнителя или биомассы в почве,  $V$  - скорость,  $\alpha$  – коэффициент стабилизации микробного сообщества почвой,  $\beta$  - количество ТД, поедаемое 1-м граммом микробной популяции,  $\gamma$  - коэффициент влияния отходов на рост биомассы,  $\tilde{\alpha}$  - коэффициент естественной деградации  $U$ ,  $\tilde{\gamma}$  - «кинетический коэффициент» накопления отходов,  $K_1$  - концентрация ТД, при которой скорость его потребления =1/2 от максимальной,  $K_2$  - концентрация микроорганизмов, при которой скорость их размножения =1/2 от максимальной,  $K_3$  - концентрация микроорганизмов, при которой скорость производства отходов ими =1/2 от максимальной,  $M_0$  - начальная биомасса микробов,  $M_0^*$  - ёмкость почвы для микробов при содержании ТД = 0,  $M_1^*$  - ёмкость почвы для микробов при содержании ТД = 1,  $U_0$  - начальная концентрация отходов,  $C_0$  - начальная концентрация тридекана,  $m$  – пористость,  $S$  - влагонасыщенность почвы.

### Концепция модели.

Изначальная форма модели предполагала балансы ТД и микроорганизмов в поровой среде:

$$mS \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(VC)}{\partial x} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \beta j(M, C)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} + \frac{\partial(MV)}{\partial x} = D_2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + j(M, C) - f(M - M^*) \quad (1, 2).$$

Начальные условия:  $M(0, x) = M_0$ ,  $C(0, x) = C_0$ ; граничные:  $M(t, 0) = M^*$ ,  $VM(t, a) - D \frac{\partial M}{\partial x}(t, a) = 0$ .

Функция микробной активности  $j(M, C)$  задавалась с помощью двухчленного уравнения Моно [Essaid et al., 1995]:  $j(M, C) = \mu \frac{C}{K_1 + C} \cdot \frac{M}{K_2 + M}$  (3).

Стабилизирующее действие почвенных условий на микробное сообщество было выражено через функцию  $f(M - M^*)$ , которую приняли линейной:  $f(M - M^*) = \alpha \cdot (M - M^*)$  (4).

Предположения следующие:

1) в почве присутствуют микроорганизмы – потенциальные окислители ТД; 2) данные микроорганизмы в загрязненной почве используют ТД в

качестве единственного источника питания; 3) почвенная среда однородна по всем характеристикам [Mailloux et al., 1997]; 4) подавляющее количество активных микроорганизмов и ТД находится в сорбированном состоянии.

### Упрощение и решение уравнений.

После обезразмеривания уравнений, подстановки характерных величин на основании литературных данных [Билай, Коваль, 1980, Мироненко, 1983, Перт, 1978, Choi, Sorarcioglu, 1997, Sorarcioglu, 1995, Kim, Sorarcioglu, 1997, Murphy et al., 1997] и ликвидации незначимых членов в модели (1, 2) система упрощается:

$$\frac{\partial C'}{\partial t'} = -\frac{\beta\mu}{C_0} \cdot \frac{C'}{K'_1+C'} \cdot \frac{M'}{K'_2+M'}$$

$$\frac{\partial M'}{\partial t'} = -\alpha(M'-1) \quad (5, 6).$$

Полученная система решается аналитически:

$$K'_1 \ln C'+C' = -\beta\mu \cdot \frac{t'}{K'_2+1} + \frac{\beta\mu}{\alpha} \cdot \frac{K'_2}{K'_2+1} \cdot \ln \frac{K'_2+1 - \exp(-\alpha \cdot t')}{K'_2} + 1 \quad (7).$$

### Численное нахождение параметров модели.

Нахождение значений коэффициентов проводилось методом наименьших квадратов по отклонению моделируемых концентраций УВ от экспериментальных. Результат моделирования представлен на **рисунке 4А**.

Была оценена чувствительность модели к изменению каждого из параметров. Функция чувствительности имела вид:

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial C}{\partial \alpha_j}(t, \dots) dt = A_j \quad (8), \text{ где } \partial \alpha_j - \text{изменение конкретного параметра. } A_j$$

сравнивалось с ошибкой эксперимента, равной  $0,05C$ , и делался вывод о допустимых пределах вариации параметра без потери точности модели. Полученные значения параметров приведены в **таблице 4**.

### Физическое описание модельного процесса при влажности почвы 26-30%.

Анализ чувствительности модели подтвердил незначимость процесса микробного роста за счет потребления тридекана. Микробный рост происходит в данной модели за счет выполнения микробной емкости почвы, которая постоянна.

Из данных **таблицы 4** следует независимость удельного количества потребляемого ТД ( $\beta$ ) и удельной скорости активизации латентных микроорганизмов почвы ( $\alpha$ ) от эффекта верхнего слоя. Однако удельная скорость микробного роста ( $\mu$ ) становится выше под действием эффекта верхнего слоя. Таким образом, эффект верхнего слоя выражается, в частности, в

создании более благоприятных условий для размножения микроорганизмов – деструкторов, а не для их активизации или транспорта.

Вариант «ТД/ТД» демонстрирует снижение микробной емкости среды относительно варианта «0/ТД». Данный факт, вероятно, указывает на большую биодоступность ТД при наличии верхнего слоя незагрязненной почвы.

При статистическом анализе экспериментальных данных была обоснована гипотеза о большем биоразнообразии микробиокомплекса в варианте «0/ТД» по сравнению с вариантом «ТД/ТД». Эта гипотеза в сочетании со стимуляцией  $\mu$  и  $M^*$  верхним незагрязненным слоем указывает на возникновение «эффекта опушки» при контакте загрязненной почвы с незагрязненной.

**Таблица 4** - Интервалы значений параметров частной модели биодеградации ТД в почве при влажности 26-30%.

$i$	«0/ТД»	«ТД/ТД»
$\alpha$	1÷5	2÷5
$\beta$	48÷50	48,5÷49,5
$\mu$	0,00263÷0,00275	0,0015÷0,0019
$K_1$	2,16÷2,26	0,99÷1,03
$K_2$	0,13÷0,19	0,53÷0,57
$M^*$	1÷1,6	0,89÷0,95

#### **Переход от частного к общему случаю.**

Частная модель непригодна для моделирования случаев приостановки самоочищения, которые имели место в эксперименте. Соответственно была выдвинута гипотеза: в процессе жизнедеятельности микроорганизмы – углеводородокислители выделяют продукты, которые при определенных концентрациях  $U$  становятся несовместимыми с потреблением ТД. При достаточно высокой влажности почвы распад  $U$  идет быстрее, чем накопление; при более низкой влажности распад  $U$  отстает от их накопления. Утилизация  $U$  может идти под действием организмов – редуцентов более высокого порядка, чем углеводородокисляющие.

Для математической реализации данной гипотезы система (5, 6) нуждалась в модификации. Теперь потенциальная микробная емкость среды  $M^*$  стала функцией от  $C$ . Тогда преобразованная система уравнений выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\beta\mu \frac{C}{K_1 + C} \cdot \frac{M}{K_2 + M}$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \mu \frac{C}{K_1 + C} \cdot \frac{M}{K_2 + M} - \alpha \cdot (M - M^*[C]) - \gamma \frac{MU}{K_3 + M}$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\tilde{\alpha}U + \tilde{\gamma} \frac{MU}{K_3 + M}$$

$$M^*(C) = M_1^* + (M_0^* - M_1^*)(1 - C) \quad (9, 10, 11, 12).$$

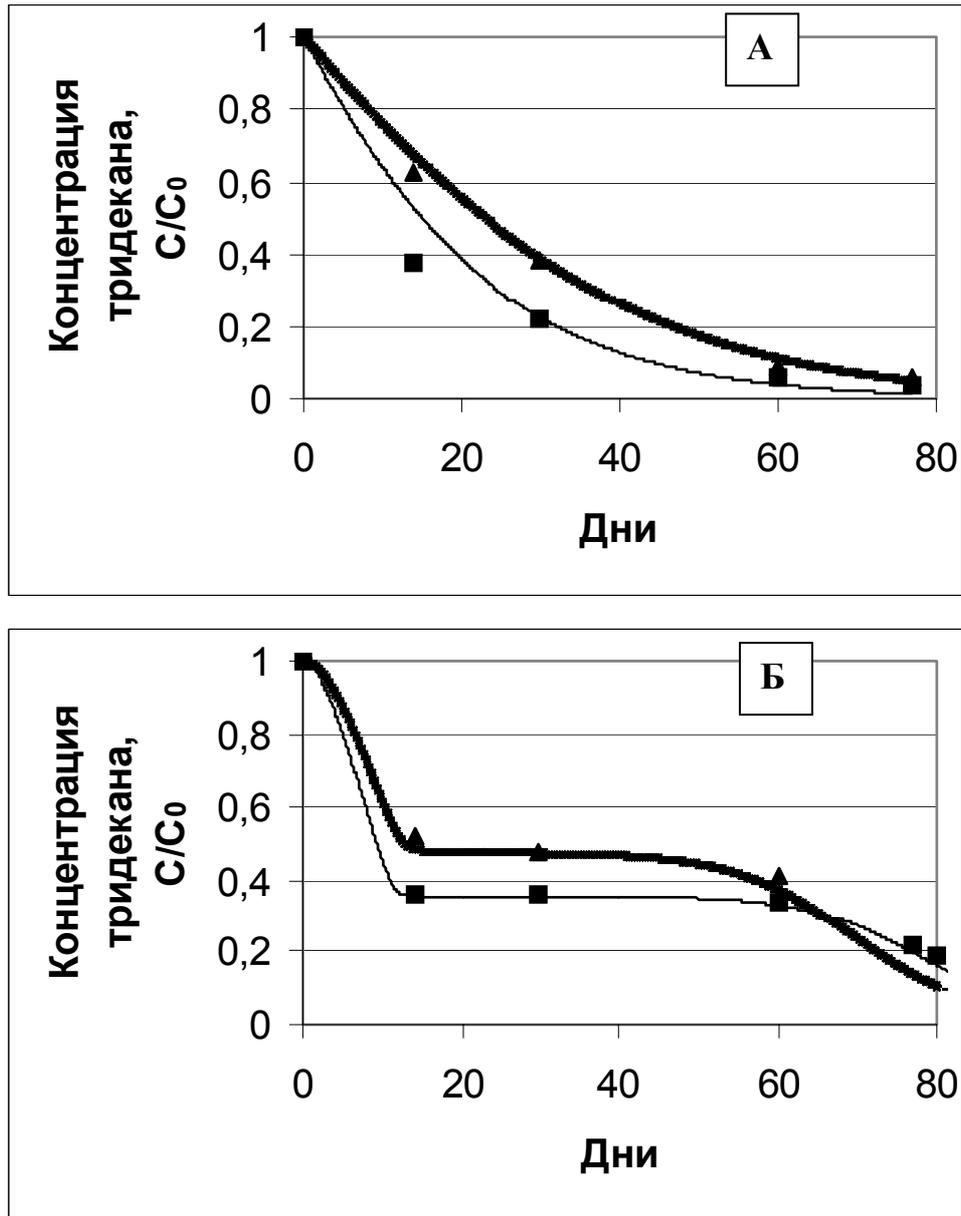
Начальные условия для данной модели:  $C(t=0) = 1$ ,  $M(t=0) = M_0$ ,  $U(t=0) = U_0$ . Так же, как в случае частной модели, в численном эксперименте были определены значения параметров общей модели, **таблица 5**.

**Численное нахождение параметров расширенной модели и ее чувствительности при влажности почвы 17-25%.**

Описание процесса самоочищения почвы от ТД при влажности 17-25% возможно проводить лишь в рамках общей модели, **рисунок 4Б**. Найденные численно значения параметров рассматриваемой модели приведены в **таблице 5**.

**Таблица 5** - Значения параметров расширенной модели.

i	при влажности почвы 26-30%		при влажности почвы 17-25%.	
	«0/ТД»	«ТД/ТД»	«0/ТД»	«ТД/ТД»
$\alpha$	5	5	0,041÷0,053	0,03÷0,04
$\beta$	5	5	1,205÷1,215	1,24÷1,27
$\gamma$	любое	любое	0,31÷0,37	4,8÷5,1
$\mu$	0,02	0,014	0,294÷0,296	0,25÷0,26
$\tilde{\alpha}$	1÷7	1÷7	0,296÷0,303	0,286÷0,301
$\tilde{\gamma}$	0÷2	0÷2	7,96÷8,03	7,9÷8,1
$K_1$	1,3	1,3	0,55÷0,56	0,61÷0,66
$K_2$	0,1	0,1	0,625÷0,638	0,66÷0,69
$K_3$	любое	любое	1,920÷1,936	1,90÷1,96



**Рисунок 4** – Модельные кривые (линии) и экспериментальные данные (точки): **А** - при влажности почвы 26-30% вес.; **Б** - при влажности почвы 17-25% вес. ▲ - концентрации ТД в почве без эффекта верхнего незагрязненного слоя, ■ – с эффектом верхнего слоя.

После оценки параметров вид модели (9-12) для влажности почвы 17-25% упрощается:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\beta\mu \frac{C}{K_1 + C} \cdot \frac{M}{K_2 + M},$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \mu \frac{C}{K_1 + C} \cdot \frac{M}{K_2 + M} - \gamma \frac{MU}{K_3 + M},$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \tilde{\gamma} \frac{MU}{K_3 + M}$$

(13, 14, 15).

От случаев с влажностью 26-30% систему (13-15) отличает незначительность микробного роста за счет выполнения микробной емкости почвы. В варианте «0/ТД» микробный рост происходит за счет потребления ТД и ингибируется продуктом U.

## **ВЫВОДЫ**

1. Обнаружен и проверен эффект верхнего незагрязненного слоя в самоочищении почвы от ТД. Математически он выражается в создании благоприятных условий для размножения микроорганизмов при контакте загрязненной и незагрязненной почвы. Эффект верхнего слоя практически не зависел от влажности почвы.

2. Подтверждено, что увеличение влажности выщелоченного чернозема повышает среднюю скорость самоочищения почвы от ТД за 60 суток.

3. При влажности почвы 17-25% самоочищение от ТД приостанавливалось после 14 дней опыта и возобновлялось на 60-й день. Математическая модель для данного случая базируется на гипотезе об автоингибировании самоочищения почвы.

4. Влажность оказывала на динамику самоочищения почвы большее влияние, чем верхний незагрязненный слой.

5. Построена математическая модель, адекватно описывающая самоочищение при разных уровнях влажности, равномерном и ступенчатом распределении загрязнителя в почве.

6. Определены параметры, а так же чувствительность модели к их изменению.

## **Благодарность**

Автор работы благодарит за ценные консультации и помощь в освоении практических навыков: к.б.н. Зарипову С.К., к.х.н. Неклюдова С.А., к.х.н. Игнатьева Ю.А., вед.инженера Чистову В. А.; за помощь в выборе объектов исследования: к.б.н. Газизова И.С.; за помощь в получении промежуточных результатов: д.б.н., проф. Бреус И.П.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Костерин А.В. Эффект влажности и верхнего техногенно незагрязненного слоя почвы в биодegradации тридекана / А.В. Костерин, О.А. Софинская // Вестник Самарского ГУ. – 2004, 2-й спец. вып. - С. 158-175.

2. Sofinskaja O.A. Effect of petroleum hydrocarbons on plant root growth in soil / O.A. Sofinskaja, E.M. Nasyrova, I.P. Breus // Environm. Radioecol. & Appl. Ecol. – 2003. - V.9. №3. - P. 31-38.

3. Костерин А.В. Моделирование биодеструкции тридекана в выщелоченном черноземе при ступенчатом распределении загрязнителя / А.В. Костерин, О.А. Софинская // Проблемы биодеструкции техногенных загрязнителей в окружающей среде: Материалы междунар. конф. – Саратов: Научная книга, 2005. - с. 77-78.

4. Костерин А.В. Физическое и математическое моделирование эффекта верхнего техногенно незагрязненного слоя почвы в биодegradации тридекана / А.В. Костерин, О.А. Софинская // Современные аспекты экологии и экологического образования: Материалы всеросс. научн. конф. – Казань: КГУ, 2005. -

5. Софинская О.А. Агрехимические показатели биологическая активность загрязненного углеводородами выщелоченного чернозема под растениями амаранта и кукурузы / О.А. Софинская, С.К. Зарипова, И.П. Бреус // Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования: Труды 4-го междунар. симп. - М.: Изд-во РУДН, 2001. Т.1. - С. 104-106.

6. Бреус И.П. Фитоиндикация углеводородного загрязнения выщелоченного чернозема / И.П. Бреус, С.К. Зарипова, О.А. Софинская // Труды 11 Международного симпозиума по биоиндикаторам. - Сыктывкар, 2001. – с.140-141.

7. Софинская О.А. О моделировании влияния углеводородных загрязнений на корневое питание растений / О.А. Софинская // Ломоносов-2002: Материалы междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и мол. Ученых. – М.: МГУ, 2002. вып.7. - С. 54.

8. Софинская О.А. Метод лабораторного исследования скорости дegradации углеводородов в почве под растениями / О.А. Софинская, Э.М. Насырова // Современные методы эколого-геохимической оценки состояния и изменений окружающей среды: Сб. материалов докл. Междунар. школы. - Новороссийск, 2003. - С. 28-29.

9. Софинская О.А. Экспериментальное оснащение модели роста и влагопотребления корневой системы растений в почве / О.А. Софинская // Фундаментальные физические исследования в почвоведении и мелиорации: тр. всеросс. конф. - М.: МГУ, 2003. - С. 251-253.

10. Norina E.S. The reply of microorganisms of leached chernozem on the hydrocarbon pollution under cereal plants / E.S. Norina, S.K. Zaripova, O.A. Sofinskaja // 6-th Internat. Symp. & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe and Commonwealth of Independent States. Environmental contamination: Proceedings of Symposium. - Prague, 2003. - С. 91.

11. Zaripova S.K. The influence of soil planting on dissipation of hydrocarbons in leached chernozem / S.K. Zaripova, E.S. Norina, O.A. Sofinskaja, I.P. Breus // In-situ and on-site bioremediation: Poster abstract of the 7-th Internat. Symp. - Orlando, 2003. - №205.

12. Софинская О.А. Влияние углеводородного загрязнения на агрохимические показатели и биологическую активность выщелоченного чернозема / О.А. Софинская, С.К. Зарипова // Биология – наука 21-го века: сб. тез. 5-й Пущинской школы – конф. мол. ученых. - Пущино, 2001. - С. 292.

13. Софинская О.А. Устойчивость сельскохозяйственных культур к загрязнению почвы ДТ / О.А. Софинская, И.П. Бреус, Н.С. Архипова // Биология – наука 21-го века: сб. тез. 5-й Пущинской школы – конф. мол. ученых. - Пущино, 2001. - С. 291.

14. Софинская О.А. Моделирование роста поверхности корней растений в почве, загрязненной углеводородами / О.А. Софинская // Биология – наука 21-го века: сб. тез. 6-й Пущинской школы – конф. мол. ученых. - Пущино, 2002. Т.1. - С. 192.

15. Софинская О.А. Устойчивость растений *Zea mays* L. к углеводородному загрязнению почвы / О.А. Софинская // Биология – наука 21-го века: сб. тезисов 7-й Пущинской школы – конф. мол. ученых. - Пущино, 2003. - С. 131.

16. Breus I.P. Green-house scale evaluation of phytoremediation of fuel-contaminated soil using fodder plants / I.P. Breus, O.A. Sofinskaja, S.K. Zaripova, V.A. Breus // In-situ and on-site bioremediation: Poster abstract of the 6-th Internat. Symp. - San-Diego, 2001. – P. 457.