

## Влияние гуминовых препаратов на биоактивность почвогрунта с фосфогипсом

© 2011. М. А. Каниськин<sup>1</sup>, аспирант, А. А. Изосимов<sup>1</sup>, аспирант, В. А. Терехова<sup>1,2</sup>, д.б.н., зав. лаб., О. С. Якименко<sup>1</sup>, к.б.н., с.н.с., М. А. Пукальчик<sup>3</sup>, аспирант,

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

<sup>2</sup>Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН,

<sup>3</sup>Вятский государственный гуманитарный университет,

e-mail: kaniskinmaksim@gmail.com

Исследовано влияние ряда гуминовых препаратов (ГП) на проявление экотоксичности модельных почвогрунтов (МПГ), содержащих фосфогипс (ФГ). С помощью стандартизованных тест-культур (*Daphnia magna*, *Scenedesmus quadricauda*, *Sinapis alba*) установлено, что ГП из торфа – Pe-FlexK и угля – BC-EnK снижают токсичность смеси МПГ и ФГ. Детоксицирующая активность ГП падает при увеличении их концентрации в МПГ (с 0,005% до 0,02%) и увеличении дозы внесения ФГ (с 3,3% до 7,5%).

Influence of some humic products (HP) on ecotoxicity of model soils mixtures (MS) with phosphogypsum (FG) is investigated. Using the standardized test-cultures (*Daphnia magna*, *Scenedesmus quadricauda*, *Sinapis alba*) it is established that humates originated from peat – Pe-FlexK and from coal – BC-EnK reduce toxicity of MS and FG mixtures. Detoxication activities of HP decrease at increasing of their concentrations in mixtures from 0,005% to 0,02% and increase the share of phosphogypsum from 3,3% to 7,5%.

Ключевые слова: гуматы, токсичность, биотестирование, детоксикация, экологическое нормирование

Key words: Humates, toxicity, biotesting, detoxication, ecological standardization

### Введение

В современной концепции нормирования вредных воздействий и качества объектов окружающей среды большое значение в определении уровня экологического неблагополучия придаётся биотическим показателям. Оценку и нормирование факторов, способных приводить к ухудшению условий существования живых организмов, рекомендуется проводить как биоиндикационными методами наблюдения *in situ*, так и методами экспресс-биотестирования образцов *ex situ* по реакции стандартизованных тест-культур в лабораторных условиях, так называемыми методами «опережающего контроля» [1].

В связи с решением проблемы озеленения и рекультивации загрязнённых участков территорий в урбоэкосистемах активно используются различные минеральные и органические добавки к почвам и почвогрунтам, действие которых на биоту не всегда благоприятно. К таким мелиорирующим компонентам относится фосфогипс.

Фосфогипс (ФГ) – побочный продукт производства экстракционной фосфорной кислоты,

получаемой при разложении фосфатного сырья или апатитового концентрата смесью серной и фосфорной кислот дегидратным способом. Возможность использования этого вида многотоннажного отхода химической промышленности как вторичного минерального ресурса подтверждена нормативными документами – ГОСТ 25916-83, ГОСТ 30772-2001. Фосфогипс находит разностороннее применение в народном хозяйстве. Питательная ценность ФГ обуславливает его использование в качестве добавки к почвогрунтам, потребность в которых неуклонно растёт. Наличие в нём таких важных элементов питания растений, как кальций, фосфор, сера, делают его привлекательным в качестве удобрения на бедных почвах [2]. Используют ФГ и в качестве мелиоранта почв солонцовых комплексов [3].

Широкое применение ФГ, однако, сдерживается тем, что наряду с основным действующим веществом (гипсом) он содержит большое количество примесей – соединения стабильного стронция, фтора, кадмия и других элементов. Частично нейтрализовать токсическое действие примесей ФГ можно, как экспериментально показано, внесением органического вещества [4].

В настоящее время освоено производство широкого спектра гуминовых препаратов (ГП) из различных источников – углей, торфов, промышленных органических отходов. Гуматы рекомендованы к применению в качестве почвенных кондиционеров для улучшения свойств почвы или для нейтрализации токсикантов [5]. В связи с этим практический интерес представляет оценка детоксицирующей активности промышленных ГП по отношению к токсичным компонентам фосфогипса, входящего в состав модельного почвогрунта.

Широко известна возможность использования гуминовых соединений для детоксикации загрязняющих веществ органической природы, например, таких как нефтепродукты [6], для очистки грунтовых вод [7] и почв от тяжёлых металлов [8]. Благодаря двучленности химической структуры (наличию хорошо гидролизуемой периферической части и негидролизуемого ядра) [9], а также большому разнообразию функциональных групп [10], гуминовые вещества представляют большой интерес в качестве детоксицирующих агентов. Однако механизм их действия исследован недостаточно. Известно, что действие гуминовых веществ может быть прямым – связывание, например, ионов тяжёлых металлов в комплекс с функциональными группами [8], либо косвенным – стимулирование активности живых организмов [11], а также модулирование жизнедеятельности представителей биоты, участвующих в деструкции поллютанта [12]. Весьма вероятно, что ГП разного происхождения (из углей, торфов и промышленных органических отходов) и, соответственно, различающиеся по химическому строению, могут различаться и по детоксицирующему эффекту в отношении компонентов фосфогипса.

С помощью биотестирования на стандартизованных тест-организмах можно выявить потенциальную экологическую опасность почв и почвогрунтов [13], а также нормиро-

вать внесение биобезопасных добавок (фосфогипса, гуматов и др.).

**Цель исследования** – оценка биоактивности почвогрунта с разным содержанием фосфогипса (ФГ) и влияние ряда гуминовых препаратов (ГП) разного происхождения и содержания на ее изменение.

### Материалы и методы

Исследование проводили в условиях лабораторных экспериментов с использованием модельного почвогрунта (МПГ), приготовленного промышленным способом в соответствии с международным стандартом ИСО 11268-1. Состав МПГ: каолин - 20%; переходный торф - 10%, строительный песок с размером частиц 0,2-0,4 мм - 70% [14].

В работе исследовали три разности МПГ с содержанием фосфогипса – 0%; 3,3% и 7,5% (по массе). Используемый в экспериментах фосфогипс (ФГ) представлял собой продукт переработки фосфатного апатитового сырья (хибинского апатита Кировского месторождения).

Химический состав ФГ (% по массе): CaO – 29,36; SO<sub>2</sub> – 43,55; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>общ</sup> – 0,36; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>вод</sup> – 0,01; SrO<sub>общ</sub> – 2,34; SrO<sub>вод</sub> – 0,064; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,12; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,16; Na<sub>2</sub>O<sub>вод</sub> – 0,007; Na<sub>2</sub>O<sub>общ</sub> – 0,02; K<sub>2</sub>O<sub>общ</sub> – 0,02; K<sub>2</sub>O<sub>вод</sub> – 0,003; SiO<sub>2</sub> – 0,37; F<sub>общ</sub> – 0,11; F<sub>вод</sub> – 0,005 [15].

Для оценки действия ГП разного генезиса использовали пять видов промышленных гуматов калия и натрия, различающихся по некоторым химическим свойствам (табл. 1).

Растворы гуматов использовали в двух концентрациях – 250 и 1000 мг/л в расчёте на сухое вещество ГП. Образцы для биологического и химического исследования готовили следующим образом. Фосфогипс и МПГ, предварительно просеянные через сито с диаметром ячеек 1 мм, смешивали в сухом виде. Затем смесь массой 400 г увлажняли растворами ГП до влажности 60% от наименьшей

Таблица 1

Характеристика исследуемых гуминовых препаратов

Гуминовый препарат	Источник получения	Содержание сухого в-ва, %	Зольность, %	Содержание элементов в золе, % от сухого в-ва ГП				
				Na	K	Ca	Mg	Fe
Pe-FlexK	Торф	8,6	25,8	0,1	10,3	0,1	0,03	2,6
Pe-EcoK	Торф	2,0	34,1	0,2	16,5	0,5	0,02	3,6
BC-EnK	Уголь	8,6	45,4	0,1	13,5	0,1	0,05	1,5
BC-HumNa	Уголь	95,7	28,8	1,4	0,2	0,3	0,07	3,5
K-OW-LhK	Лигносульфонат	94,5	40,0	2,3	12,6	0,1	0,01	0,3

влажностью (НВ = 34,6%). Массовая доля сухого вещества ГП в МПГ составила 0,005% (при внесении раствора ГП в концентрации 250 мг/л) и 0,020% (при внесении раствора ГП в концентрации 1000 мг/л). В качестве контроля использовали образец МПГ без внесения ФГ и ГП. После экспозиции образцов в течение 10 сут. при 25°C проводили токсикологические исследования и химические анализы.

Химические анализы включали определение рН водной вытяжки потенциометрическим методом, содержание фторид- и нитрат-ионов в водной вытяжке методом ионно-обменной хроматографии, также подвижных форм Ca, Sr, Cu, Zn, Cd, Pb методом атомно-адсорбционной спектроскопии (ААС) в ацетатно-аммонийной вытяжке.

Токсикологические исследования проводили с применением трёх стандартизованных тест-культур разной таксономической принадлежности (водоросли, ракообразные и высшие растения), которые по предварительным исследованиям среди прочих видов обнаружили наибольшую чувствительность (наличие токсичности при наименьшем содержании ФГ) к внесению фосфогипса [16].

Альготестирование проводили по реакции зелёных микроводорослей сценедесмус - *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb. по стандартной «Методике определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей» (ФР.1.39.2007.03223). При подсчёте в камере Горяева фиксировали изменение прироста численности клеток водорослей в опытных пробах относительно контроля через 72 ч. экспозиции при 22 ± 2 °С и освещённости 3000 лк. Нетоксичными считали пробы, в которых снижение прироста численности клеток водорослей относительно контроля не превышало 20%.

Биотестирование на низших ракообразных *Daphnia magna* Straus проводили согласно «Методике определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний» (ФР.1.39.2007.03222). Выживаемость мальков рачков в водных экстрактах образцов подсчитывали через 96 ч. экспозиции проб при 22 ± 2 °С и освещённости 700-800 лк. Нетоксичными считали пробы, в которых гибель особей не превышала 10% относительно контроля.

Фитотоксичность образцов оценивали по изменению длины корней проростков горчицы

*Sinapis alba* L., находящихся в контакте с твёрдым веществом образцов. Исследования проводили с использованием пластиковых контейнеров [17] по стандартной методике ISO 11269-1 («Phytotoxkit - Seed germination and early root growth») в модификации [18]. Длину корней измеряли по истечении 120 ч. экспозиции проростков семян при 24°C в темноте. Нетоксичными считали пробы, в которых подавление роста корней не превышало 20% относительно контроля.

Токсикометрические параметры рассчитывали с помощью пробит-анализа [19]. Полуэффективная доза –  $EC_{50}$  соответствовала такому содержанию добавки ФГ, которое вызывало 50%-ное отклонение исследуемого параметра от контроля. Безвредная доза внесения ФГ – *NOEL* (no observed effect level) определялась как содержание ФГ, не оказывающее токсического действия на тест-организмы.

Для количественной оценки эффективности воздействия ГП на МПГ с ФГ рассчитывали коэффициент детоксикации (*D*) по формуле:

$$D = \frac{T_T - T_{T+ГП}}{T_T}$$

Он отражает изменение уровня токсичности (*T*) по отношению к тест-культуре в присутствии ГП ( $T_{T+ГП}$ ) по сравнению с токсичностью тех же образцов без добавления ГП ( $T_T$ ) [20]. Положительное значение этого параметра свидетельствует об уменьшении токсического эффекта при внесении ГП, отрицательное – об увеличении токсичности с внесением ГП. При этом наиболее благоприятным для функционирования биоты будет значение, близкое к 1 или больше.

## Результаты и обсуждение

### Влияние фосфогипса на токсичность почвогрунта и эффект гуминовых препаратов на биоактивность их смеси

Проведена серия токсикологических экспериментов по изучению влияния ФГ (0%; 3,3%; 7,5%) в МПГ и добавок разных ГП (0,005% и 0,020%) на параметры трёх тест-систем. Отклонения значений «откликов» тест-культур от контроля (МПГ без добавок ГП и ФГ) при воздействии моделированных образцов представлены в таблице 2.

Как видно из результатов анализа всех трех тест-систем, фосфогипс при содержании 3,3% и 7,5%, придавал токсичность МПГ (табл. 2). Добавление ГП оказало определённым

Таблица 2

Влияние содержания ФГ и разных ГП в МПГ на «отклики» биотест-систем

Вариант опыта		Значение «откликов» тест-культур (% от контроля)		
Содержание ФГ, %	Содержание ГП, %	Длина корней <i>S. alba</i>	Выживаемость <i>D. magna</i>	Прирост численности <i>S. quadricauda</i>
0	0 (Контроль)	100,0 ± 3,0	100,0 ± 6,8	100,0 ± 3,5
	0,005 Ре-FlexK	124,1 ± 7,3	96,6 ± 6,8	115,3 ± 5,9
	0,020 Ре-FlexK	100,3 ± 9,0	89,7 ± 6,8	126,7 ± 4,4
	0,005 Ре-ЕcoK	102,1 ± 7,2	89,7 ± 6,8	86,5 ± 7,3
	0,020 Ре-ЕcoK	98,7 ± 6,9	86,2 ± 6,8	82,4 ± 8,9
	0,005 BC-EnK	128,1 ± 5,9	96,6 ± 6,8	99,4 ± 7,2
	0,020 BC-EnK	112,6 ± 4,9	96,6 ± 6,8	49,7 ± 6,9
	0,005 BC-HumNa	117,9 ± 3,9	100,0 ± 6,8	75,5 ± 2,9
	0,020 BC-HumNa	106,4 ± 12,8	100,0 ± 6,8	67,7 ± 5,0
	0,005 K-OW-LhK	115,7 ± 2,9	100,0 ± 6,8	85,2 ± 3,9
0,020 K-OW-LhK	122,8 ± 5,0	89,7 ± 6,8	75,5 ± 12,8	
3,3	0	72,2 ± 4,1 *	65,5 ± 6,8	50,9 ± 4,1
	0,005 Ре-FlexK	113,1 ± 4,9	103,5 ± 0,0	84,8 ± 8,4
	0,020 Ре-FlexK	98,4 ± 5,0	79,3 ± 6,8	54,3 ± 7,3
	0,005 Ре-ЕcoK	56,1 ± 4,8	58,6 ± 6,8	54,7 ± 4,4
	0,020 Ре-ЕcoK	98,0 ± 7,7	55,2 ± 6,8	55,7 ± 5,0
	0,005 BC-EnK	107,6 ± 8,4	103,5 ± 0,0	81,0 ± 4,8
	0,020 BC-EnK	107,7 ± 7,6	86,2 ± 13,5	42,8 ± 7,7
	0,005 BC-HumNa	83,5 ± 6,9	65,5 ± 6,8	54,8 ± 5,8
	0,020 BC-HumNa	96,1 ± 5,0	13,8 ± 6,8	49,2 ± 8,7
	0,005 K-OW-LhK	72,0 ± 5,9	37,9 ± 6,8	57,5 ± 6,9
0,020 K-OW-LhK	73,0 ± 6,7	34,5 ± 6,8	50,2 ± 5,0	
7,5	0	54,4 ± 3,5	48,3 ± 6,8	33,9 ± 3,5
	0,005 Ре-FlexK	46,3 ± 2,2	58,6 ± 6,8	34,7 ± 3,2
	0,020 Ре-FlexK	57,7 ± 3,5	55,2 ± 6,8	41,3 ± 4,0
	0,005 Ре-ЕcoK	56,2 ± 3,5	3,5 ± 6,8	33,6 ± 2,2
	0,020 Ре-ЕcoK	25,6 ± 4,2	3,5 ± 6,8	34,3 ± 3,5
	0,005 BC-EnK	65,5 ± 3,1	58,6 ± 6,8	43,3 ± 3,5
	0,020 BC-EnK	59,9 ± 4,0	44,8 ± 6,8	41,6 ± 4,2
	0,005 BC-HumNa	62,7 ± 4,2	44,8 ± 6,8	25,7 ± 6,6
	0,020 BC-HumNa	43,3 ± 4,5	17,2 ± 6,8	21,5 ± 2,6
	0,005 K-OW-LhK	70,7 ± 6,6	37,9 ± 6,8	26,8 ± 4,2
0,020 K-OW-LhK	44,8 ± 2,6	34,5 ± 6,8	23,5 ± 4,5	

Примечание: курсивом выделены токсичные варианты.

ное влияние на изменение тест-параметров. При этом на фоне 7,5% ФГ все пробы МПГ оставались токсичными, т. е. ни один из ГП не оказался достаточно эффективным в отношении обильно насыщенных ФГ образцов МПГ. Тогда как при массовой доле ФГ 3,3% внесение ГП Ре-FlexK и BC-EnK спо-

собствовало снижению токсичности. Следует отметить, что негативное действие отдельных ГП – BC-HumNa и 0,020% BC-EnK по отношению к водорослям *S. quadricauda* проявлялось даже при отсутствии ФГ.

Наглядное представление о различиях в детоксицирующей эффективности исследуе-

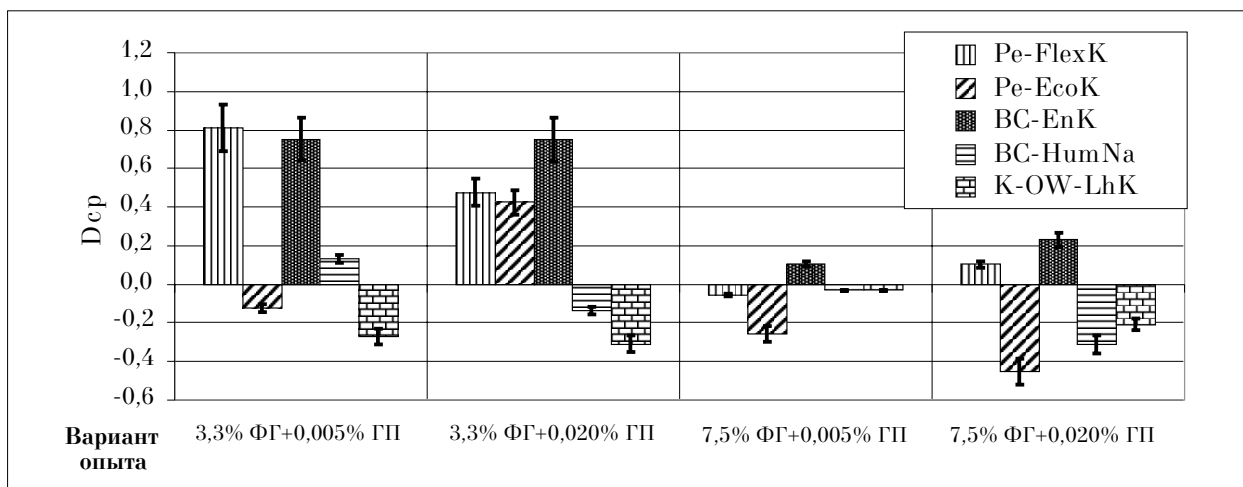


Рис. 1. Сравнение *Dcp* при действии ГП различного происхождения на МПГ с содержанием ФГ 3,3% и 7,5%.

ных ГП даёт сравнение средних коэффициентов детоксикации – *Dcp*, получаемого усреднением *D* по трём тест-культурам (рис.1).

Полученные данные подтверждают, что влияние гуматов на параметры токсичности образцов зависит, с одной стороны, как и ожидалось, от содержания ФГ, а с другой – от содержания и природы ГП. Из представленных результатов следует, что наибольший эффект все ГП дают при содержании ФГ – 3,3% (рис.1). При внесении в МПГ большего количества ФГ (7,5%), коэффициент детоксикации оказывается в большинстве случаев отрицательным, что свидетельствует о неспособности исследуемых ГП снижать токсический эффект смеси МПГ и ФГ (7,5%). В тех

же случаях, когда *Dcp* положителен (0,005% BC-EnK, 0,020% Pe-FlexK, 0,020% BC-EnK), его значения, тем не менее, достоверно ниже *Dcp* соответствующих образцов при массовой доле ФГ 3,3%. Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении содержания фосфогипса детоксицирующая активность ГП снижается.

Существенной оказалась зависимость *Dcp* от генезиса ГП. Наибольшим значением параметра *Dcp* характеризовались ГП Pe-FlexK (0,005%) и BC-EnK (0,005% и 0,020%). Достаточно высокие (около 0,5) значения коэффициента детоксикации получены для ГП 0,020% Pe-FlexK и 0,020% Pe-EcoK, однако, они оказались достоверно ниже макси-

Таблица 3

Влияние ГП на изменение токсикомерических параметров (*EC<sub>50</sub>* и *NOEL*) трех биотест-систем при оценке уровня безопасности ФГ в МПГ

Варианты опыта	Водоросли <i>S. quadricauda</i>		Рачки <i>D. magna</i>		Высшие растения <i>S. alba</i>	
	<i>EC<sub>50</sub></i>	<i>NOEL</i>	<i>EC<sub>50</sub></i>	<i>NOEL</i>	<i>EC<sub>50</sub></i>	<i>NOEL</i>
Без внесения ГП (контроль)	5,05 (100,0)*	1,95 (100,0)	7,72 (100,0)	2,75 (100,0)	8,73 (100,0)	3,79 (100,0)
0,005 Pe-FlexK	7,71 (152,7)	3,64 (186,7)	8,45 (109,5)	3,73 (135,6)	14,11 (161,6)	7,87 (207,7)
0,020 Pe-FlexK	5,62 (111,3)	2,26 (115,9)	8,77 (113,6)	1,87 (68,0)	14,66 (167,9)	7,17 (189,2)
0,005 BC-EnK	7,73 (153,1)	3,62 (185,6)	8,45 (109,5)	3,73 (135,6)	14,66 (167,9)	7,14 (188,4)
0,020 BC-EnK	4,88 (96,6)	1,83 (93,8)	6,91 (89,5)	2,9 (105,5)	14,27 (163,5)	6,9 (182,1)

Примечание: в скобках указано значение в процентах относительно контроля.



мальных значений *Dcr*. Коэффициент детоксикации имел низкие (а зачастую даже отрицательные) значения при внесении обеих испытанных концентраций ГП BC-HumNa и K-OW-LhK.

Безопасный уровень содержания ФГ в МПГ, как и детоксицирующую эффективность ГП разного происхождения исследовали по изменению параметров  $EC_{50}$  и *NOEL* в биотестах. Наибольший детоксицирующий эффект обнаружили ГП из торфа Pe-FlexK и угля BC-EnK (рис. 1). Значения токсикометрических параметров ( $EC_{50}$  и *NOEL*) для этих двух препаратов приведены в таблице 3.

Из полученных данных видно, что живые организмы способны выдержать достаточно высокую нагрузку фосфогипса. Из использованных в данной работе тест-культур наиболее резистентными к наличию ФГ в почвогрунте оказались высшие растения, а наиболее чувствительными – водоросли ( $EC_{50}$  8,73% и 5,05%, *NOEL* 3,79% и 1,95% соответственно). Значения биотического «отклика» в тесте с дафниями на воздействие ФГ без добавления ГП занимали промежуточное положение.

Исследования влияния ГП на токсикометрические показатели МПГ с ФГ практически во всех тест-системах показали четкую зависимость действия гуматов от их содержания (табл. 3). Эффект и Pe-FlexK, и BC-EnK при внесении ГП с массовой долей 0,005% выше, чем при 0,020%. Для 0,005% Pe-FlexK показатель  $EC_{50}$  увеличивался в 1,1–1,6 раз, *NOEL* – в 1,4–2,1 раз. Аналогичные параметры при внесении 0,005% BC-EnK – в 1,1–1,7 раз и в 1,4–1,9 раз соответственно. При содержании гуматов на уровне 0,020% наблюдалось снижение токсикометрических показателей МПГ с ФГ на 3–32%.

#### **Влияние фосфогипса и гуминовых препаратов на изменение содержания потенциально токсичных примесей в почвогрунте**

Для выявления возможных причин изменения токсичности МПГ под влиянием добавок ФГ и ГП, проведён анализ содержания потенциальных химических загрязнителей и величин рН в разных вариантах опыта. Результаты представлены в таблице 4.

Отмеченное в биотестах влияние ГП на биоактивность МПГ связано, возможно, с их воздействием на подвижность отдельных токсичных элементов. Фактором, во многом определяющим их подвижность, является рН почвенной вытяжки. В контрольном образце (табл. 4) значение составляло 5,8, а внесе-

ние ФГ в количестве 3,3% и 7,5% приводило к снижению рН на 0,6–0,8 ед., что объясняется гидролитически кислой природой ФГ. Использование ГП приводило, за некоторым исключением, к небольшому увеличению рН, что можно отнести на счет щелочной реакции растворов ГП.

Другим важным показателем загрязнения почв при применении ФГ является содержание стабильного Sr. Как видно из таблицы 4, внесение 3,3% и 7,5% ФГ повышало содержание стронция в 112 и 193 раза, соответственно. Добавление ГП на фоне ФГ приводило к незначительному увеличению подвижного стронция (на 10–30%). Согласно литературным данным [21], концентрации валовых форм Sr в почве свыше 600 мг/кг могут вызывать «уровскую болезнь» человека (болезнь костей, связанную с нарушением кальциевого обмена). Ионы кальция и стронция, как известно, могут замещать друг друга в тканях живых организмов, поэтому показателем экологической опасности и биодоступности Sr служит отношение Ca : Sr [2]. В значительно меньшей степени внесение ФГ отразилось на содержании подвижного кальция (табл. 4). В отличие от Sr его содержание возросло только в 7–14 раз по сравнению с контролем, стало причиной снижения отношения Ca : Sr примерно в 15 раз при внесении ФГ в МПГ. Следует отметить, что подвижные формы тяжёлых металлов – меди, цинка, кадмия и свинца – во всех вариантах опыта обнаружены лишь в следовых количествах.

Другим поллютантом, в значительном количестве содержащимся в ФГ, является фтор. Концентрация его водорастворимых форм в ФГ может достигать 50 мг/кг. При вносимых дозах ФГ количество фтора не превышало установленных ПДК 10 мг/кг. Внесение ФГ приводило к увеличению содержания фторид-иона в МПГ более чем в 2 и 3 раза по сравнению с контролем. Добавление ГП на фоне ФГ оказывало неоднозначный эффект на концентрацию фтора.

Химический анализ показал, что внесение ГП влияет, главным образом, на содержание нитратного азота, главным источником которого предположительно являлись собственно препараты. Добавление ГП повышало содержание нитрат-иона более чем в 1,5 раза (по сравнению с контролем) во всех вариантах внесения ФГ. Так, в случае с препаратом Pe-EcoK количество нитратов достигло 206 мг/кг, что могло стать дополнительным стрессовым фактором для биотест-систем. Избыточным содержанием нитрат-иона можно объяснить наибольший эффект биостимуляции по

Таблица 4

Значения pH и показателей химического загрязнения в различных вариантах модельного эксперимента

Вариант опыта		Значение показателей					
ФГ, %	Содержание ГП, %	pH	F <sup>-</sup> , мг/кг	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг	Sr <sup>2+</sup> , мг/кг	Ca <sup>2+</sup> , мг/кг	Ca/Sr
0	0 (Контроль)	5,8	0,75	97	3,5	1106	316
	0,005 Pe-FlexK	5,8	0,70	148	5,8	929	160
	0,020 Pe-FlexK	5,8	0,25	131	4,7	1113	237
	0,005 Pe-EcoK	5,8	0,80	184	5,1	1241	243
	0,020 Pe-EcoK	5,9	0,55	206	5,0	1267	253
	0,005 BC-EnK	5,5	0,70	152	5,5	1118	203
	0,020 BC-EnK	5,7	0,70	180	5,7	1335	235
	0,005 BC-HumNa	5,7	2,45	147	4,1	1028	251
	0,020 BC-HumNa	5,7	0,35	193	4,1	1074	262
	0,005 K-OW-LhK	5,9	1,50	143	4,3	1240	288
	0,020 K-OW-LhK	5,8	0,35	138	6,4	1519	237
3,3	0	5,2	1,55	86	394	7315	19
	0,005 Pe-FlexK	5,8	1,50	138	425	7468	18
	0,020 Pe-FlexK	5,8	1,55	154	446	11188	25
	0,005 Pe-EcoK	5,1	1,55	130	511	11484	23
	0,020 Pe-EcoK	5,2	1,65	186	568	11334	20
	0,005 BC-EnK	5,3	1,65	135	486	8713	18
	0,020 BC-EnK	5,5	1,70	148	449	12628	28
	0,005 BC-HumNa	5,1	1,90	136	556	10933	20
	0,020 BC-HumNa	5,1	1,95	118	360	7184	20
	0,005 K-OW-LhK	5,9	1,55	138	518	9794	19
	0,020 K-OW-LhK	5,8	2,05	113	446	8600	19
7,5	0	5,0	2,35	94	676	14751	22
	0,005 Pe-FlexK	5,1	2,55	123	727	18352	25
	0,020 Pe-FlexK	5,1	2,45	109	700	20358	29
	0,005 Pe-EcoK	5,1	3,20	119	687	17121	25
	0,020 Pe-EcoK	5,1	3,45	194	808	20801	26
	0,005 BC-EnK	5,0	2,95	143	658	15892	24
	0,020 BC-EnK	5,1	3,10	123	825	19176	23
	0,005 BC-HumNa	5,0	3,35	107	695	18087	26
	0,020 BC-HumNa	5,0	3,00	119	674	18721	28
	0,005 K-OW-LhK	5,1	3,00	194	699	15935	23
	0,020 K-OW-LhK	5,1	3,05	97	751	20734	28

отношению к высшему растению *S. alba*, для которого нитраты важны для роста и функционирования, в отличие от типичного гидробιονта *D. magna*.

**Заключение**

Таким образом, показано, что содержание фосфогипса в МПГ более 3,3% может оказы-

вать негативное действие на биоту. Гуминовые препараты способствовали повышению безопасности субстрата для живых объектов – снизили токсичность смеси МПГ с ФГ. Применение гуматов оказалось эффективнее при низких дозах внесения ФГ: при содержании фосфогипса 3,3% снижение токсичности выражено в большей степени, чем при 7,5%.

Эффективность влияния ГП, в свою очередь, зависит от их содержания. Установлено, что в образцах МПГ с ФГ при действии ГП 0,005% токсичность снижается в существенно большей степени, чем при 0,020%.

Как показали расчеты коэффициентов детоксикации *Дср*, ГП в зависимости от источника происхождения - уголь, торф или органические отходы, по-разному влияют на изменение токсичности смеси МПГ с ФГ. Выборка из пяти ГП не позволяет дать статистически обоснованное заключение о взаимосвязи источника происхождения и их активности. Тем не менее, исследованные в работе ГП в порядке убывания детоксицирующей активности могут быть расположены следующим образом: ВС-ЕпК > Ре-FlexК >> Ре-ЕсоК > ВС-HumNa > К-OW-LhК.

Как показал анализ содержания потенциальных химических загрязнителей, при внесении ФГ в МПГ необходим мониторинг за состоянием таких показателей, как реакция почвенной среды, содержание фторид-иона и подвижных форм стронция и кальция, а при внесении ГП – за содержанием нитрат-иона. Полученные данные позволяют сделать вывод, что выявленное в биотестах снижение токсичности образцов обусловлено, вероятно, повышением резистентности тест-культур, механизмы которого предстоит исследовать.

### Литература

1. Терехова В.А. Биоиндикация и биотестирование в экологическом контроле // Использование и охрана природных ресурсов в России. Информационно-аналитический бюллетень. 2007. № 1 (91). С. 88–90.
2. Любимова И.Н., Борисочкина Т.И. Влияние потенциально опасных химических элементов, содержащихся в фосфогипсе, на окружающую среду. М.: ГНУ Почвенный институт имени В.В. Докучаева РАСХН, 2007. 48 с.
3. Рекомендации по использованию фосфогипса для мелиорации солонцов. М.: Изд-во РАСХН, 2006. 46 с.
4. Каниськин М.А., Терехова В.А., Яковлев А.С. Контроль гуматной детоксикации отходов фосфогипса методами биотестирования // Экология и промышленность России. 2010. № 8. С. 48–51.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
6. Ivanov A., Maltzeva E., Yudina N., Svarovskaya L. The stimulation of microorganisms activity of petropolluted soils by humic preparations // Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances: 14th International Meeting of the International Humic Substances Society. Moscow – Saint Petersburg, Russia. 2008. V. II. Humus Sapiens. P. 659–662.

7. Цветкова Е.А., Куликова Н.А., Карнюк Л.А., Перминова И.В. Перспективы использования силикагеля, модифицированного гуминовыми кислотами, для очистки природных сред от липополисахаридов // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел Биологический. Т. 12. Вып. 1. Приложение 1. Биотехнология. Экология. Охрана окружающей среды. 2007. С. 188–194
8. Куликова Н.А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водных и почвенных средах в условиях абиотических стрессов: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Москва: МГУ. 2008. 48 с.
9. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2001. 213 с.
10. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. 248 с.
11. Yakimenko O. Chemical and plant growth stimulatory properties in a variety of commercial humates // Humic substances – linking structure to functions: 13-th Meeting of the International Humic Substances Society. Karlsruhe. 2006. V. 45. P. 1017–1021.
12. Вятчина О.Ф., Жданова Г.О., Стом Д.И. Некоторые эффекты гуминовых веществ на микроорганизмы // Гуминовые вещества в биосфере: Тез. докл. IV Всерос. конф. М. 2007. С. 405–411
13. Терехова В.А. Биотестирование в оценке безопасности искусственных почвогрунтов из органосодержащих отходов // Экология производства. 2010. № 2. С. 56–59
14. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. М. 2001. 226 с.
15. Фосфогипс и его использование / Под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Новикова. М.: Химия, 1990. 222 с.
16. Каниськин М.А. Исследование влияния добавок фосфогипса к почвогрунту на биотест-системах разной таксономической принадлежности и трофического уровня // «Ломоносов»: Тез. докл. XVII Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных. М. 2010. С. 48.
17. Persoone G. Recent new microbiotests for cost-effective toxicity monitoring : the Rapidtoxkit and the Phytotoxkit // 12th International Symposium on Toxicity Assessment: Book of Abstracts. 2005. P. 112.
18. Лисовицкая О.В., Терехова В.А. Фитотестирование: основные подходы, проблемы лабораторного метода и современные решения // Доклады по экологическому почвоведению. 2010. Выпуск 13. № 1. С. 1–18.
19. Платонов А.Г., Ахалая М.Я. Дозовая зависимость постлучевой гибели. Расчет полудлительной дозы ЛД<sub>50</sub> методом пробит-анализа: Учеб. Пособие. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2006. 33с.
19. Perminova I.V., Kulikova N.A., Zhilin D. M. et al. Mediating effects of Humic Substances in the Contaminated environments. Concepts, Results, and Prospects, Viable Me



of Soils and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation. Springer. Netherlands. 2006. P. 249–273.

20. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 298 с.

*Авторы выражают глубокую признательность к.б.н. Завгородней Ю.А. и д.б.н. Карповой Е.А. за по-*

*мощь в организации проведения химических анализов, к.б.н. Горленко А.С., Домашневу Д.Б. и компании «Пикса» за предоставление почвогрунта и фосфогипса.*

*Работа выполнена в рамках ГК № Н1/08 от 18.04.09. с Департаментом природопользования и охраны окружающей среды Правительства г. Москвы, при частичной поддержке программы «Биоразнообразии»*