

Ферментативная активность почв в условиях нефтяного загрязнения и её биодиагностическое значение

© 2009. Е.И. Новосёлова, д.б.н., заведующая кафедрой, Н.А. Киреева, д.б.н., профессор, Башкирский государственный университет, e-mail: novoselova58@mail.ru

В статье приведён обзор литературы по влиянию загрязнения почв нефтью и её компонентами на активность большой группы гидролитических и окислительно-восстановительных ферментов. Показано, что активность некоторых из них можно использовать для биодиагностики загрязнённости почв, интенсивности процессов биodeградации и в качестве критерия восстановления почвенного плодородия.

The literature review presented in the article shows how soil contamination with oil and its components influences the activity of a big group of hydrolation and oxydoreduction enzymes. It is shown that the activity of some enzymes can be used to biodiagnose both soils contamination and the intensity of biodegradation processes, they also can serve as a criterion of soil fertility restoration.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, ферментативная активность почв, биодиагностика

Почва представляет собой многофазную, высоко реакционную систему, в пределах которой происходят сложные процессы создания, миграции, разрушения разнообразных органических и неорганических соединений [1].

Помимо уровня плодородия, важнейшим параметром, характеризующим почву, является её биологическая активность, которая складывается в результате взаимодействия живых организмов педосферы друг с другом и продуктами их жизнедеятельности. Высокая биологическая активность по О.А. Лукьянову [2] – это один из признаков «хорошего» биогеоценоза. Наиболее весомый вклад в суммарные показатели биологической активности почвы вносят микроорганизмы, выступающие в качестве редуцентов органических остатков и существенного источника почвенных ферментов. Наряду с общей численностью микроорганизмов необходимо определять ферментативную активность почв, являющуюся интегральным показателем, позволяющим оценить потенциальную активность всех организмов, населяющих почву [3 – 5].

В почве накапливается большое количество ферментов, которые способны длительное время функционировать в отрыве от продуцирующих их микроорганизмов. Основная масса почвенных ферментов находится в иммобилизованном состоянии на глинистых минералах, гумусе, органо-минеральных коллоидах, часть ферментов в свободном со-

стоянии в почвенном растворе [6]. В почве находятся все известные в живых организмах ферменты, в том числе определяющие плодородие и её «здоровье» – ферменты азотного, фосфорного, углеродного обмена, окислительно-восстановительные и др. В настоящее время в почве на наличие активности тестированы около 60 ферментов [6].

Ферменты – это неотъемлемый и активный биологический компонент почвы, непосредственно участвующий в выполнении одной из важнейших её функций – превращения вещества и энергии. Они играют важную роль в формировании специфических биологических путей трансформации вещества и энергии как в естественных, так и в нарушенных производственной деятельностью человека экосистемах. Работа этих ферментов определяет доступность элементов питания, а также способность почвы к детоксикации различных поллютантов. По ферментативной активности оцениваются плодородие почв, окультуренность, загрязнённость тяжёлыми металлами, нефтью, проводится мониторинг процессов минерализации нефти, техногенного засоления, диагностируется большой ряд биохимических процессов: гумусообразование, минерализация органических остатков и гумуса, нитрификация, азотфиксация [4, 7 – 25]. Биодиагностика загрязнённости почв, основанная на определении ферментативной активности, вызывает большой интерес, так как этот метод, нетрудоёмкий и достаточно

точный, позволяет выявить загрязнение на самых ранних стадиях [26, 27].

Катализаторами биodeградации нефти, одного из самых распространённых загрязнителей окружающей среды, являются ферменты, вырабатываемые микроорганизмами, растениями, животными, которые могут избирательно действовать на отдельные соединения и классы соединений.

Загрязнение почв нефтью меняет её ферментативную активность. По мнению Н.М. Исмаилова [29], влияние нефти и нефтепродуктов на ферменты многосторонне: прямое – ингибирование, разрушение или активация ферментов, и косвенное – изменение ферментативного пула почвы в результате ингибирования роста почвенной мезофауны и растений. Механизм действия нефти на активность ферментов может быть различным. При внесении в почву органических веществ они не только непосредственно воздействуют на фермент, влияя на его активность, но и могут изменять доступность субстрата. Так, ионы меди, которые являются сопутствующим компонентом сырой нефти, могут воздействовать на сам фермент, изменяя его сродство к субстрату, и переводить его из сорбированного на гранулах почвы в водорастворимое состояние, что сказывается на скорости реакции [28].

Гидролитическим ферментам принадлежит важная роль в обеспечении доступными элементами питания растений и микроорганизмов, и тем самым они участвуют в выполнении трофической функции. Они продуцируются функциональной группой микроорганизмов – гидролитами [30], главное экологическое значение которых – продуцирование и пополнение пула гидролитических ферментов в почве.

Экспериментально показано, что ферменты, образованные гидролитами, могут долго сохранять свою активность и продолжать гидролиз полимеров, обеспечивая доступным субстратом группу олиготрофов (кокки, стрептококки, неспорозные палочки), которая осуществляет минерализацию органических веществ, поступающих в почву [30]. Поступление нефти в почву, как правило, снижает активность гидролитических ферментов [31 – 37].

Рассмотрим активность наиболее изученных ферментов в нефтезагрязнённых почвах. Одним из важных биогенных элементов является азот, который играет ведущую роль в формировании биомассы растений. В почве

имеются гидролитические и окислительно-восстановительные ферментные системы, осуществляющие последовательное превращение азотсодержащих органических веществ через промежуточные стадии до минеральной нитратной формы и, наоборот, восстанавливающие нитратный азот до аммиака [4, 38, 39]. Антропогенное воздействие, в частности, нефтяное загрязнение, нарушает экологическое равновесие почв, которое проявляется в изменении структуры биоценозов, интенсивности и направленности азотного обмена. Активность ферментов азотного обмена является важным диагностическим показателем интенсивности процессов мобилизации почвенного азота.

Активность уреазы, осуществляющей гидролиз мочевины с образованием аммиака и углекислого газа, при нефтяном загрязнении повышается, и изменение её активности находится в полном соответствии с ростом численности аммонифицирующих микроорганизмов [29, 33, 40 – 43]. Прослеживается чёткая зависимость активности уреазы от степени загрязнения почвы [29, 40, 42 – 53]. Через 10-15 лет, когда основные процессы разложения нефти вступают в завершающую стадию деструкции – разложение сложных углеводов, наблюдается снижение активности уреазы, усиление активности каталазы, поэтому уреазная и каталазная активности могут быть использованы в качестве диагностических показателей при оценке состояния нефтезагрязнённых почв [54]. Повышение активности уреазы отмечается при загрязнении на фоне среднего и иногда значительного загрязнения, а сильное и очень сильное ингибирует её активность. Аналогичная зависимость выявлена и при нефтяном загрязнении на фоне слабого и сильного засоления [15]. Наблюдаемое снижение активности уреазы [40, 43, 44, 55 – 59] может быть обусловлено типом загрязняющей нефти, дозой, типом почвы, подвергшейся загрязнению.

Активность уреазы оказалась наиболее чувствительным показателем по отношению к нефтяному загрязнению [46, 52, 60, 61] и рекультивационным мероприятиям, например, внесению биопрепаратов Бациспектин, Деворойл. Экологические факторы влияют на изменение активности уреазы меньше, чем на другие ферменты. Она стимулируется высоким содержанием нефтепродуктов, избытком всех составляющих солевого компонента. Всё это свидетельствует о том, что её можно использовать в качестве биодиагностического пока-

зателя загрязнения почв нефтью [52, 60, 61] и критерия восстановления экологических и хозяйственных функций загрязнённых почв [53].

Нефтяное загрязнение активизирует активность гидроксиламинредуктазы и ингибирует активность аспарагиназы, глутаминазы, нитрат-, нитритредуктазы [33]. Активность нитрат- и нитритредуктазы предлагается использовать в качестве одного из диагностических показателей загрязнения почв нефтью, так как прослеживается чёткая зависимость их активности от степени загрязнения почв [33].

Нефтяные углеводороды по-разному влияют на активность уреазы. Она стимулируется парафиновыми углеводородами [46]. Отмечается ингибирующее действие на уреазу фенола [62], толуола [63]. Толуол действует на общую уреазную активность почвы, уролитические почвенные бактерии. По данным Г. Гонсалеса [63] формальдегид, толуол, децис, пиридин, гидрохинон и альфа-нафтол, даже в минимальной концентрации повышают активность уреазы. Загрязнение чернозёма, выщелоченного n-гексадеканом и циклогексаном в разных концентрациях, замазучивание почв повышает активность уреазы. Ароматические фракции, бензин, продукты частичного окисления нефтяных углеводородов (пальмитиновая, бензойная и салициловая кислоты) вызывают её снижение [33, 64, 64].

Замазучивание [64], нефтяное загрязнение почв снижают активность протеаз [33, 44, 46, 55, 58, 60, 65, 66], которая начинает повышаться только на седьмой [60] или девятый год [33] после загрязнения. Под влиянием нефти активность протеазы чернозёмов ингибируется даже на рекультивируемых участках [63]. Н.М. Исмаиловым [29] было показано стимулирование активности протеазы. Она чувствительна к воздействию водонефтяного потока и может использоваться в качестве критерия восстановления экологических и хозяйственных функций загрязнённых почв [63].

Нефть снижает активность ферментов, участвующих в углеродном цикле [35]. Установлено ингибирование целлюлазной активности в нефтезагрязнённых [35, 49, 67] и замазученных [64] почвах. Её ингибиторами могут быть серосодержащие соединения [68, 69]. Попадание в почву нефти, нефтепродуктов и нефтепромысловых сточных вод снижает активность инвертазы [29, 40 – 43, 46, 50, 52,

55, 63, 70-75]. Выявлено, что, чем больше количество углерода нефтепродуктов и сухого остатка, тем ниже активность инвертазы [43]. Снижение активности инвертазы связано, возможно, с низкой активностью целлюлозоразлагающих микроорганизмов и, соответственно, снижением в почве содержания дисахаридов. Активность инвертазы зависит от концентрации загрязнителя. При его высоких дозах активность падает, на слабозагрязнённых и рекультивируемых участках стимулируется [63]. В исследованиях, проведённых И.М. Габбасовой [15], показано, что все уровни загрязнения нефтью и сочетание типов загрязнителей ингибируют активность инвертазы. Ингибирующий эффект нефти выявлен и в отношении других изученных ферментов углеводного обмена: амилазы и ксиланазы [35].

Загрязнение чернозёма выщелоченного n-гексадеканом и циклогексаном в разных концентрациях повышает активность инвертазы и других карбогидраз. Бензин, ароматические фракции и продукты частичного окисления нефтяных углеводородов (пальмитиновая, бензойная и салициловая кислоты) вызывают снижение активности инвертазы. Наибольший ингибирующий эффект вызывает салициловая кислота [61].

В нефти выявляется большое разнообразие тяжёлых металлов (ТМ), которые вместе с ней загрязняют почву. В отличие от других химических веществ ТМ не подвергаются разрушению в экосистемах, слабо выводятся из почвы. Они включаются во все типы миграции и биологические кругообороты соединений, что неизбежно приводит к изменениям почвой функции стимулятора и ингибитора биохимических процессов [76]. Тяжёлые металлы (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, V, Ti, Sr, Sn) содержатся в горюче-смазочных материалах (ГСМ). Их количество возрастает в 1,5-3 раза по сравнению с фоном при многолетнем загрязнении ГСМ песчаных почв. Между содержанием ТМ в почвах и уровнем их ферментативной активности существует обратная связь [77].

Нефтяное органическое вещество ингибирует активность ферментов, участвующих в деградации фосфорсодержащих органических соединений: фосфатазы, фитазы, РНКазы, ДНКазы, АТФазы [34]. Причём токсичность высоких концентраций нефти (16 и 25 л/м²) для фосфатазы остаётся и через 10 лет после загрязнения. Ингибирование активности фосфатазы нефтью показано и рядом других авторов [31, 41, 55, 67, 72, 75].

Загрязнение различных почв смесью углеводородов (н-тетрадеканом, 5-метил-3-гептаном и нафталином) снижает фосфатазную активность, а также минерализацию азотсодержащих органических веществ [78]. Н-гексадекан и циклогексан в разных концентрациях повышают активность фосфатазы чернозёма выщелоченного. Бензин, ароматические фракции и продукты частичного окисления нефтяных углеводородов снижают её активность [61]. Для ряда почв установлено, что при нефтяном загрязнении снижается фитазная активность [4]. Повышение фосфатазной активности отмечено в исследованиях Д. Лопеса-Фернандеса с соавторами [51]. Все ТМ ингибируют активность фосфатазы в почвах. Степень ингибирования зависит от типа почвы и концентрации ТМ. Медь, хром, цинк, кадмий, никель, являющиеся сопутствующими компонентами нефти, в высоких концентрациях снижают фосфатазную активность и содержание АТФ в почве, которая является показателем количества микробной биомассы.

Распад нефти и нефтяных углеводородов в почве связан с окислительно-восстановительными процессами, происходящими при участии различных ферментов. Уровень активности окислительно-восстановительных ферментов – один из критериев самоочищающей способности почвы от нефтяных углеводородов. Активность каталазы характеризует стабилизацию почвенных условий [54] и играет роль биохимического «буфера», блокирующего накопление вредной для клеток перекиси водорода и таким образом участвующего в процессе самоочищения почвы [79]. При загрязнении почвы нефтью активность оксидазы меняется. Повышение активности каталазы [46, 52, 55, 58, 65, 66, 71, 80, 81], а также её снижение [31, 37, 41, 47, 48, 53, 55, 70 – 72, 75, 82, 83] при нефтяном загрязнении связаны с дозой загрязнения, типом загрязняющей нефти, буферной ёмкостью почвы [55, 65]. С.А. Алиев и Д.А. Гаджиев [80] предлагают использовать активность каталазы как показатель общей биологической активности почв с различной степенью загрязнения нефтяным органическим веществом, так как она хорошо коррелирует с общей численностью микроорганизмов.

Под влиянием ТМ (Fe, Cu, Zn, Mn, Pb) отмечается снижение активности каталазы [77]. Каталаза является не только внутриклеточным ферментом, но и активно выделяется микроорганизмами, может накапливаться

и длительное время сохраняться в почве [83]. Поэтому изменение её активности можно рассматривать иногда как показатель функционального состояния микробоценоза в различных экологических условиях [84].

Нефть – высококомпонентная субстанция, состоящая из множества различных соединений. Токсичность одних компонентов может быть нейтрализована присутствием других [85]. Показано, что токсичность нефти определяется главным образом содержанием летучих ароматических углеводородов (толуола, бензола, ксилола), нафталинов и некоторых других растворимых в воде фракций [86]. Наибольшее ингибирующее воздействие на биогенность почв оказывают ароматические углеводороды, наименьшее – парафины [29, 36, 83]. Н-гексадекан, циклогексан повышают активность каталазы [46, 83]. Бензин, ароматические фракции и продукты частичного окисления нефтяных углеводородов вызывают её снижение активности [61, 62, 87].

Активность каталазы существенно уменьшается при внесении в почву формальдегида в концентрациях 0,1; 1; 10 ПДК для почвы или толуола 10 ПДК. Децис при всех концентрациях и толуол в концентрации 0,1; 1 ПДК незначительно меняют активность каталазы. Пиридин, гидрохинон и альфа-нафтол существенно увеличивают скорость каталазной реакции при всех концентрациях 0,1; 1 и 10 ПДК, причём наблюдается закономерное снижение активности при увеличении концентрации загрязнителя выше 10 ПДК, внесённого в почвенный образец, что снижает функцию каталазы. Статистический анализ показал, что на уровень каталазной активности ингибирующее воздействие оказывает нефтяное загрязнение и солевые компоненты водонефтяного потока. Активность каталазы чувствительна к воздействию водонефтяного потока. Загрязнение почвы горючими маслами активизирует каталазу [78].

На динамику фенолоксидазной активности влияют гидротермические условия и экологические факторы [84]. Низкие дозы нефти стимулируют активность пероксидазы и полифенолоксидазы, высокие – ингибируют [75, 87]. Загрязнение почвы ГСМ снижает активность полифенолоксидазы [77], серусодержащие соединения – активность пероксидазы, полифенолоксидазы [68, 69].

Существует определённая специфика оксидоредуктазных ферментативных систем (дегидрогеназ), активность которых зависит

от интактной клеточной системы электронного транспорта и не обнаруживается вне клеток микроорганизмов [13].

Нефтяное загрязнение ингибирует дегидрогеназную активность [32, 41, 44-48, 52, 56, 57, 59, 60, 65, 70 – 72, 81, 82, 88]. В ряде исследований установлен рост её активности при загрязнении нефтью [29, 41, 53, 65, 89]. В серой лесной почве, загрязнённой сырой нефтью, не выявлено достоверных изменений её активности в полевых условиях [83]. По данным У. Франкенберга с соавт. [90], Н.М. Исмаилова с соавт. [91], почвенные дегидрогеназы как одни из самых чувствительных к нефтяному загрязнению ферментов ингибируются в наибольшей степени не самими углеводородами, а продуктами их деградации, которые могут аккумулироваться в почве и длительное время оказывать токсическое влияние, несмотря на снижение в почве содержания углеводородов. Установлена обратная зависимость между содержанием нефти и активностью дегидрогеназы [89]. Нефтяное загрязнение на длительное время ингибирует активность окислительно-восстановительных ферментов. Даже через 10 лет после нефтяного загрязнения выявляется низкая активность дегидрогеназы, пероксидазы, полифенолоксидазы [92]. Снижение активности дегидрогеназы с увеличением концентрации загрязнителя может быть связано с ростом соотношения C:N [93].

Углеводороды, как компоненты нефти, по-разному влияют на активность дегидрогеназы. Фенол [62], продукты окисления нефти ароматического характера ингибируют активность дегидрогеназы, парафиновые углеводороды – стимулируют её [46]. По степени усиления ингибирующего действия фракций нефти на дегидрогеназу они располагаются в следующей последовательности: сырая нефть > бензин со свинцом > дизельное топливо > двигательное топливо > керосин [90]. Загрязнение n-гексадеканом и циклогексаном повышает активность дегидрогеназы, ароматические фракции и продукты частичного окисления нефтяных углеводородов снижают её [83, 87].

Активность дегидрогеназ и интенсивность дыхания стимулируются углеводородами нефти, существенно не зависят от концентрации солей техногенного происхождения и могут использоваться в качестве критериев восстановления экологических и производственных функций загрязнённых почв [53].

Горючие масла активизируют дегидрогеназу. Загрязнение различных почв смесью

углеводородов (n-тетрадеканом, 5-метил-3-гептаном и нафталином), замазучивание, воздействие полициклическими ароматическими углеводородами, флуорантинном и бенз(а)пиреном, полихлорированными бифенилами, топливным маслом вызывает снижение дегидрогеназной активности [78, 94 – 97]. В зависимости от исходного уровня загрязнения и сопутствующих факторов для восстановления дегидрогеназной активности замазученных почв требуется до 3 лет [64]. Негативный эффект влияния тяжёлых фракций (масла и гудроны) обусловлен увеличением гидрофобности почв за счёт сорбции в верхнем гумусовом горизонте смолисто-асфальтеновых компонентов, иногда прочно цементирующих его [82, 85].

Тяжёлые металлы блокируют реакции с участием фермента, что приводит к уменьшению либо к прекращению его каталитического действия. Так, дегидрогеназы содержат цинк, замещение которого кобальтом, никелем, марганцем снижает их активность, а замещение медью, кадмием, ртутью, свинцом ведёт к её полному прекращению [98]. Следствием этого является угнетение процессов анаэробного дегидрирования специфических (гумусовые вещества) и неспецифических субстратов (углеводы, жиры, аминокислоты, хиноны и др.). ТМ повышают активность почвенной ферриредуктазы в 2,8 раза, что, возможно, связано с повышением количества оксида железа (II), который в этой форме выступает как субстрат для ферментативной реакции [83, 99].

При загрязнении нефтью в почву попадают фенольные компоненты, которые косвенно, через посредство образовавшихся хинонов и других окисленных продуктов, вызывают в почве окисление ряда веществ, в том числе и аскорбиновой кислоты. Окисление её может проходить и при участии специфической аскорбатоксидазы, источником которой могут быть микроорганизмы, корневые выделения и растительные остатки в почве [100]. Активность аскорбатоксидазы увеличивается пропорционально росту концентрации загрязнителя и может быть использована в практике биодиагностики нефтезагрязнённых почв [83, 88].

Низкие дозы нефти (0,5 – 1%) активизируют сульфитоксидазу, сульфитредуктазу и цистеиндегидрогеназу выщелоченного чернозёма. С ростом содержания нефтяных углеводородов активность этих ферментов снижается [101, 102]. Топливные масла акти-

визируют диметилсульфоксидредукцию при загрязнении почвы [78]. Активность липазы, участвующей в биодеградации липидов, нарастает пропорционально росту концентрации нефти и может использоваться как биоиндикатор её деградации [103].

Таким образом, обзор литературы показывает, что ферментативная активность почв чутко реагирует на загрязнение почв нефтью, нефтяными углеводородами, нефтепродуктами, компонентами нефти – тяжёлыми металлами. Она является показателем концентрации, длительности загрязнения и может с успехом использоваться в практике биодиагностики с учётом региональных особенностей.

Литература

1. Стебаев И.В., Пивоварова Ж.Ф., Смоляков Б.С., Неделькина С.В. Общая биогеосистемная экология. Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. С. 91-111.
2. Лукьянов О.А. К проблеме оценки качества и состояния нарушенных экосистем // Животные в условиях антропогенного ландшафта. Свердловск. 1990. С. 61-69.
3. Галстян А.Ш. Ферментативная активность почв Армении. Ереван: Изд-во Айастан, 1974. 275 с.
4. Хазиев Ф.Х. Системно-экологический анализ ферментативной активности почв. М.: Наука, 1982. 203 с.
5. Важенин И.Г. О разработке предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 1983. Вып. 35. С. 3-6.
6. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 2005. 252 с.
7. Галстян А. Ш., Григорян К.В. Ферментативная диагностика почв // Тр. НИИ почвовед. и агрохимии, Ереван: МСХ АрмССР. 1978. № 13. С. 132-140.
8. Григорян К.В., Галстян А.Ш. Влияние загрязнённых промышленными отходами оросительных вод на ферментативную активность почв // Почвоведение. 1979. № 3. С. 130-138.
9. Григорян К.В., Галстян А.Ш. Диагностика загрязнённых тяжёлыми металлами орошаемых почв по активности фосфатазы // Почвоведение. 1986. № 8. С. 63-67.
10. Галстян А.Ш. Ферментативная диагностика почв // Пробл. и методы биол. диагностики и индикации почв. М., 1980. С. 110-121
11. Григорян К.В. Влияние ионов тяжёлых металлов на активность ферментов почв // Биол. ж. Армении. 1982. Т. 35. № 8. С. 653-656.
12. Краснова Н.М. Ферментативная активность как биоиндикатор загрязнения почв тяжёлыми металлами // Докл. ВАСХНИЛ. 1983. № 7. С. 41-43.
13. Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем (локальный уровень). Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. 280 с.
14. Безуглова О.С., Курносоев А.А., Казеев К.Ш. К вопросу о биологическом мониторинге почв // Современные проблемы биоиндикации и биомониторинга: Тез. XI Междунар. симпоз. по биоиндикаторам. Сыктывкар. 2001. С. 14-15.
15. Габбасова И.М. Деградация и рекультивация почв Южного Приуралья. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Москва. 2001. 45 с.
16. Гришко В.Н., Кучма В.Н. Активность кислой и щелочной фосфатазы в почве, загрязненной фторидами // Почва как связующее звено функционирования природных и антропогенно-преобразованных экосистем: Матер. междунар. науч.-практ. конф. Иркутск. 2001. С. 100-102.
17. Девятова Т.А., Щербаков А.П. Биологическая активность чернозёмов центра Русской равнины // Почвоведение. 2006. № 4. С. 502-508.
18. Бухгалтер Э.Б., Галиулин Р.В., Грунвальд А.В., Башкин В.Н., Галиулина Р.А. Ремедиация почвы, загрязнённой ингибитором гидратообразования – метанолом // Защита окружающей среды в нефтегазовой промышленности. 2007. № 11. С. 17-19.
19. Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Ферментативная индикация загрязнения тяжёлыми металлами донныхотложений водных экосистем // Агрохимия. 2007. № 4. С. 68-74.
20. Бухгалтер Э.Б., Башкин В.Н., Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Ферментативная индикация загрязнения почвы поверхностно-активными веществами // Экология и промышленность России. 2008. № 12. С. 24-26.
21. Колесников С.И., Попович А.А., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф. Влияние загрязнения фтором, бором, селеном, мышьяком на биологические свойства чернозёма обыкновенного // Почвоведение. 2008. № 4. С. 448-453.
22. Колесников С.И., Попович А.А., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф. Изменение эколого-биологических свойств почв юга России при загрязнении фтором // Агрохимия. 2008. № 1. С. 76-82.
23. Tyler G. Heavy metal pollution and soil enzymatic activity // Plant and Soil. 1974. V. 41. № 2. P. 184-191.
24. Kelly J.J., Haggblom M., Tate R.L. Changes in soil microbial communities over time resulting from one time application of zinc: a laboratory microcosm study // Soil Biol. Biochem. 1999. № 31. P. 1455-1465.
25. Margesin R., Zimmerbauer A., Schinner F. Monitoring of bioremediation by soil biological activities // Chemosphere. 2000. V. 40. P. 339-346.
26. Краснова Н.М. Ферментативная активность как биоиндикатор загрязнения почв тяжёлыми металлами. Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. М. 1982. 25 с.

27. Краснова Н.М. Активность почвенных ферментов в условиях техногенного загрязнения // Химия в сельском хозяйстве. 1982. Т. 20. № 3. С. 28-30.
28. Кочетков И.А., Кавеленова Л.М. Изучение дыхательной активности почв некоторых растительных сообществ Красносамарского лесничества // Экологические проблемы среднего Поволжья: Матер. межрегион. науч.-практ. конф. Ульяновск. 1999. С. 128-130.
29. Исмаилов Н.М. Микробиология и ферментативная активность нефтезагрязнённых почв // Восстановление нефтезагрязнённых почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 42-57.
30. Гузев В.С. Экологическая оценка антропогенных воздействий на микробную систему почвы. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М.: МГУ, 1988. 38 с.
31. Киреева Н.А., Новосёлова Е.И. Влияние нефтепродуктов на биологическую активность серой лесной почвы // II съезд общества почвоведов: Тез. докл. С.-Петербург. 1996. Кн. 1. С. 261.
32. Киреева Н.А., Новосёлова Е.И., Хазиев Ф.Х. Использование активного ила для рекультивации почв, загрязнённых нефтью // Почвоведение. 1996. № 11. С. 1399-1403.
33. Киреева Н.А., Новосёлова Е.И., Хазиев Ф.Х. Ферменты азотного обмена в нефтезагрязнённых почвах // Известия АН. Сер. биол. 1997. С. 755-759.
34. Киреева Н.А., Новосёлова Е.И., Хазиев Ф.Х. Фосфатазная активность нефтезагрязнённых почв // Почвоведение. 1997. № 6. С. 723-725.
35. Киреева Н.А., Новосёлова Е.И., Хазиев Ф.Х. Активность карбогидраз в нефтезагрязнённых почвах // Почвоведение. 1998. № 12. С. 1444-1448.
36. Киреева Н.А., Новосёлова Е.И., Хазиев Ф.Х. Изменение свойств серой лесной почвы при загрязнении нефтью и в процессе рекультивации // Башкирский экологический вестник. 1998. № 3. С. 3-7.
37. Логинов О.Н., Силищев Н.Н., Бойко Т.Ф., Галимзянова Н.Ф. Биотехнологические методы очистки окружающей среды от техногенных загрязнений. Уфа: Гос. Изд-во научно-технической литературы «Реактив», 2000. 100 с.
38. Купревич В.Ф., Щербакова Т.А. Почвенная энзимология. Минск: Наука и техника, 1966. 275 с.
39. Хазиев Ф.Х. Почвенные ферменты. М.: Знание, 1972. 32 с.
40. Демидиенко А.Я., Демурджан В.М. Пути восстановления плодородия нефтезагрязнённых почв чернозёмной зоны Украины // Восстановление нефтезагрязнённых почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 197-206.
41. Хазиев Ф.Х., Тишкина Е.И., Киреева Н.А., Кузяхметов Г.Г. Влияние нефтяного загрязнения на некоторые компоненты агроэкосистемы // Агрохимия. 1988. № 2. С. 56-61.
42. Тишкина Е.И. Влияние нефтяного загрязнения на свойства серых лесных почв Предуралья и пути восстановления их плодородия. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Воронеж. 1989. 23 с.
43. Хабиров И.К., Габбасова И.М., Хазиев Ф.Х. Устойчивость почвенных процессов. Уфа: БГАУ, 2001. 327 с.
44. Самосова С.М., Артемьева Т.И., Минибаев В.Г., Губайдуллина Т.С., Фильченкова В.И., Борисович Т.М., Абдрашитов Ш.М., Бакирова В.Г. Влияние загрязнения почвы нефтью и засоленными пластовыми водами на свойства почвы, микробное и животное население // Повышение эффективности использования земельных ресурсов ТАССР и защита земель от разрушения: Матер. конф. М., 1978. Т. 3. С. 292-306.
45. Самосова С.М., Фильченкова В.И., Усачёва Г.М., Петрова Л.М., Губайдуллина Т.С. К вопросу о роли микроорганизмов в разложении нефтяного загрязнения почвы // Микроорганизмы как компонент биогеоценоза: Матер. всеросс. симпозиума. Алма-Ата. 1982. С. 54-55.
46. Исмаилов Н.М. Нефтяное загрязнение и биологическая активность почв // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. М., 1982. С. 227-235.
47. Зименко Т.Г., Картыжова Л.Е. Влияние нефтяного загрязнения на биологическую активность дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы // Вестн. АН БССР. Сер. Биол. наук. 1986. № 6. С. 52-55.
48. Зименко Т.Г., Картыжова Л.Е. Влияние речички нефти на биогенность дерново-подзолистой почвы // Микробиологические процессы в почвах и урожайность сельскохозяйственных культур: Матер. конф. Вильнюс. 1986. С. 125.
49. Кайгородова С.Ю. Биологическая активность нефтезагрязнённых болотных почв Тюменской области // Программа и тезисы IV национальной конференция Ин-та биологии: Тез. докл. Сыктывкар. 1996. С. 56.
50. Габбасова И.М., Абдрахманов Р.Ф., Хабиров И.К., Хазиев Ф.Х. Изменение свойств почв и состава грунтовых вод при загрязнении нефтью и нефтепромышленными сточными водами в Башкирии // Почвоведение. 1997. № 11. С. 1362-1372.
51. Lopez-Hernandez D., Hernandez C.L., Briceno G., Pulido R. Effect of oil spills on microbial and enzymatic soil parameters of savanna soils: long-term and incubation experiments // Enzymes in the Environment: Activity, Ecology and Applications. Oregon State Univ., Corvallis. 1999. P. 128.
52. Тарасенко Е.М., Новосёлова Е.И., Валиуллина А.А., Онегова Т.С. Использование ферментативной активности для диагностики антропогенной трансформации почв // Почва как связующее звено функционирования природных и антропогенно-преобразованных экосистем: Матер. междунар. науч.-практ. конф. Иркутск. 2001. С. 156.

53. Медведева Е.И. Биологическая активность нефтезагрязнённых почв в условиях Среднего Поволжья: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тольятти. 2002. 18 с.
54. Маркарова М.Ю., Канева Ю.С. Взаимосвязь между ферментативной и микробиологической активностью нефтезагрязнённых почв Севера // 14 Коми республиканская молодёжная науч. конф.: Тез. докл. Сыктывкар. 2000. Т. 2. С. 132-133.
55. Алиев С.А., Гаджиев Д.А. Влияние загрязнения нефтяным органическим веществом на активность биологических процессов почв // Изв. АН АзССР. Сер. Биол. наук. 1977. № 2. С. 46-49.
56. Саттаров У.Г., Самосова С.М., Храмов И.Т., Артемьева Т.И., Минибаев Р.Г., Трибрат Т.Г., Гилязов М.Ю. Некоторые результаты комплексных исследований по рекультивации земель в объединении «Татнефть» // Нефть. промышл. Сер. Коррозия защита. М.: ВНИИОЭНГ, 1982. № 3 С. 29-31.
57. Фильченкова В.И. Биологическая активность карбонатного чернозёма при нефтяном загрязнении // Защита растений и охрана окружающей среды в Татарской АССР. Казань. 1982. С. 168-170.
58. Исмаилов Н.М. Влияние нефтяного загрязнения на круговорот азота в почве // Микробиология. 1983. Т. 52. № 6. С. 1003-1008.
59. Сафонникова С.М., Магжанова С.А., Яхина М.Р., Максимова Г.Ф., Ларина Е.А. Санитарно-гигиенические аспекты загрязнения почвы города крупным нефтехимическим комплексом // Гигиена произв. и окруж. среды, охрана здоровья рабочих в нефтегазодобыв. и нефтехим. пром-ти: Тр. Моск. НИИ гигиены. М. 1992. С. 128-132.
60. Самосова С.М., Фильченкова В.И., Кипрова Р.Р., Мусина Г.Х., Губайдуллина Т.С., Махмутова Ф.Б. Микрофлора чернозёмных почв и её активность при загрязнении нефтью. Казань. 1983. ВИНТИ-№ 6073 - 83. Деп. 19 с.
61. Киреева Н.А., Водопьянов В.В., Мифтахова А.М. Биологическая активность нефтезагрязнённых почв. Уфа: Гилем, 2001. 376 с.
62. Долгова Л.Г. Биохимическая активность почвы при загрязнении // Почвоведение. 1975. № 4. С. 113-118.
63. Gonzales G. S., Perez M. M., Fuente Marcos M. A. Actividad ureasica y poblaciones microbianas: efecto del tolueno // An edafol. y agrobiol. 1982. V.41. № 11-12. P. 2345-2355.
64. Гилязов М.Ю. Агроэкологическая характеристика нарушенных при нефтедобыче чернозёмов и приёмы их рекультивации в условиях Закамья Татарстана. Автореф. дис. ... докт. с.-х. наук. Саратов. 1999. 43 с.
65. Андресон Р.К., Хазиев Ф.Х. Борьба с загрязнением почвогрунтов нефтью. // Сер. коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. М.: ВНИИОЭНГ, 1981. 45 с.
66. Ахмедов А.Г., Ильин Н.П., Исмаилов Н.М., Пиковский Ю.И. Особенности деградации тяжёлой нефти в светлых светло-коричневых почвах сухих субтропиках Азербайджана // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. М.: Наука. 1982. С. 217-225.
67. Llanos C., Kjoller A. Changes in the flora of soil fungi following oil waste application // Oikos. 1976. № 27. P. 377-382.
68. Коваленко Л.А., Королёва Л.И., Коковкина Т.Ф., Симонова Л.И., Шебалова Н.М. Биоиндикация состояния лесных почв методом ферментативного анализа в зоне промышленного загрязнения фтор- и сульфатсодержащими поллютантами // Леса Башкортостана: современное состояние и перспективы: Матер. научн.-практ. конф. Уфа. 1997. С. 126-128.
69. Шебалова Н.М., Бабушкина Л.Г. Микробиологическая и ферментативная активность лесной подстилки в верхних горизонтах почв в условиях техногенного загрязнения // Тр. Коми НЦ УрО РАН. 1997. № 155. С. 125-136.
70. Ахундова Л.Х., Масловецкая Г.Ю. Влияние нефтепродуктов на ферментативные процессы в почве // Научные основы гигиены окружающей среды и инфекционной патологии. Баку. 1980. С. 29-33.
71. Хазиев Ф.Х., Фатхиев Ф.Ф. Изменение биохимических процессов в почвах при нефтяном загрязнении и активация разложения нефти // Агрохимия. 1981. Т. 1. № 10. С. 102-111.
72. Тишкина Е.И., Киреева Н.А. Окультуривание нефтезагрязнённых серых лесных почв // Повышение плодородия почв в условиях интенсивной системы земледелия: Сб. статей. Уфа. БФ АН СССР, 1986. С. 145-151.
73. Берадзе И.А., Ошакмашвили Н.Л. Биологическая активность нефтезагрязнённых почв // Сообщ. АН ГССР 1987. 128. № 1. С. 129-132.
74. Антоненко А.М., Занина О.В. Влияние нефти на ферментативную активность аллювиальных почв Западной Сибири // Почвоведение. 1992. № 1. С. 38-43.
75. Самедов П.А. Биоиндикация нефтезагрязнённых серо-бурых почв Апшерона // Современные проблемы биоиндикации и биомониторинга: Тез. XI Междунар. симпоз. по биоиндикаторам. Сыктывкар, 2001. С. 166.
76. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Экология почв. М.: МГУ, 2006. 362 с.
77. Щелчкова М.В., Пестерев А.П., Саввинов Г.Н. Показатели ферментативной активности и микроэлементного состава в оценке загрязнения мерзлотных почв горюче-смазочными материалами // Наука и образование. 2001. № 1. С. 1-5.
78. Kandeler E., Kampichler C., Horak O. Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities // Biol. Fert. Soils. 1994. V. 23. P. 299-306.
79. Кочетков И.А., Лазарева И.О. Влияние некоторых загрязнителей на показатели биологической активности почвы // Вопросы экологии и охраны природы

в лесостепной и степной зонах: Междунар. межведомствен. сб. науч. трудов. Самара. 1999. С. 160-165.

80. Алиев С.А., Гаджиев Д.А. Биологические приемы рекультивации нефтепромысловых земель Азербайджанской ССР (на примере Апшерона) // Расширенное совещание по окультуриванию и рекультивации почв Закавказья: Матер. докл. Кировабад. 1975. С. 3-4.

81. Андресон Р.К., Мукатанов А.Х., Бойко Т.Ф. Экологические последствия загрязнения нефтью // Экология. 1980. № 6. С. 21-25.

82. Мукатанов А.Х., Ривкин П.Р. Влияние нефти на свойства почв // Нефтяное хозяйство. 1980. № 4. С. 53-54.

83. Киреева Н.А., Новосёлова Е.И., Онегова Т.С. Активность каталазы и дегидрогеназы в почвах, загрязнённых нефтью и нефтепродуктами // Агрохимия. 2002. № 8. С. 64-72.

84. Щербакова Т.А. Ферментативная активность почв и трансформация органического вещества (в естественных и искусственных фитоценозах). М.: Наука и техника, 1983. 222 с.

85. Пиковский Ю.И. Трансформация техногенных потоков нефти в почвенных экосистемах // Восстановление нефтезагрязнённых почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 7-23.

86. Mitchell W. W., Lounachan T. E., Mikendrick J. D. Effects of tillage and fertilization on persistence of crude oil contamination in an Alaskan soil // J. Environ. Quality. 1979. V. 8. P. 525-532.

87. Киреева Н.А., Новосёлова Е.И., Ямалетдинова Г.Ф. Активность оксидоредуктаз в нефтезагрязнённых и рекультивируемых почвах // Агрохимия. 2001. № 4. С. 53-60.

88. Новосёлова Е.И. Мониторинг состояния нефтезагрязнённых почв по активности окислительно-восстановительных ферментов // Матер. междунар. науч. конф. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2007. С. 536-543.

89. Skujins J. History of abiotic soil enzyme research // Soil Enzymes / N. Y.: Academic Press Inc, 1978. P. 1-19. / Ed. by RG. Burns.

90. Frankenberger W. T., Johanson J. B. Influence of crude oil and refined petroleum products on soil dehydrogenase activity // J. Environ. Qual. 1982. № 4. P. 602-607.

91. Исмаилов Н.М., Гаджиев В.И., Гасанов М.Г. Коэффициент минерализации углеводов как показатель

самоочищающей способности нефтезагрязнённых почв и эффективности применяемых методов их рекультивации // Изв. Аз. ССР Сер. биол. н. 1984. № 6. С. 76-85.

92. Андресон Р.К., Бойко Т.Ф., Багаутдинов Ф.Я., Даниленко Л.А., Денежкин Е.М., Новосёлова Е.И., Хазиев Ф.Х., Андресон Б.А. Применение биологического метода для очистки и рекультивации нефтегазозагрязнённых почв // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. 1994. № 2. С.16-18.

93. Cerna S. Vliv organických Latek a pomeru C:N dehydrogenazovon aktivitu v pude // Rostl. výroba. 1973. rocz. 19. S. 9. S. 923-930.

94. Wilke B.-M. Effects of non-pesticide organic pollutants on soil microbial activity // Adv. GeoEcol. Reiskirchen. 1997. № 30. P.117-132.

95. Wilke B.-M., Koch. Combination effects of selected PAHs, PCBs and heavy metals on bacteria and dehydrogenase activity of sewage farm soils// Congr. Mondial Sci. Soil. Motpellier, 16. 1998. № 2. P. 685.

96. Popa A. Fctivitatea dehidrogenazica in sol ca test ecotoxicologic pentru poluanti anorganici si organici // Stud. Univ. Babes-Bolyai. Biol. 1999. № 44 (1-2). P. 169-178.

97. Popa A. Inductia enzimatica in sol ca test ecotoxicologic pentru poluanti anorganici si organici // Stud. Univ. Babes-Bolyai. Biol. 2000. № 45 (1). P. 129-138.

98. Черников В.А., Алексахин Р.М., Голубев А.В. и др. Агроэкология. М.: Колос, 2000. 536 с.

99. Галиулин Р.В., Пинский Д.Л. Действие свинца на дегидрогеназную активность серозёмно-луговой почвы // Агрохимия. 1988. № 6. С. 93-99.

100. Долгова Л.Г. Активность оксидоредуктаз как диагностический показатель загрязнения почвы промышленными отходами // Почвоведение. 1978. № 7. С. 152-157.

101. Ямалетдинова Г.Ф. Изучение процессов биологической трансформации серы в нефтезагрязнённых почвах // 14 Коми республиканская молодёжная науч. конф.: Тез. докл. Сыктывкар. 2000. Т. 2. С. 276.

102. Киреева Н.А., Ямалетдинова Г.Ф., Новосёлова Е.И., Хазиев Ф.Х. Ферменты серного обмена в нефтезагрязнённых почвах // Почвоведение. 2002. № 4. С. 474-480.

103. Киреева Н.А., Тарасенко Е.М., Шамаева А.А., Новосёлова Е.И. Влияние нефти и нефтепродуктов на активность липазы серой лесной почвы // Почвоведение. 2006. № 8. С. 1005-1011.