Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»
==========

УДК 631.427. 631.465

Влияние санации гуминовыми веществами на биологическое состояние нефтезагрязненных черноземов

Минникова Т.В., Лубенцова Д.В., Колесников С.И., Казеев К.Ш.

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

Аннотация

Изучено влияние гуминовых веществ на ферментативную активность, эмиссию CO_2 чернозема Ростовской области при загрязнении различными дозами нефти. Наблюдали, что за 30 суток при небольших дозах нефти (1 и 5 %) стимуляция процесса разложения нефти и роста биологической активности по активности ферментов и интенсивности выделения CO_2 более интенсивная, чем при дозе 10% нефти. Применение гумата натрия позволяет стимулировать аборигенную биоту почв путем увеличения степени разложения легких фракций нефти до CO_2 и повышение активности дегидрогеназ при дегидратации органических веществ нефти. Внесение гумата натрия привело к большему восстановлению активности почвенных ферментов, чем гумата калия, благодаря алифатизации углеводородов нефти в черноземе. Для биоиндикации восстановления экологического состояния нефтезагрязнения черноземов после внесения гумата натрия целесообразно использовать активность дегидрогеназ и β-фруктофуранозидазы как ферментов, участвующих в естественном углеродном цикле в почвах, и эмиссии CO_2 как индикатора разложения углеводородов нефти в почве.

Ключевые слова: ЧЕРНОЗЕМЫ, НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЕ, САНАЦИЯ, ГУМАТ КАЛИЯ, ГУМАТ НАТРИЯ, ЭМИССИЯ CO_2, АКТИВНОСТЬ β-ФРУКТОФУРАНОЗИДАЗЫ, АКТИВНОСТЬ ДЕГИДРОГЕНАЗ, БИОДИАГНОСТИКА

Ежегодно в мире загрязнению нефтью и нефтепродуктами подвергаются миллионы гектаров почвы. Ранее было установлено, что при загрязнении почв нефтью в результате изношенности оборудования, халатности работников, вызывающей аварийные ситуации, происходит ухудшение биологического состояния почв и, как следствие, нарушение их экологических и сельскохозяйственных функций [1-6]. Изменение физико-химического

состояния почв оказывает влияние на рост и развитие растений. Улучшить или восстановить функции нефтезагрязненных почв позволяют различные стимуляторы аборигенной биоты, к которым относят гуминовые вещества. Для их лучшего усвоения растением применяют соли гуминовых кислот: гуматы натрия и калия. Применение гуматов в современном сельском хозяйстве помогает улучшить биологическое состояние почв, повысить урожайность выращиваемых сельскохозяйственных культур [5]. Кроме того, внесение гуматов позволяет снизить воздействие тяжелых металлов и органических загрязнителей [9-10]. Внесение гуматов в нефтезагрязненную почву позволит стимулировать аборигенную нефтеразрушающую биоту, поскольку соли гуминовых кислот влияют на энергетический обмен клеток, включающих активацию окислителя (углеводородов нефти) и фотосинтетическое фосфорилирование и амплификацию пептидной системы [11].

Гуминовые вещества в почве представлены высокомолекулярными соединениями с высокой степенью замещения азотсодержащих гетероциклов, боковых аминокислотных и углеродных цепей [12]. При контакте с углеводородами нефти гуматы способны удерживать определенное количество высокомолекулярных соединений даже после их экстракции экстрагентами.

Цель работы – оценить эффективность санации нефтезагрязненных черноземов гуминовыми веществами на биологическое состояние почв.

Материалы и методы

Объект исследования – чернозем обыкновенный карбонатный. Место отбора — пашня ($А_{пах}$ 0-20) Ботанического сада Южного федерального университета. Черноземы юга России – это наиболее плодородные почвы нашей страны. Учитывая огромную антропогенную нагрузку, приходящуюся на эти почвы, их восстановление и сохранение особенно актуально.

Для моделирования загрязнения использовали нефть Саратовского месторождения, которая имеет плотность 0,818 г/м^3, массовую долю серы — 0,43%, массовую долю механических примесей — 0,0028%, массовую долю воды — 0,03%, концентрацию хлористых солей — 40,1 мг/дм^3.

Доза нефти для моделирования загрязнения составила 1, 5 и 10 % от массы почвы. Нефть вносили во влажную почву и тщательно перемешивали. Гумат калия и натрия как

источники гуминовых веществ, необходимые для активизации почвенной нефтеразрушающей микробиоты, вносили согласно дозам, рекомендованным производителями, и поливали ими нефтезагрязненную почву.

Схема модельного эксперимента включала 3 дозы нефти (1, 5 и 10 %), 3 срока наблюдения (30, 60 и 90 суток) в 3-хкратной биологической повторности:

1. контроль (чистый чернозем);
2. нефтезагрязненный чернозем (Н);
3. Н+гумат калия;
4. Н+гумат натрия.

Все анализы выполнены в 3-хкратной аналитической повторности. По истечении каждого периода экспозиции определяли остаточное содержание нефти методом инфракрасной спектрометрии с использованием в качестве экстрагента четыреххлористого углерода [12]. Интенсивность выделения CO_2 оценивали в течение 90 суток с помощью газоанализатора TESTO-535. Активность дегидрогеназ, β-фруктофуранозидазы оценивали стандартными в экологии и биологии почв методами [11].

Статистическую обработку данных проводили с помощью пакета программ Statistica 12.0.

Результаты и их обсуждение

Влияние гумата калия и гумата натрия на остаточное содержание нефти и свойств почвы. Саморазложение нефти – это достаточно длительный процесс. Внесение биологических веществ стимулирует аборигенную биоту использовать в качестве источника энергии и пищи углеводороды нефти. После внесения гумата калия и гумата натрия содержание нефти изменяется на протяжении 90 суток эксперимента (рис. 1). При внесении гумата натрия через 90 суток наблюдали наибольшее разложение дозы нефти 1% по сравнению с гуматом калия – 79%, при дозе нефти 5% после внесения гумата натрия через 30 и 60 суток наблюдали наибольшее разложение нефти по сравнению с вариантом без мелиорантов и внесением гумата калия: 80 и 78 %. При дозе 10% нефти наблюдали повышение извлечения нефти из почвы: 77-86 %. Гумат калия также оказывал благоприятное воздействие на разложение нефти при дозе нефти 5 и 10 %. При дозе 10% прослеживалась динамика максимального разложения нефти за 90 суток: 75-92 %.

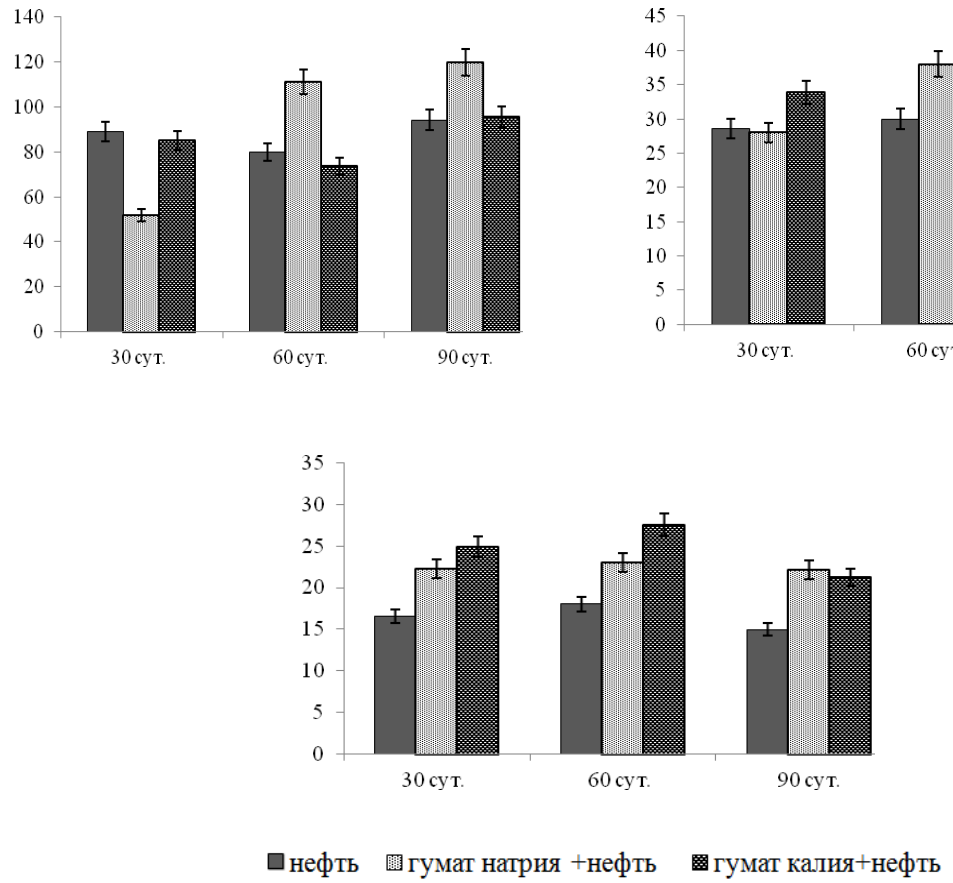

Рис. 1. Изменение содержания нефти после внесения гуматов калия и натрия, % от исходного содержания

Изменение кислотности (pH) в вариантах без мелиорантов наблюдали с ростом дозы нефти. Максимальный рост pH показан на 60-е и 90-е сутки. При внесении гумата калия и натрия самостоятельно наблюдали снижение pH на 4-5 %. При высоких дозах нефти (10%) гумат калия повышал pH до 7,7-7,8, в то время как гумат натрия практически не изменял кислотность при любых дозах нефти. Показатель окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) слабо зависел от концентрации нефти в почве и вносимого мелиоранта. Диапазон изменения ОВП имел тенденцию к увеличению с ростом дозы нефти на 60-е и 90-е сутки: при внесении гумата натрия при 5% нефтяном загрязнении ОВП увеличивался на 11-15 %, при 10% – на 15-25 %. Содержание легкорастворимых солей при росте дозы нефти возрастает на 27-46 %. За 30 и 60 суток увеличивается содержание легкорастворимых солей при внесении только гумата натрия на 46 и 89 %, гумата калия – на 148 и 97 %, соответственно. При этом содержание солей

уменьшается при дозе 1, 5 и 10 % нефти после внесения гумата натрия на 19-34 %, гумата калия – 12-78 %. Содержание органического вещества при внесении нефти ожидаемо увеличилось пропорционально дозе вносимой нефти и не изменялось на протяжении 90 суток. Ранее было показано, что загрязнение нефтью дозы 10% от массы почвы оказывало ингибирующее воздействие на фитотоксические показатели редиса [14]. Восстановление почвы произошло только через 90 суток. Содержание лабильного углерода в нефтезагрязненных почвах возросло на 20-22 % выше контроля после внесения мочевины и гумата калия, что обусловлено высвобождением активного органического вещества из нефти. В состав гумата калия входят сложные углеродсодержащие соединения солей гуминовых кислот, как известно, сродные гумусу, и, таким образом, при внесении гумата калия в нефтезагрязненную почву наблюдали через 30 и 60 суток увеличение содержания нитратов на 50 и 45 %, соответственно.

Влияние гумата калия и гумата натрия на эмиссию CO_2 в нефтезагрязненном черноземе. Выделение углекислого газа (CO_2) происходит в результате разложения легких бензиновых фракций нефти на CO_2 и воду. Именно легкие фракции нефти наиболее токсичны для живых организмов. Интенсивность выделения CO_2 была максимальной после внесения гумата натрия и калия в 5-10 раз на 50-55-е сутки (рис. 2). Затем наблюдали спад выделения CO_2. Выделение углекислого газа в процессе разложения нефти обусловлено разложением легких бензиновых фракций нефти. При этом интенсивность разложения легких фракций нефти до продуктов распада зависела от температуры и влажности почв.

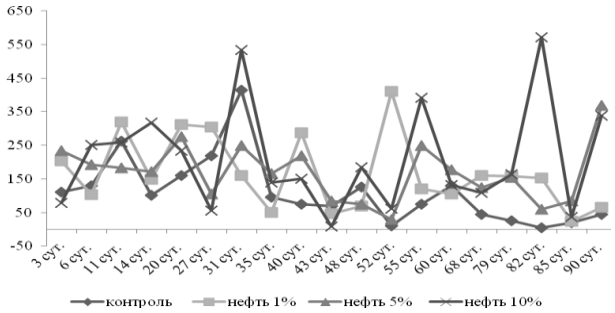

Рис. 2. Изменение эмиссии CO_2 через 90 суток эксперимента после внесения гумата калия и натрия, ppm

Ранее при сравнении влияния мелиорантов различной природы было продемонстрировано существенное изменение эмиссии CO_2 за 30 суток только при

внесении мочевины, что в большей степени обусловлено углеродной природой удобрения [6]. Достаточное увлажнение почв и наличие корневых остатков, что присуще корнеобитаемому слою почвы, усиливают эмиссию CO_2 в лесных почвах при загрязнении дизельным топливом [15, 16]. Учитывая, что углеводороды обладают соответствующими гидрофобными свойствами, увлажнение и аэрация почв – это ключевые факторы в кинетике микробиологических процессов в почве, в том числе разложении углеводородов до CO_2.

Влияние гумата калия и гумата натрия на активность дегидрогеназ в нефтезагрязненном черноземе. По активности дегидрогеназ, напротив, при самостоятельном внесении гуматов калия и натрия в чернозем показано ингибирующее воздействие (рис. 3).

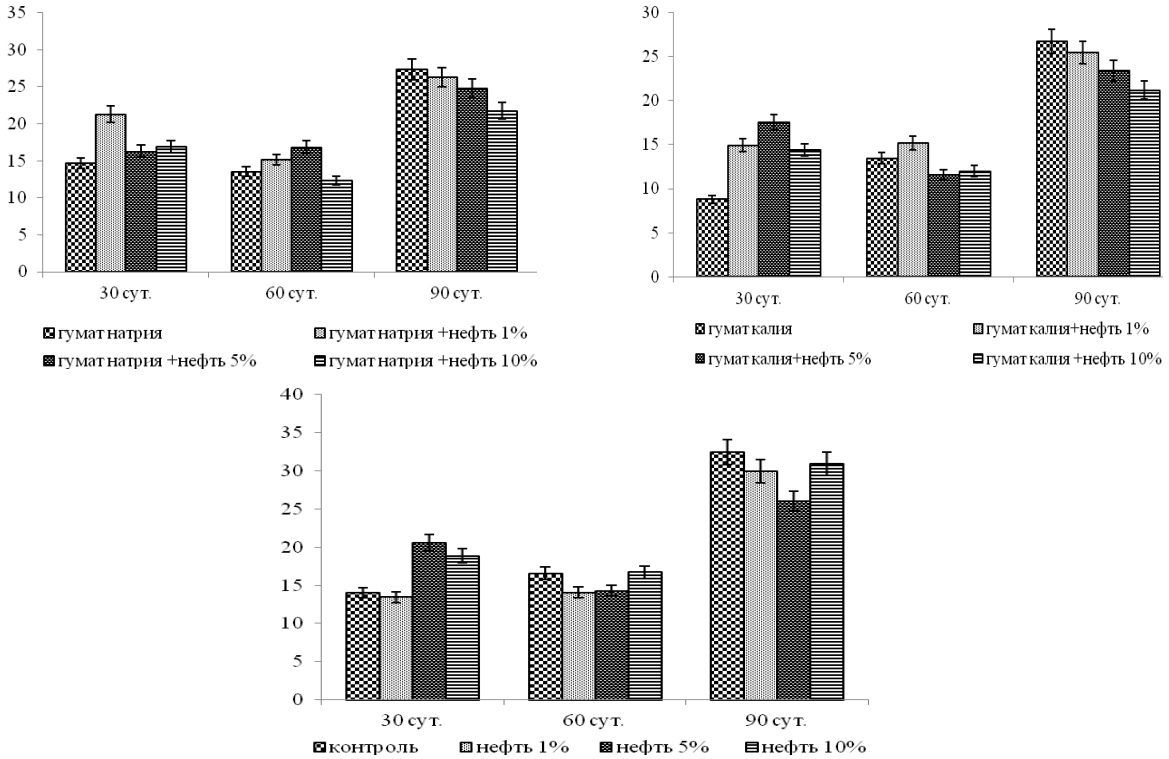

Рис. 3. Изменение активности дегидрогеназ после внесения гумата калия и натрия, мг ТФФ/10г/24 часа

Однако при малых дозах нефти 1 и 5 % через 30 и 60 суток, соответственно, наблюдали благоприятное влияние гумата натрия на активность фермента. Изменение активности дегидрогеназ отражает процесс окисления органических веществ и часто используется многими исследователями при оценке состояния почв после ремедиации

нефтезагрязненных почв [17-22].

Влияние гумата калия и гумата натрия на активность β-фруктофуранозидазы. При самостоятельном внесении гумата калия и натрия через 30 суток не обнаружено негативного эффекта на активность β-фруктофуранозидазы (рис. 4). Через 60 суток при дозе нефти 1% наблюдали повышение активности инвертазы при внесении гумата натрия и калия на 90 и 86 %, соответственно. Положительное влияние на активность β-фруктофуранозидазы после внесения гумата калия при дозе нефти 5% также показано на 60-е сутки на 78%.

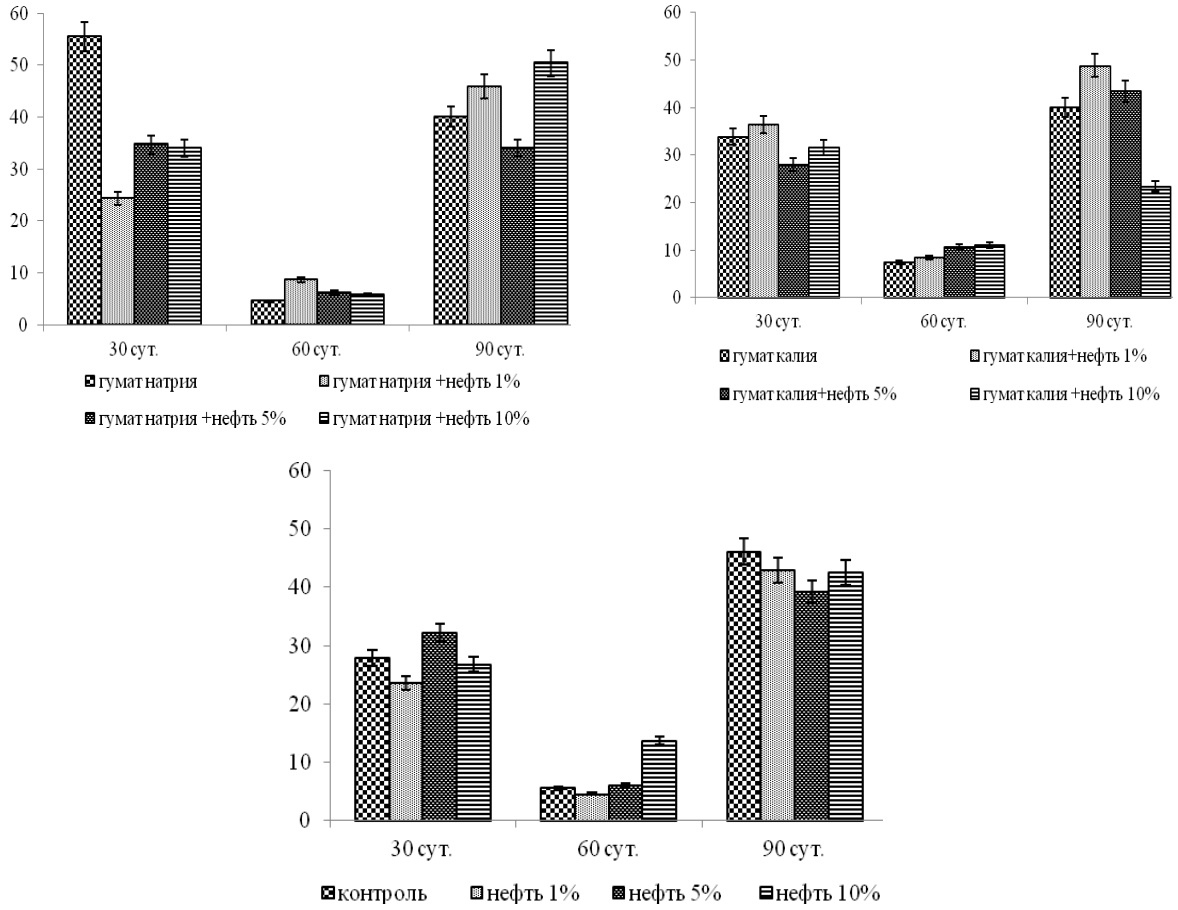

Рис. 4. Изменение активности β-фруктофуранозидазы после внесения гумата калия и натрия, мг глюкозы/1г/24 часа

Ранее при анализе были отмечены похожие изменения активности β-фруктофуранозидазы почв аридной зоны Калмыкии при загрязнении различными дозами нефти в зависимости от гранулометрического состава почв и концентрации нефти в почве [2]. Так, бурая полупустынная и светло-каштановая почвы имеют супесчаный и

легкосуглинистый гранулометрический состав, слабощелочную среду и невысокое содержание органического вещества, что определяет их неустойчивость к высоким дозам нефти (5 и 10 %). Ранее было показано благоприятное влияние гумата калия на биологические свойства черноземов при нефтезагрязнении [4]. Однако применение гумата натрия позволяет активизировать аборигенную биоту и способствует эффективной углеводородной деградации за счет содержания в своем составе ионов натрия. Натрий выступает как медиатор процессов алифатизации органического вещества в черноземе, превращая конденсированные в бензольное кольцо углеводороды в линейные цепочки углеводородов. Линейные цепочки углеводородов нефтеокисляющим бактериям проще использовать в качестве источника энергии и питательных веществ. Ароматизация подвижного гумуса прослеживалась в черноземе после внесения дефеката по органическому и минеральному фонам, содержащим натриевые удобрения [23].

Заключение

Гуминовые вещества ослабляли токсическое воздействие нефтяных эмульсий и ароматических углеводородов в почве. Гумат натрия способствует алифатизации органического вещества в черноземе, что способствует разрушению органических соединений ароматических углеводородов нефти. Таким образом, в условиях Ростовской области при нефтезагрязнении черноземов наиболее эффективно применение гумата натрия, поскольку его внесение в почву привело к большему восстановлению активности почвенных ферментов, чем применение гумата калия, благодаря алифатизации углеводородов нефти в черноземе. Для биоиндикации нефтезагрязнения почв целесообразно использовать активность дегидрогеназ и β-фруктофуранозидазы как ферментов, участвующих в естественном углеродном цикле в почвах, и эмиссии CO_2 как индикатора разложения углеводородов нефти в почве.

Исследование выполнено при государственной поддержке ведущей научной школы Российской Федерации (НШ-2511.2020.11). Авторы благодарны фирме ООО «Экопрод» (г. Пермь) за предоставление гумата натрия и гумата калия.

Список использованных источников

1. Водяницкий Ю.Н., Трофимов С.Я., Шоба С.А. Перспективные подходы к

очистке почв и почвенно-грунтовых вод от углеводородов (обзор) // Почвоведение. – 2016, № 6. – С. 755-764.

2. Булуктаев А.А. Фитотоксичность и ферментативная активность почв Калмыкии при нефтяном загрязнении // Юг России: экология, развитие. – 2017, т. 12. №4. – С. 147-156.

3. Dindar E, Olcay Topaç Şağban F., Başkaya H.S. Variations of soil enzyme activities in petroleum-hydrocarbon contaminated soil // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2015, vol. 105. – P. 268-275.

4. Minnikova T.V., Kolesnikov S.I., Denisova T.V., Akimenko Yu.V. Biodiagnosis of the state of oil-polluted chernozem during remediation with urea and potassium humate // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018. Conference Proceedings. – 2018, vol. 18. – P. 33-40.

5. Минникова Т.В., Колесников С.И., Денисова Т.В. Влияние азотных и гуминовых удобрений на биохимическое состояние нефтезагрязненного чернозема // Юг России: Экология, развитие. – 2019a, т. 14. №2. – С. 189-201.

6. Минникова Т.В., Сушкова С.Н., Манджиева С.С., Минкина Т.М., Колесников С.И. Оценка влияния бенз(а)пирена на биологическую активность чернозема Ростовской области // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019b, т. 330, № 12. – С. 91–102.

7. Minnikova T.V., Kolesnikov S.I., Kazeev K.Sh. Impact of ameliorants on the biological condition of oil-contaminated black soil // Soil and Environment. – 2019, 38(2). – P. 170-180.

8. Пашкова Г.И., Кузьминых А.Н. Роль гуматов в повышении урожайности зерна яровой пшеницы // Вестник Марийского государственного университета. – 2016, т. 2, № 1(5). – С. 48-51.

9. Стом Д.И., Дагуров А.В. Комбинированное действие нефтепродуктов и «Гумата» на дафний // Сибирский экологический журнал. – 2004, №1. – С. 35-40.

10. Филатов Д.А., Иванов А.А., Сваровская Л.И., Юдина Н.В. Влияние светокорректирующей пленки и гуминовых кислот на биохимическое окисление нефти в почве // Агрохимия. – 2011, № 10. – С. 76-82.

11. Tikhonov V.V., Yakushev A.V., Zavgorodnyaya Yu.A., Byzov B.A., Demin V.V. Effects of Humic Acids on the Growth of Bacteria // Eurasian soil science. – 2010, vol. 43, N.3. – P. 305–313.

12. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. – 2017. – 12 с.

13. Казеев К.Ш., Колесников С.И., Акименко Ю.В., Даденко Е.В. Методы биодиагностики наземных экосистем. Ростов-на-Дону: Издательство ЮФУ. – 2016. – 356

с.

14. Минникова Т.В., Денисова Т.В., Колесников С.И., Акименко Ю.В. Оценка агроэкологических показателей нефтезагрязненного чернозема Ростовской области при ремедиации мочевиной и гуматом калия // Российская сельскохозяйственная наука. – 2018, №1. – С. 44-48.

15. Buzmakov S., Egorova D., Gatina E. Effects of crude oil contamination on soils of the Ural region // Journal of Soils and Sediments. – 2018. – P. 1–11.

16. Hewelke E., Szatyłowicz J., Hewelke P., Gnatowski T., Aghalarov R. The impact of diesel oil pollution on the hydrophobicity and CO_2 efflux of forest soils // Water, Air Soil and Pollution. – 2018, № 229. – P. 51-61.

17. Кабиров Р.Р., Киреева Н.А., Кабиров Т.Р., Дубовик И.Е., Якупова А.Б., Сафиуллина Л.М. Оценка биологической активности нефтезагрязненных почв с помощью интегрального показателя // Почвоведение. – 2012, № 2. – С. 184–188.

18. Колесников С.И., Азнаурьян Д.К., Казеев К.Ш., Денисова Т.В. Изучение возможности использования мочевины и фосфогипса в качестве мелиорантов нефтезагрязненных почв в модельном опыте // Агрохимия. – 2011, № 9. – С. 77-81.

19. Колесников С.И., Казеев К.Ш., Денисова Т.В., Даденко Е.В., Мазанко М.С., Ротина Е.Н. Методика оценки целесообразности и эффективности рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, по биологическим показателям // Инженерный вестник Дона. – 2013, № 3 (26). – С. 51-55.

20. Anchugova E.M., Melekhina N., Markarova Yu., Shchemelinina N. Approaches to the Assessment of the Efficiency of Remediation of Oil-Polluted Soils // Eurasian Soil Science. – 2016, vol. 49, Iss. 2. – P. 234-237.

21. Kolesnikov S.I., Kazeev K.Sh., Tatosyan M.L., Valkov V.F. The effect of pollution with oil and oil products on the biological status of ordinary chernozems // Eurasian Soil Science. – 2006, vol. 39, № 5. – P. 552-556.

22. Kolesnikov S.I., Spivakova N.A., Vezdeneeva L.S., Kuznetsova Yu.S., Kazeev K. Sh. Effect of model oil pollution on biological properties of soils of dry steppes and semi-deserts of Southern Russia // Arid Ecosystems. – 2013, vol.3, Iss. 2. – P. 101–105.

23. Гасанова Е.С., Кожокина А.Н., Мязин Н.Г., Стекольников К.Е. Изменение показателей ППК и гумусного состояния чернозема выщелоченного при многолетнем внесении удобрений и известковании // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. – 2018, № 4(59). – С. 13-21.

==========

Цитирование:

Минникова Т.В., Лубенцова Д.В., Колесников С.И., Казеев К.Ш. Влияние санации гуминовыми веществами на биологическое состояние нефтезагрязненных черноземов // АгроЭкоИнфо. – 2020, №1. – http://agroecoinfo.narod.ru/journal/STATYI/2020/1/st_111.pdf.