

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 7, 2022

**Тема номера: ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВ
И ПРОЦЕССЫ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ**
Ответственный редактор *С.Н. Чуков*

ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

Подходы и методы изучения органического вещества почв карбоновых полигонов России (обзор)

Е. В. Абакумов, В. И. Поляков, С. Н. Чуков 773

Проблемы и ограничения дихроматометрического метода измерения содержания почвенного органического вещества (обзор)

Е. В. Шамрикова, Е. В. Ванчикова, Б. М. Кондратёнок, Е. М. Лаптева, С. Н. Кострова 787

Биотестирование гуминовых продуктов как потенциальных ремедиантов (обзор)

В. А. Терехова, Е. В. Федосеева, М. И. Панова, С. Н. Чуков 795

Распределение *n*-алканов в бугристых торфяниках крайнесеверной тайги европейского северо-востока России и их значение для палеоклиматической реконструкции

Д. Н. Габов, Е. В. Яковлева, Р. С. Василевич, И. В. Груздев 808

ФАКТОРЫ И ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ И ГУМИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

Изменение запасов углерода, микробной и ферментативной активности агродерново-подзолов южной тайги в ходе постагрогенной эволюции

И. Н. Курганова, В. М. Телеснина, В. О. Лопес де Гереню, В. И. Личко, Л. А. Овсепян 825

Гетерофазный синтез гуминовых веществ иммобилизованной лакказой в проточных условиях при низких концентрациях субстрата

А. Г. Заварзина, В. В. Демин, О. В. Белова, А. А. Леонтьевский, А. В. Лисов 843

Зависимость разложения органического вещества почвы и растительных остатков от температуры и влажности в длительных инкубационных экспериментах

В. М. Семенов, Т. Н. Лебедева, Н. Б. Зинякова, Д. П. Хромычкина, Д. А. Соколов, В. О. Лопес де Гереню, И. К. Кравченко, Х. Ли, М. В. Семенов 860

Эволюция органического вещества бугристых болот побережья Баренцева моря в условиях меняющегося климата

Р. С. Василевич, О. Л. Кузнецов, Е. Д. Лодыгин, Э. П. Зазовская, А. Н. Панюков 876

Растворимое органическое вещество в почвах Ростовской агломерации

С. Н. Горбов, О. С. Безуглова, П. Н. Скрипников, С. А. Тищенко 894

Органическое вещество и физические свойства постагрогенной эродированной дерново-подзолистой почвы в сравнении с пахотным аналогом

Б. А. Борисов, О. Е. Ефимов, О. В. Елисеева 909

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА С БИОТОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТЬЮ ПОЧВ

Влияние фракций растворенного органического вещества с разной молекулярной массой
и Cd^{2+} на рост *Scenedesmus obliquus*

В. В. Тихонов, Е. Н. Воронова, М. М. Карпунин, Р. А. Аймалетдинов, В. В. Демин, О. Ю. Дроздова 918

Влияние полиэлектролитов на органическое вещество некоторых почв
в модельных экспериментах

О. С. Якименко, А. Р. Зиганшина, А. А. Степанов, И. Г. Панова, А. А. Ярославов 929

Неоднородность органического вещества агрегатов типичных черноземов

В. А. Холодов, Ю. Р. Фарходов, Н. В. Ярославцева, А. Р. Зиганшина, С. В. Максимович 940

Contents

No. 7, 2022

SOIL ORGANIC MATTER AND PROCESSES OF ITS TRANSFORMATION

Editor: *S.N. Chukov*

Approaches and Methods for Studying Soil Organic Matter

Approaches and Methods for Studying the Soil Organic Matter in the Carbon Polygons of Russia (Review)

E. V. Abakumov, V. I. Polyakov, and S. N. Chukov 773

Approaches and Methods for Studying Soil Organic Matter (Review)

*E. V. Shamrikova, E. V. Vanchikova, B. M. Kondratenok,
E. M. Lapteva, and S. N. Kostrova* 787

Bioassay of Humic Products as Potential Remedies (Review)

V. A. Terekhova, E. V. Fedoseeva, M. I. Panova, and S. N. Chukov 795

n-Alkanes Distribution in Peat Mounds of the High North Taiga of the European North-East of Russia and Their Significance at Paleoclimatic Reconstruction

D. N. Gabov, E. V. Yakovleva, R. S. Vasilevich, and I. V. Gruzdev 808

Factors and Specific Features of Transformation and Humification of Soil Organic Matter

Change in Organic Matter Stocks, Microbial and Enzymatic Activity of Retic Albic Podzol of the Southern Taiga during Postagrogenic Evolution

I. N. Kurganova, V. M. Telesnina, V. O. Lopes de Gerenyu, V. I. Lichko, and L. A. Ovsepyan 825

Heterophase Synthesis of Humic Substances at Low Substrate Concentrations and Flow-Through Conditions

A. G. Zavarzina, V. V. Demin, O. V. Belova, A. A. Leontievsky, and A. V. Lisov 843

Dependence of Soil Organic Matter and Plant Residues Decomposition on Temperature and Moisture in Long-Term Incubation Experiments

*V. M. Semenov, T. N. Lebedeva, N. B. Zinyakova, D. P. Khromyckina, D. A. Sokolov,
V. O. Lopes de Gerenyu, I. K. Kravchenko, H. Li, and M. V. Semenov* 860

Evolution of Organic Matter in Hilly Bogs of the Barents Sea Coast in a Changing Climate

R. S. Vasilevich, O. L. Kuznetsov, E. D. Lodygin, E. P. Zazovskaya, and A. N. Panyukov 876

Soluble Organic Matter in Rostov Agglomeration Soils

S. N. Gorbov, O. S. Bezuglova, P. N. Skripnikov, and S. A. Tishchenko 894

Organic Matter and Physical Properties of Postagrogenic Eroded Soddy-Podzolic Soil in Comparison with the Arable Analogue

B. A. Borisov, O. E. Efimov, and O. V. Eliseeva 909

Interaction of Organic Matter with Biota and the Mineral Part of Soils

Effect Dissolved Organic Matter Fractions of Varying Molecular Weight and Cd²⁺ on *Scenedesmus Obliquus* Growth

*V. V. Tikhonov, E. N. Voronova, M. M. Karpukhin, R. A. Aimaletdinov,
V. V. Demin, and O. Yu. Drozdova*

918

Effect of Polyelectrolytes on Soil Organic Matter in Model Experiments

O. S. Yakimenko, A. R. Ziganshina, A. A. Stepanov, I. G. Panova, and A. A. Yaroslavov

929

Heterogeneity of Organic Matter of Aggregates of Protocalcic Chernozems

V. A. Kholodov, Yu. R. Farkhodov, N. V. Yaroslavtseva, A. R. Ziganshina, and S. V. Maximovich

940

**ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ**

УДК 574/631.48

**ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ПОЧВ КАРБОНОВЫХ ПОЛИГОНОВ РОССИИ (ОБЗОР)**© 2022 г. Е. В. Абакумов^а, В. И. Поляков^{а, *, **}, С. Н. Чуков^а^аСанкт-Петербургский государственный университет, 16-я линия В.О., 29, Санкт-Петербург, 199178 Россия

*e-mail: slavon6985@gmail.com

**e-mail: st049428@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Создание карбоновых полигонов для мониторинга процессов эмиссии и депонирования соединений углерода в наземных экосистемах является одной из приоритетных задач в области сохранения климата и биосферы в целом. Особенно велика роль почв, которые являются не только основным источником эмиссии парниковых газов в атмосферу Земли, но и долговременным резервуаром, депонирующим значительные количества органического углерода в виде почвенного гумуса. Обсуждены вопросы организации мониторинга парниковых газов на карбоновых полигонах, характере и методах пробоотбора почвенных горизонтов, методологических и методических подходах к определению содержания и запасов органического углерода в почвах. Указано на важность сведений о качественном и количественном составе почвенного органического вещества и гумусовых веществ, которые необходимы для работы современных имитационных моделей и адекватного расчета углеродных единиц для экономической оценки прямого и обратного “углеродного следа”, из-за которого перед Россией стоит ряд проблем, связанных с компенсацией выбросов углерода и “низкоуглеродной” экономикой. Рассмотрены необходимые объемы мониторинговых данных, которые необходимо получать на карбоновых полигонах для использования моделей ROMUL и Efimod. Подчеркнута необходимость адекватного пространственного охвата территории России сетью карбоновых полигонов. Особое внимание следует уделить северным и арктическим территориям распространения многолетнемерзлых пород, содержащих значительные количества органических веществ, которые при потеплении климата могут стать прекурсорами формирования и эмиссии значительных количеств углекислого газа и метана в атмосферу.

Ключевые слова: углеродные полигоны, секвестрация углерода, деградация ландшафта, ГИС технологии, изменение климата

DOI: 10.31857/S0032180X22070024

ВВЕДЕНИЕ

Почвенное органическое вещество (ПОВ) является основным компонентом педосферы на планете [67, 80]. ПОВ и его качественный состав, запасы элементов питания можно рассматривать как индикатор здоровья почвы; они играют решающую роль в производстве продуктов питания, изменении климата и устойчивом развитии человечества [42, 51, 52]. В условиях изменения климата ПОВ может быть подвержено активным процессам биodeградации и стать основным источником парниковых газов в атмосфере [48]. Однако общее влияние изменения климата на содержание ПОВ различается в зависимости от региона и типа почвы [3, 17, 20, 21, 23, 26, 34, 54, 57]. Изменение климата может иметь катастрофические последствия для ПОВ и почв в целом [34, 52, 68]. На сегодняшний день деградации земель под-

вержены различные природные зоны нашей планеты (Арктика, пустыни, горные зоны) [19, 25, 36]. По оценкам Продовольственной и сельскохозяйственной организации (FAO) в почвах (в слое от 0–100 см) содержится до 1415 Пг С (1.4×10^{15} г) (рис. 1) [51, 52, 57]. Самое высокое содержание ПОВ отмечается в торфяных почвах и черноземах, но почвы аридной зоны с низким содержанием углерода также могут внести вклад в изменение климата [34]. Площадь почв, подверженная воздействию многолетнемерзлых пород, составляет более 8.6 млн км², что составляет около 27% всей площади суши к северу от 50° с. ш. и до 1014 ± 175 –194 Пг С, хранящегося в почвах в слое 0–3 м [40, 56, 80]. Таким образом, менеджмент данных почв (sustainable soil management), направленный на увеличение содержания ПОВ, может усилить процесс секвестрации углерода,



Рис. 1. Запасы (Пг С в 0–100 см слое) почвенного органического углерода в различных природных зонах мира. Источник: LEAP Measuring and modelling soil..., 2019.

тем самым способствуя смягчению последствий изменения климата на нашей планете [34, 52, 67]. В России на данный момент уже были утверждены методические указания по определению объема поглощения парниковых газов, а также секвестрации углерода на землях различного назначения [15].

Почвенный покров России – основной резервуар углерода во всем мире. Содержание почвенного органического вещества в различных природных зонах России были оценены многочисленными исследователями [23, 26, 34, 36, 66].

В конце XX в. на территории бывшего СССР скорость секвестрации углерода в почве резко возросла из-за перехода миллионов гектар пахотных земель в залежное состояние [5]. Начала происходить естественная смена сукцессий травянистой растительности на кустарниковую [70] и древесную с расширением резервуара углерода в составе лесной растительности. Таким образом, заброшенные сельскохозяйственные угодья образовывались в различных биоклиматических условиях и в последнее время использовались для ретроспективного анализа почвенных параметров (содержания углерода, азота, биогенных элементов и др.) [20, 43, 44, 49, 65]. Согласно рекомендациям

FAO и Минсельхоза РФ, необходимо вовлекать залежные земли в современный агропромышленный комплекс с использованием стратегии “низкоуглеродного” развития, которое подразумевает сокращение эмиссии углекислого газа и метана за счет использования приемов, предотвращающих быструю минерализацию органических остатков в почве, а также поддержанию и накоплению в почве гумуса [12, 69]. Данный подход также согласуется с инициативой “4 на 1000” (“четыре промилле”) [5]. По оценкам FAO наибольший резервуар органического углерода находится во влажной бореальной зоне (до 356 Пг С в почвенной толще от 0 до 100 см) [38, 75]. Поэтому, согласно Киотскому протоколу, были рассмотрены два подхода управления секвестрацией углерода в лесной зоне [9]. Они подразумевают: 1 – увеличение темпов секвестрации углерода из атмосферы в почву и 2 – увеличение доли древесной биомассы. Данные подходы в рамках секвестрации углерода также были поддержаны Европейской комиссией, была установлена общеевропейская цель на поглощение углерода в эквиваленте 310 млн т выбросов CO₂ [42]. Таким образом, рекультивация залежных земель с учетом стратегии “низкоуглеродного” развития является одной из ведущих задач,

нацеленных на смягчение изменения климата на планете [4]. Помимо этого, Европейская комиссия предлагает отказаться от бесплатных квот на выбросы углерода самолетами и присоединиться к “Системе компенсации и сокращения выбросов углерода для международной авиации” (CORSIA) и ввести квоты на выбросы углерода для сухопутного транспорта [37].

В данном контексте планы по созданию специальных участков мониторинга — углеродных полигонов — должны быть рассмотрены и обсуждены с точки зрения педологической методологии с целью объединения оценки запасов углерода с рисками компенсации углеродсодержащих выбросов в национальной экологической экономике и углеродном рынке. Таким образом, формирование карбоновых полигонов в России позволит создать мониторинговую сеть, которая будет заниматься изучением процессов формирования, накопления, эмиссии и депонирования приоритетных парниковых газов в различных экосистемах нашей страны.

КАРБОНОВЫЕ ПОЛИГОНЫ: ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ

Карбоновые (углеродные) полигоны представляют собой место, где производится мониторинг выбросов и аккумуляции углекислого газа в условиях различного типа рельефа и почвенного покрова. Формирование карбоновых полигонов в России было принято указом президента РФ 8 февраля 2021 № 76 “О мерах по реализации государственной научно-технической политики в области экологического развития Российской Федерации и климатических изменений” [15]. В указе говорится о необходимости проведения работ по увеличению секвестрационного потенциала России и обеспечения экологической безопасности страны. Данные задачи могут быть реализованы путем создания карбоновых полигонов в различных климатических зонах страны. Формирование углеродных полигонов в России позволит создать сеть мониторинга, которая будет изучать процессы образования, накопления, эмиссии и секвестрирования приоритетных парниковых газов в различных экосистемах нашей страны [8, 66].

Формирование карбоновых полигонов в различных природных и антропогенных экосистемах будет способствовать созданию надежной и продуктивной сети мониторинга. Она позволит изучать планетарный цикл углерода, а также создать предпосылки для оценки секвестрации углерода территорией Российской Федерации [22]. Это предоставит России возможность выполнить цели, поставленные в рамках устойчивого развития ООН и России, а также Парижского климатического соглашения, Киотского протокола и Кли-

матического пакта, принятого в Глазго [9, 12, 41]. Карбоновые полигоны осуществляют ряд фундаментальных и прикладных задач, необходимых для борьбы с изменением климата на планете (рис. 2). Формирование карбоновых полигонов также будет способствовать выполнению стратегии экономического развития направленной на достижение принятой в Евросоюзе углеродной нейтральности (“Зеленая сделка”) к 2050 г. Основной задачей “Зеленой сделки” является уменьшение эмиссии парниковых газов как минимум на 55% к 2030 г. относительно уровня 1990 г. Главным механизмом регулирования “Зеленой сделки” является введение пограничного углеродного налога, призванного компенсировать расходы европейских производителей по сокращению выбросов [37]. Цена углеродного следа уже используется на внутреннем рынке ЕС, на 2021 г. 41 евро за 1 т CO₂. Также ЕС предполагает ввести трансграничный углеродный сбор на энергоносители и карбоноёмкую продукцию [37]. На сегодняшний день 42% российского экспорта уходит в ЕС, углеродный след его составлял на 2020 г. более 1 млрд т CO₂ [37].

Сегодня в России создан ряд карбоновых полигонов, которые были запущены в 2021 г. — “РосЯнка” (Калининградская область), полигон Западно-Сибирского научно-образовательного центра расположен на биостанции “Озеро Кучак” (Тюменская область), полигон МГУ им. Ломоносова в Московской области “Чашниково”, а также “Урал-Карбон” (Свердловская область). На рис. 3 показаны существующие и планируемые карбоновые полигоны на территории России.

В мировой практике большого успеха в создании карбоновых полигонов достигла Германия. На ее территории есть ряд опорных полигонов, на которых производится круглогодичный мониторинг, к тому же ряд опорных точек расположен в России, где в рамках русско-немецкого сотрудничества существуют полигоны с проведением климатических измерений и оценкой эмиссии углекислого газа. Данные полигоны расположены в Тверской обл., Челябинской обл., Красноярском крае, ЯНАО и Республике Якутия. Работа полигонов осуществляется в рамках международных проектов таких как CarboPerm [30], CALM [29], Lena Delta [53]. Данные проекты также нацелены на создание модели планетарного углеродного баланса. Одним из механизмов обеспечения надежной и сопоставимой информации при определении почвенных параметров между различными странами является глобальная сеть почвенных лабораторий (ГЛОСОЛАН) [64]. Данная сеть охватывает весь мир и обеспечивает выполнение следующих задач: согласование стандартных рабочих процедур в определении почвенных параметров; усиление контроля качества; проведение



Рис. 2. Области применения данных, получаемых с карбоновых полигонов.



Рис. 3. Формирование сети карбоновых полигонов в РФ. Источник: Министерство науки и высшего образования РФ (<https://minobrnauki.gov.ru/action/poligony/>).

рабочих тренингов; предоставление доступа к глобальной спектральной почвенной библиотеке, а также оценку качества удобрений. На сегодняшний день в России лишь 4 почвенные лаборатории работают в составе ГЛОСОЛАН. Вовлечение почвенных лабораторий при карбоновых полигонах позволило бы стандартизировать методы анализа почвенных параметров, а также усилить контроль качества внутри сети карбоновых полигонов. Что касается европейских стран, то все страны, входящие в Евросоюз, имеют полигоны для наблюдения климатических изменений, а также эмиссии парниковых газов из почвы. В Евросоюзе применяется трехуровневая система организации мониторинговых площадок, предложенная Межправительственной комиссией по изменению климата (IPCC) [42, 64]. На первом уровне используются эталонные значения запасов углерода, рассчитанные на основе данных о типах экосистем (полярная сухая и влажная экосистема, бореальная сухая и влажная, тропическая влажная, сухая и т. д.), таким образом для расчета запасов углерода необходимы лишь климатические данные об экосистеме, а также характеристика почв (наименование, основные квалификаторы горизонтов, данные о влажности, гранулометрическом составе). На втором уровне используются те же эталонные значения, дополненные и скорректированные на основе почвенно-климатических данных конкретной страны. Третий уровень представляет собой результат моделирования и прогнозирования выбросов и поглощения парниковых газов в конкретных региональных условиях. Этот уровень является наиболее комплексным и точным по сравнению с первыми двумя, и представляет надежную информацию о потоках углекислого газа в атмосфере и секвестрационном потенциале территории. Также применяются отдельные виды оценок для сельскохозяйственных земель, для определения их эффективности использования [45, 46].

ПОСТУПЛЕНИЕ И ЭМИССИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПОЧВАХ

Поступление углерода в почву определяется двумя потоками: надземным и подземным. Первый может быть измерен традиционным путем ежемесячного определения количества опадающей подстилки в опадоуловителях, что весьма полезно для расчета углеродного баланса [1]. Подземное поступление менее динамично во времени, причем расчет подземного потока углерода – более комплексная задача. Большая часть методов анализа углеродного бюджета направлена на изучение эмиссии углерода из почвы и не учитывает приход углерода в систему. Что касается общего выброса CO_2 , то для его расчета подходит классический метод закрытых камер [51] или более продвинутый метод Eddy-covariance, который основан на

измерениях флуктуаций CO_2 на исследуемой территории, включая климатические характеристики района исследования [51]. Метод закрытых камер является более удобным и простым с точки зрения измерения потоков углекислого газа, так как портативные инструменты измерения CO_2 можно быстро транспортировать и устанавливать на исследуемых участках. Недостатком данного метода является сложность охвата большой территории. Поэтому использование метода Eddy-covariance является наиболее подходящим вариантом для анализа углеродного бюджета территории. Данный метод позволяет получать динамические данные с конкретного полигона в течение длительного времени в довольно гетерогенных условиях (арктических, бореальных, тропических и др.) (рис. 4). Важным условием являются особенности размещения башни Eddy-covariance. Необходимо соблюдение таких условий, как стабильные климатические условия полигона (ветер, температура, влажность, CO_2), однородность растительного покрова, а также равнинный рельеф [24]. Установки Eddy-covariance способны охватывать площадь до нескольких гектар. Однако данный метод узкоспециализированный и дорогостоящий. Использование Eddy-covariance зависит от ряда местных условий: скорости и направления ветра, устойчивого турбулентного потока, а также однородного распределения источника и стока CO_2 [51].

Важным этапом является задача формирования мониторинга выбросов углекислого газа и метана в арктическом секторе Российской Федерации. В Российской Арктике действует ряд станций мониторинга (подчиненных государственной сети мониторинга Росгидромета), которые обеспечивают мониторинг выбросов парниковых газов, а также климатических параметров удаленных территорий. Такие центры расположены на архипелаге Шпицберген (Баренцбург), на архипелаге Северная Земля (мыс Баранова), климатической станции в Тикси (Якутия), а также станции на острове Самойловский (Якутия). Полярные почвы являются важным потенциальным источником (“hot spot”) эмиссии парниковых газов. Здесь захоронено значительное количество ПОВ, которое может стать участником эмиссии углерода и внести значительный вклад в изменение климата на планете [48, 79, 80]. Так, во время таяния многолетнемерзлых пород происходит активная эмиссия парниковых газов (CO_2 , CH_4). Например, в дельте реки Лена (Якутия) в аэробных условиях наблюдалась эмиссия CO_2 до 58.6 г CO_2 -С кг/С, а в анаэробных условиях до 17.5 и 10.7 г CH_4 -С кг/С. В условиях изменения климата, согласно прогнозу, выбросы парниковых газов могут увеличиться к 2100 г. до 113 г CO_2 -С кг/С в анаэробных условиях и до 241 г CO_2 -С (углеродных эквивалентов)

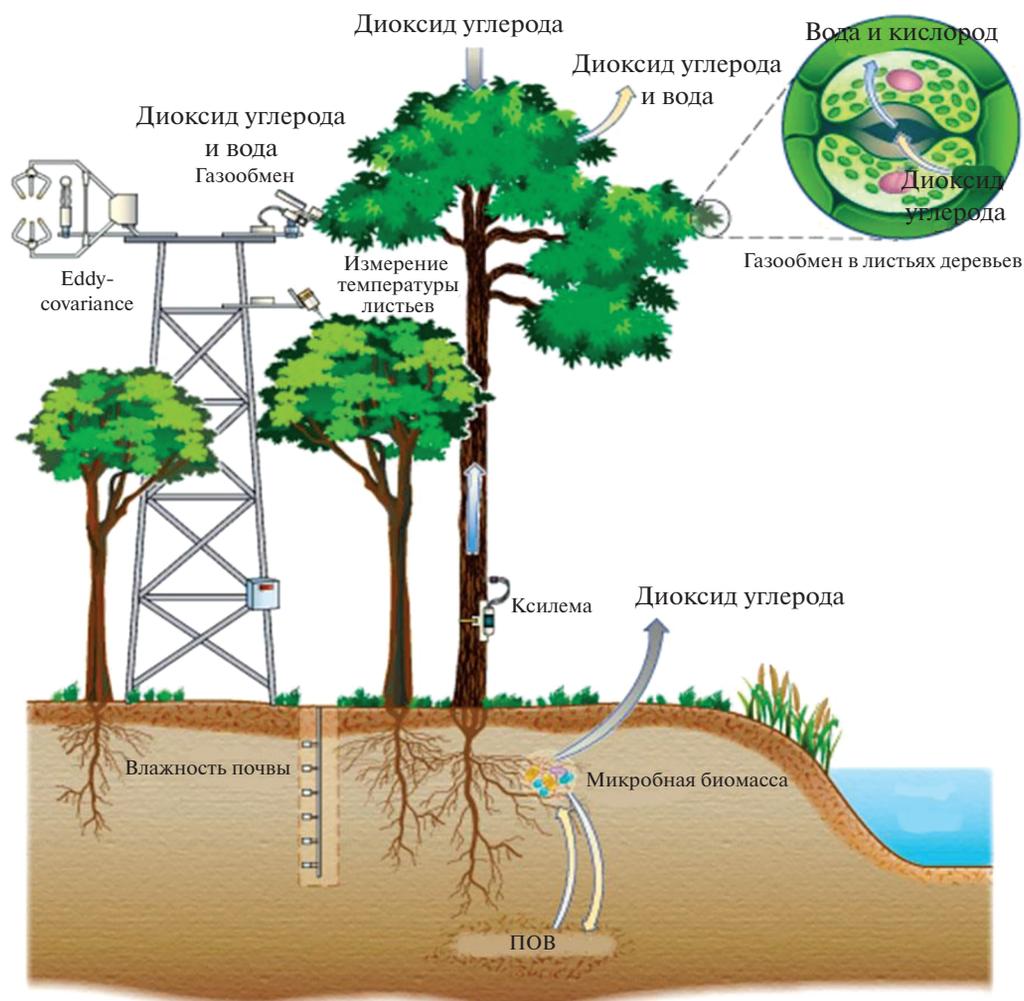


Рис. 4. Схема функционирования башни Eddy-covariance. Источник: Berkeley Lab's Earth & Environmental Sciences Area (<https://eesa.lbl.gov/>).

кг/С в анаэробных условиях [47]. Таким образом, важной задачей является мониторинг наиболее уязвимых экосистем с целью расчета их возможного вклада в эмиссию CO₂ и изменение климата.

СОДЕРЖАНИЕ И ЗАПАСЫ УГЛЕРОДА В ПОЧВЕ РОССИИ: ОЦЕНКА, СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И КОРРЕЛЯЦИЯ

Важнейшим направлением работы на карбоновых полигонах является проблема оценки резервуара и тенденций стабилизации органического вещества в почвах природных экосистем разных природных зон. Адекватная оценка запасов должна основываться на единых представлениях о глубине и регулярности отбора проб в профилях почвы и на участках мониторинга. Эта проблема особенно актуальна в контексте развития пространственной сети карбоновых полигонов в России. В настоящее время для определе-

ния гравиметрических концентраций почвенного органического углерода используются два метода. Первый основан на прямом сухом сжигании углерода и оценке выделяемого CO₂ [6, 18, 27, 61]. Данный метод достаточно точный, но не каждая лаборатория в России имеет возможность работать с анализаторами CHN. Напротив, классические методы определения углерода, метод Тюрина (его используют страны Центральной и Восточной Европы) и Walkley-Black (Западный мир) [61], основанные на окислении углерода, галогенов и ионов железа. Эти методы относительно дешевы и могут быть легко реализованы в любой лаборатории. Около 97% всех данных о содержании углерода в почве и грунтах было получено с помощью классических методов [61]. При этом метод не очень точен, не работает в засоленных почвах, почвах с высоким содержанием в ПОВ алифатических соединений и в почвах с высоким содержанием железа [61]. В контексте создаваемых сейчас

карбонных полигонов необходимо с самого начала решить, какой метод будет использоваться. Возможно, при мониторинге почв карбонных полигонов можно будет использовать классический метод Тюрина с периодической централизованной верификацией на анализаторах CHN.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ И ОБЪЕМНОЕ СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕРОДА

Если с гравиметрическим определением углерода в почвах в целом все понятно, то методы перевода гравиметрического содержания в объемные или запасы углерода далеки от полного разрешения [80]. В расчетах запаса углерода используется показатель плотности почвы. Средние и высокие уровни скелетности почвы встречаются довольно часто, и от этого во многом зависит поступление органических веществ в почву. Учитывая, что доля каменистых почв в мире достигает 30%, это важный методологический вопрос.

Международной комиссией (IPCC) был предложен метод расчета объемного углерода в органических и минеральных горизонтах почв в зависимости от типа древостоя, скелетности (который учитывает факт наличия камней в почве), типов генетических горизонтов, содержания углерода и плотности почвы [42, 63]. Полученные таким образом данные являются перспективными, так как их можно будет сравнить с ранее полученными в других странах данными, что позволит России равноправно выступать на международном рынке углеродных единиц. Этот метод был рекомендован для использования всеми странами, подписавшими Киотский протокол [9].

Важной задачей является создание единой системы определения содержания углерода в почвах и его запасов в зависимости от региональных условий [39]. На территории России развиваются почвы различных створов, отделов и типов, что обусловлено высоким разнообразием факторов почвообразования [38, 39]. Как уже было сказано, почвы характеризуются различной степенью каменистости, наличием минеральных и органических горизонтов, стратификацией почвенных горизонтов, наличием слоя многолетнемерзлых пород. Поэтому система мониторинга в пределах страны должна быть одинакова, и различаться могут лишь методы (отечественные и зарубежные) определения отдельных параметров (например, содержание органического углерода, обменная кислотность) [72]. Единая система определения позволит сравнивать полученные данные без использования дополнительных поправочных коэффициентов. Таким образом, мы сможем в короткое время получить репрезентативные данные по основным почвенным параметрам в различных природных зонах России. При этом необходимо обратить внимание на международный

опыт формирования мониторинговой сети карбонных полигонов, так как в условиях углеродного рынка, Россия будет выступать в качестве основного участника в вопросах углеродных компенсаций. На наш взгляд, оптимальным способом формирования сети карбонных полигонов является использование международной системы согласно IPCC [4] с различными модификациями, которые будут учитывать гетерогенность условий почвообразования в различных регионах нашей страны. При таком подходе Россия сможет торговать углеродными единицами на международном рынке и унифицирует определение почвенных параметров во всех исследуемых природных зонах.

ФОРМЫ ГУМУСА И ОСОБЕННОСТИ ОТБОРА ПРОБ ИЗ ОРГАНОГЕННЫХ ГОРИЗОНТОВ ПОЧВ

В России используются другие представления о том, что такое POV и гумус почв, чем в ЕС или США. В ЕС и США используется термин soil organic matter (SOM), он включает следующие фракции: растительные остатки, частично трансформированный растительный материал, микробную биомассу почвы и гумус [51]. В отечественном почвоведении под гумусом часто понимают коллоидное органическое вещество, состоящее из гуминовых кислот и перкураторов гумификации (белков, углеводов, лигнина и альдегидов) [2, 7, 10, 11, 78]. Органические остатки, сохранившие свое анатомическое строение (растительный опад, органические удобрения – торф, сапрпель), в российской почвенной школе не считаются гумусом [10]. Поэтому при определении органического углерода из почвы тщательно удаляются корни и детритные формы органического вещества. При этом в отечественном почвоведении существует понятие органического вещества почв, которое соответствует понятию SOM [52]. Следовательно, концепции гумуса и POV, а также общего органического углерода не вполне эквивалентны [31, 77]. Поэтому необходимо решить, что будет использоваться в качестве объекта мониторинга, из каких горизонтов будет проводиться регулярный отбор почвенных проб. Будет ли лесная подстилка и все поверхностные неразложившиеся органические остатки, которые являются довольно важной частью запасов углерода [31, 32, 58, 62, 68], включены в определение. Секвестрация углерода происходит на разных уровнях организации органического вещества, в лесной подстилке, в торфе, в органо-минеральных и минеральных горизонтах. Благодаря различным механизмам стабилизации (механическим, химическим, молекулярным) POV трансформируется в более стабильную форму и может храниться в почве в течение длительного времени (рис. 5) [36, 73]. Внесение удоб-

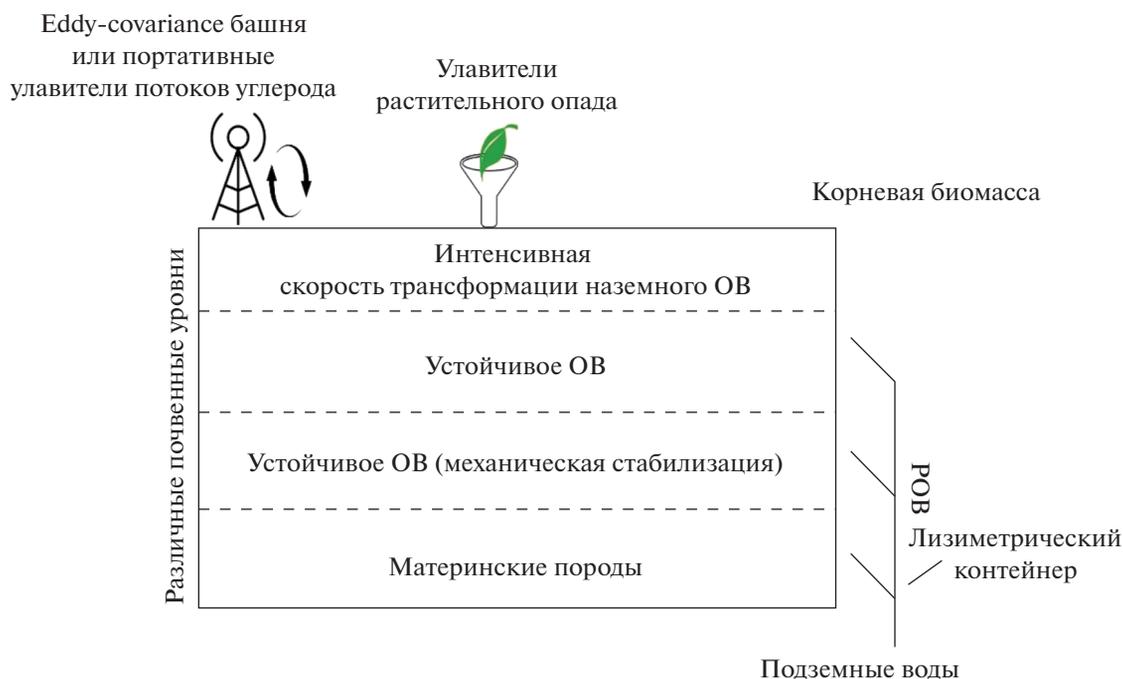


Рис. 5. Схема функционирования карбонового полигона и методов учета почвенного органического вещества на различных уровнях. ОВ – органическое вещество; РОВ – растворенное органическое вещество.

рений в почву на различных севооборотах рассчитано на обогащение веществами алифатической природы, что приводит к быстрой минерализации и вовлечению биогенных элементов в круговорот. В естественных экосистемах более выражен процесс формирования сложных углеводов и стабилизации органического материала в виде гумусовых соединений.

Другой важный вопрос – это глубина отбора проб: 0–20 (пахотные слои), 0–100 см (средняя глубина почвенного профиля в Евразии) или отбор образцов по почвенным горизонтам (1 – по почвенным горизонтам сплошной колонкой; 2 – по горизонтам из их середины или нескольких частей с различных глубин). Российскими учеными из Почвенного института им. В.В. Докучаева предложена стратегия на основе второго уровня расчета резервуара углерода в почве карбоновых полигонов с дальнейшим переходом на третий уровень, согласно IPCC [4]. В данной работе также отмечается, что выбор площадок для карбоновых полигонов должен осуществляться в различных экосистемах, так как использование лишь нескольких полигонов приведет к ошибочным расчетам и лишит карбоновые полигоны географической представительности. Согласно IPCC, для анализа резервуара углерода в почвенном покрове используется верхний слой почвы (0–30 см), в данный слой не включаются мертвые органические остатки и лиственный опад. При необходимом обосновании глубина отбора может быть изменена.

Таким образом, существует множество ключевых вопросов по стратегии формирования выборки, которые должны быть обсуждены и определены в самом начале создания полигонов.

КАРБОНОВЫЕ ПОЛИГОНЫ В ПРОСТРАНСТВЕ И РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

В настоящее время предложенные Министерством образования и науки Российской Федерации [13] углеродные полигоны не охватывают все природные зоны (рис. 3). Предлагаемый подход основан на расположении полигонов в разных субъектах РФ. Однако не все разнообразие природных условий, даже на уровне биома, будет покрыто сетью полигонов, что приведет к искажениям и неточностям даже в приблизительной оценке. Особое внимание следует обратить на необходимость расширения сети углеродных полигонов на все природные зоны России. Планируемая сеть углеродных полигонов пока не включает криогенные почвы Арктики и Субантарктики, в которых сосредоточены существенные запасы органического вещества. Российские бореальные и полярные почвы и подземные отложения являются ключевыми хранилищами углерода и азота в Северном полушарии, тем не менее, запасы органических веществ в этих средах недооцениваются из-за сложной неоднородности территории и наличия в почвах слоя многолетнемерзлых пород [80]. Та-

ким образом, вопрос охвата страны полигонами является ключевым моментом для точных оценок запасов углерода с учетом уникальных явлений зональности почв и окружающей среды. Если Россия будет придерживаться зонального подхода в пространственном размещении полигонов, то он сможет стать стандартом для всего мира — будут охвачены все типы биомов, кроме тропического. В этом контексте следует также использовать предыдущий опыт международной биологической программы [35, 50]. Почвы России с учетом наибольшего разнообразия могут быть эталоном по гумусовому состоянию и метрологии содержания углерода для стран с аналогичными природными зонами.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ФУНКЦИОНИРОВАНИИ КАРБОНОВЫХ ПОЛИГОНОВ

Моделирование — важный инструмент для прогнозирования и анализа больших объемов данных, включая данные об органическом углероде. Современные математические имитационные модели (ROMUL, Efmод) позволяют обрабатывать большие объемы почвенно-климатических и почвенно-химических данных и прогнозировать динамику содержания различных фракций органического вещества — от быстроминерализуемых до устойчивых к биотическим и абиотическим воздействиям [31, 32, 58, 62]. Для функционирования карбоновых полигонов необходимо получение почвенно-климатических данных, поэтому каждый полигон должен иметь максимально полный функционал оценки параметров климата: регистраторы температуры и влажности воздуха и почвы суммы осадков и др.

Имитационное моделирование с высокой точностью важно не только с точки зрения фундаментальной науки, но и для функционирования рынка углеродных единиц, а также для расчета компенсаций углеродсодержащих выбросов. Работоспособность углеродного рынка должна поддерживаться системой прогнозирования, основанной на имитационной математической модели, которая должна проверяться и поверяться с использованием входных данных, полученных на карбоновых полигонах. Современные имитационные модели способны учитывать различные факторы, влияющие на пул углерода в почве, такие как состав прекурсоров гумификации, молекулярный состав ПОВ, а также устойчивость ПОВ к биодеградации. Тем не менее, математические модели не способны учитывать многие природные процессы (различную массу растительного опада, изменение массы корневой системы, изменение климата), происходящие на микроуровне и в локальных биогеоценозах.

Использование ГИС-систем также имеет решающее значение для обобщения больших не-обработанных данных и визуализации информационных пакетов. В ходе создания карбоновых полигонов появится необходимость в создании унифицированной базы данных на основе ГИС технологий. Внедрение спутниковых технологий позволит создать блок оперативного и низкочастотного мониторинга и обновления данных, поступающих с действующих карбоновых полигонов. Для моделирования таких процессов целесообразным считается формирование сети тестовых полигонов, которые помогут в развитии пространственного функционирования карбоновых полигонов и перехода со второго уровня расчетов резервуара углерода в почвах на третий [35, 50].

Важной задачей при обработке таких массивов данных является создание объемной базы данных, которая могла бы накапливать и давать полноценный доступ к архивам информации для работников научных и правительственных подразделений. В ходе формирования огромного массива данных, например Германия, организовала у себя базу данных “Pangea”, в которой собирается информация по наземным и водным экосистемам [60].

УГЛЕРОДНЫЕ КОМПЕНСАЦИИ

Вопросы круговорота углерода и оценки отдельных параметров углеродного цикла важны для современного общества как в интересах экономики, так и систем принятия решений являются крайне востребованными современным обществом. Углеродный след, углеродные компенсации и оценка углеродного баланса являются ключевыми вызовами и проблемами для современного практического почвоведения, прикладной экологии и экономики природопользования. Обширные пространства Российской Федерации в этом контексте могут выступить в качестве верификационной модели оценивания и прогноза углеродных эмиссий и депонирования углеродных соединений в компоненты почвенного покрова наземных экосистем. Существенная неопределенность в методиках и методах оценивания содержания и запасов углеродсодержащих соединений в почвах остается главным препятствием для выхода РФ на международную арену углеродных компенсаций и налогов.

Могут ли какие-либо природные зоны России представлять собой зону секвестрации углерода? Являются ли природные зоны и окружающая среда критически важными с точки зрения антропогенных выбросов CO₂? Как мы можем управлять потоками углерода: уменьшить выбросы, увеличить улавливание, перераспределить оба этих компонента во времени и пространстве [55, 74, 76]? Другой вопрос — как обосновать принятие решений на основе научных данных, полученных на

основе функционирования полигонов и практики управления окружающей средой в области лесного хозяйства, агрономии и горнодобывающей промышленности.

Одной из наиболее важных задач является определение количества органического углерода различного качественного состава, подлежащего оценке с точки зрения экосистемных услуг. Здесь должны играть решающую роль не только запасы (объемная концентрация), но и качество органического вещества (скорость стабилизации) [28, 71]. Заключительный вопрос данной дискуссии таков – сравнима ли углеродная единица гумуса одного качества с углеродной единицей гумуса другого качества? Другими словами, сопоставима ли 1 т углерода чернозема с 1 т углерода подзола?

Перечисленные выше вопросы относятся к практическому почвоведению, к выходу его данных в экономику окружающей среды и области монетизации экосистемных услуг (рынок углеродных единиц), которые пока далеки от решения [33].

ПОЧВА И УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ РОССИИ В ИЗМЕНЯЮЩЕМСЯ КЛИМАТЕ

В рамках целей устойчивого развития ООН и России до 2030 г., поставлены задачи № 13 (Борьба с изменением климата) и № 15 (Защита и восстановление экосистем суши и содействие их рациональному использованию, рациональное лесопользование, борьба с опустыниванием, прекращение и обращение вспять процесса деградации земель и прекращение процесса утраты биоразнообразия) [16]. В рамках данных задач в России к 2030 г. должны заработать институты, решающие проблемы климатических изменений, в частности эмиссии парниковых газов. Россия находится в числе основных эмитентов парниковых газов в мире, четвертым по величине после Китая, США и Индии. Климатические изменения в контексте России также имеют негативное влияние на социально-экономические институты. Деградация мерзлоты в районах ее залегания приводит к механическим повреждениям домов, коммуникаций, проседанию земель, дорог и ежегодно оценивается в сумму около 55 млрд рублей [16]. В целом в России наблюдается тренд на сокращение сжигания топлива, согласно данным Международного энергетического агентства, при этом следы от сжигания мы будем чувствовать еще долгое время, так как продукты сжигания аккумулируются в биосфере и участвуют в современных процессах трансформации органического углерода и так называемого черного углерода, следы которого четко прослеживаются в горных областях на поверхности ледников. Данная проблема была четко определена в 1997 г. в рамках Киотского протокола, и в 2005 г. появился первый междуна-

родный документ, обязывающий страны-участники уменьшать выбросы парниковых газов. Данный документ просуществовал до 2020 г. и, согласно данным МГЭ, в России произошло сокращение выбросов парниковых газов. На смену ему в 2015 г. в Париже было принято климатическое соглашение, в котором по плану к 2030 г. в России должны уменьшиться выбросы парниковых газов до 25–30% по сравнению с 1990 г., что предполагает небольшой рост и сохранение этого уровня в дальнейшем [16].

Таким образом, создание карбоновых полигонов в Арктике, в промышленных районах, крупных городов и точечных полигонов в степных, таежных, тундровых и горных экосистемах даст возможность для формирования надежной и продуктивной мониторинговой сети, которая позволит внести вклад в изучение планетарного цикла углерода и секвестрационного потенциала территории Российской Федерации, а также соответствовать целям, поставленным в рамках Устойчивого развития ООН и России, Парижскому климатическому соглашению и Киотскому протоколу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сегодня Россия стоит перед глобальными вызовами в отношении изменения климата. В пределах почвенного покрова страны находится крупнейший резервуар почвенного органического углерода, трансформация которого в результате изменения климата способна привести к деградации существенной части ландшафтов. Формирование сети карбоновых полигонов сможет создать предпосылки к мониторингу и учету бюджета углерода в различных природных зонах. Данные полигоны будут не только механизмом наблюдения за атмосферой, гидросферой и педосферой, но и местом, где могут быть применены различные технологии, позволяющие сгладить последствия изменения климата за счет усиления секвестрации углерода природными и антропогенно-преобразованными ландшафтами. На данный момент существует ряд методологических задач, которые необходимо решить сейчас, до формирования полноценной сети полигонов, таких как: 1 – терминология – какое органическое вещество в почве будет определяться, стратегию отбора проб почв, а также расчет запасов углерода в почвах; 2 – пространственный охват территории страны – необходимо учитывать все существующие в стране природные зоны, а также крупные потенциальные источники углерода (антропогенно-преобразованные ландшафты); 3 – единообразие почвенно-климатических данных – данные для разных глубин, и в разные сезоны несопоставимы с точки зрения регулярного мониторинга; 4 – хранение и обработка данных – необходимы специализированные центры для сбора и интерпретации

данных, полученных с карбоновых полигонов; 5 – унификация углеродной единицы – расчет углеродных единиц зависит от способов ее измерения, так же как эквивалент углеродной валюты будет зависеть от методологических приемов и особенностей организации сети карбоновых полигонов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке научного центра мирового уровня “Агротехнологии будущего”, проект № 075-15-2020-922 от 16.11.2020.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы не имеют конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базилевич Н.И., Титлянова А.А., Тишков А.А.* Биотический круговорот на пяти континентах: азот и зольные элементы в природных наземных экосистемах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 376 с.
2. *Гришина Л.А.* Гумусообразование и гумусное состояние почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 244 с.
3. *Добровольский Г.В.* Почвы речных пойм центра Русской равнины. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 294 с.
4. *Иванов А.Л., Савин И.Ю., Столбовой В.С., Духанни Ю.А., Козлов Д.Н.* Методологические подходы формирования единой Национальной системы мониторинга и учета баланса углерода и выбросов парниковых газов на землях сельскохозяйственного фонда Российской Федерации // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2021. № 108. С. 175–218.
5. *Иванов А.Л., Столбовой В.С.* Инициатива “4 промилле” – новый глобальный вызов для почв России // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2019. № 98. С. 185–202.
6. *Козут Б.М., Фрид А.С.* Сравнительная оценка методов определения содержания гумуса в почвах // Почвоведение. 1993. № 9. С. 119–123.
7. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
8. *Морковина С.С., Панявина Е.А., Шанин И.И., Авдеева И.А.* Экономические аспекты организации карбоновых ферм на лесных землях // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2021. Т. 9. № 1(52). С. 17–25.
9. ООН Киотский протокол. Киотский протокол к рамочной конвенции организации объединенных наций об изменении климата. ООН: Киото, 1998. 26 с.
10. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 332 с.
11. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 400 с.
12. Парижское соглашение. 2015. 30 с. URL http://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/Russian_Paris_agreement.pdf (дата обращения: 24.11.2021).
13. Приказ Минобрнауки России от 5 февраля 2021 г. № 74 “О полигонах для разработки и испытаний технологий контроля углеродного баланса”. М.: Минобрнауки России, 2021. 17 с.
14. Распоряжение Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Методические указания по количественному определению объема поглощения парниковых газов. М.: Кремль, 2017. 118 с.
15. Указ президента РФ. О мерах по реализации государственной научно-технической политики в области экологического развития Российской Федерации и климатических изменений. М.: Кремль, 2021. 13 с.
16. Цели устойчивого развития ООН и Россия. М.: Аналитический центр при правительстве Российской Федерации, 2016. 44 с.
17. *Чуков С.Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во СПб. гос. ун-та, 2001. 216 с.
18. *Abakumov E.V., Popov A.I.* Determination of the carbon and nitrogen contents and oxidizability of organic matter and the carbon of carbonates content in one soil sample // Eurasian Soil Sci. 2005. V. 38. № 2. P. 165–172.
19. *Abakumov E., Maksimova E., Tsibart A.* Assessment of postfire soils degradation dynamics: Stability and molecular composition of humic acids with use of spectroscopy methods // Land Degradation and Development. 2018. V. 29. № 7. P. 2092–2101.
20. *Abakumov E., Morgun E., Pechkin A., Polyakov V.* Abandoned agricultural soils from the central part of the Yamal region of Russia: morphology, diversity, and chemical properties // Open Agriculture. 2020. V. 5(1). P. 94–106.
21. *Abakumov E.V., Polyakov V.I., Orlova K.S.* Podzol development on different aged coastal bars of Lake Ladoga // Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Universiteta, Biologiya. 2019. V. 48: 6–31.
22. *Abakumov E., Polyakov V.* Carbon Polygons and Carbon Offsets: Current State, Key Challenges and Pedological Aspects // Agronomy. 2021. V. 11(10). ID 2013.
23. *Alekseev I., Abakumov E.* Permafrost-affected former agricultural soils of the Salekhard city (Central part of Yamal region) // Czech Polar Reports. 2018. V. 8(1). P. 119–131.
24. *Baldocchi D.D.* Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems: past, present and future // Global Change Biology. 2003. V. 9(4). P. 479–492.

25. *Becker T., Kutzbach L., Forbrich I., Schneider J., Jager D., Thees B., Wilmking M.* Do we miss the hot spots?—The use of very high resolution aerial photographs to quantify carbon fluxes in peatlands // *Biogeosciences*. 2008. V. 5(5). P. 1387–1393.
26. *Beyer L., Sorge C., Blume H.P., Schulten H.R.* Soil organic matter composition and transformation in gelic histosols of coastal continental Antarctica // *Soil Biology and Biochemistry*. 1995. V. 27(10). P. 1279–1288.
27. *Bhatti J.S., Apps M.J., Tarnocai C.* Estimates of soil organic carbon stocks in central Canada using three different approaches // *Canadian J. Forest Research*. 2002. V. 32(5). P. 805–812.
28. *Bumpus A.G.* The Matter of Carbon: Understanding the Materiality of tCO₂e in Carbon Offsets // *Antipode*. 2011. V. 43(3). P. 612–638.
29. CALM. Circumpolar Active Layer Monitoring Network-CALM: Long-Term Observations of the Climate-Active Layer-Permafrost System. 1991. URL: <https://www2.gwu.edu/~calm/> (дата обращения: 24.11.2021).
30. CARBOPERM. CarboPerm: An interdisciplinary Russian-German project on the formation, turnover and release of carbon in Siberian permafrost landscapes. 2013. URL: <https://www.geo.uni-hamburg.de/en/bodenkunde/forschung/abgeschlossene-projekte/carboperm.html> (дата обращения: 24.11.2021).
31. *Chertov O., Nadporozhskaya M.* Development and application of humus form concept for soil classification, mapping and dynamic modelling in Russia // *Applied Soil Ecology*. 2018. V. 123. P. 420–423.
32. *Chertov O.G., Komarov A.S., Nadporozhskaya M., Bykhovets S.S., Zudin S.L.* ROMUL – A model of forest soil organic matter dynamics as a substantial tool for forest ecosystem modeling // *Ecological Modelling*. 2001. V. 138(1–3). P. 289–308.
33. *Cornelis van Kooten, Johnston C.M.T.* The Economics of Forest Carbon Offsets // *Annual Review of Resource Economics*. 2016. V. 8(1). P. 227–246.
34. *Davidson E.A., Janssens I.A.* Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change // *Nature*. 2006. V. 440(7081). P. 165–173.
35. *Dvornikov Y.A., Vasenev V.I., Romzaykina O.N., Grigorieva V.E., Litvinov Y.A., Gorbov S.N., Dolgikh A.V., Korneykova M.V., Gosse D.D.* Projecting the urbanization effect on soil organic carbon stocks in polar and steppe areas of European Russia by remote sensing // *Geoderma*. 2021. V. 399. P. 115039.
36. *Ejarque E., Abakumov E.* Stability and biodegradability of organic matter from Arctic soils of Western Siberia: Insights from ¹³C-NMR spectroscopy and elemental analysis // *Solid Earth*. 2016. V. 7(1). P. 153–165.
37. European commission. Directive Of The European Parliament And Of The Council. 2021. 581 p. URL: https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/revision-eu-ets_with-annex_en_0.pdf (дата обращения: 02.12.2021)
38. FAO. Status of the World's Soil Resources: Main Report. Italy: Rome, 2015. 650 p.
39. FAO. Recarbonizing global soils – A technical manual of recommended management practices. V. 2. Hot spots and bright spots of soil organic carbon. Italy: Rome, 2021. 268 p.
40. *Gao Y., Couwenberg J.* Carbon accumulation in a permafrost polygon peatland: Steady long-term rates in spite of shifts between dry and wet conditions // *Global Change Biology*. 2015. V. 21(2). P. 803–815.
41. Glasgow Climate pact. CP 26. Scotland: Glasgow, 2021. 8 p.
42. IPCC. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Eds: *R.K. Pachauri, A. Reisinger*. Geneva, 2007. 104 p.
43. *Karelin D., Goryachkin S., Kudikov A., De Gerenu V.L., Lunin V., Dolgikh A., Lyuri D.* Changes in carbon pool and CO₂ emission in the course of postagrogenic succession on gray soils (Luvic Phaeozems) in European Russia // *Eurasian Soil Sci*. 2017. V. 50(5). P. 559–572.
44. *Khitrov N.B.* An approach for a retrospective assessment of soil changes // *Eurasian Soil Sci*. 2008. V. 41(8). P. 793–804.
45. *Kiryushin V.I.* Methodology for Integrated Assessment of Agricultural Land // *Eurasian Soil Sci*. 2020. V. 53(7). P. 960–967.
46. *Kiryushin V.I., Dubachinskaya N.N., Yurova A.Yu.* Comprehensive Assessment of Agricultural Land by the Example of the Southern Urals // *Eurasian Soil Sci*. 2021. V. 54(11). P. 1721–1772.
47. *Knoblauch C., Beer C., Liebner S., Grigoriev M.N., Pfeiffer E.M.* Methane production as key to the greenhouse gas budget of thawing permafrost // *Nature Climate Change*. 2018. V. 8. P. 309–312
48. *Knoblauch C., Beer C., Sosnin A., Wagner D., Pfeiffer E.M.* Predicting long-term carbon mineralization and trace gas production from thawing permafrost of Northeast Siberia // *Global Change Biology*. 2013. V. 19(4). P. 1160–1172.
49. *Kudryarov V.N.* Soil-Biogeochemical Aspects of Arable Farming in the Russian Federation // *Eurasian Soil Sci*. 2019. V. 52(1). P. 94–104.
50. *Kudryashova S.Y., Baikov K.S., Titlyanova A.A., Dits L.Y., Kosykh N.P., Makhatkov I.D., Shibareva S.V.* Distributed GIS for estimation of soil carbon stock of West Siberia boreal zone // *Contemporary Problems of Ecology*. 2011. V. 4(5). P. 475–486.
51. LEAP Measuring and modelling soil carbon stocks and stock changes in livestock production systems: Guidelines for assessment (Version 1). Livestock Environmental Assessment and Performance (LEAP) Partnership. Rome: FAO. 2019. 170 p.
52. *Lefèvre C., Rekik F., Alcantara V., Wiese L.* Soil organic carbon: the hidden potential, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Rome: Italy, 2017. 90 p.
53. Lena Delta. Project Lena Delta. A base for Russian-German permafrost research in Siberia. 1998. URL:

- <https://www.awi.de/en/expedition/stations/island-samoylov.html?L=1> (дата обращения: 24.11.2021).
54. *Lodygin E.D., Beznosikov V.A., Vasilevich R.S.* Molecular composition of humic substances in tundra soils (¹³C-NMR spectroscopic study) // *Eurasian Soil Sci.* 2014. V. 47(5). P. 400–406.
55. *Mack M.C., Walker X.J., Johnstone J.F., Alexander H.D., Melvin A.M., Jean M., Miller S.N.* Carbon loss from boreal forest wildfires offset by increased dominance of deciduous trees // *Science.* 2021. V. 372(6539). P. 280–283.
56. *Mishra U., Hugelius G., Shelef E., Yang Y., Strauss J., Lupachev A., ... Orr A.* Spatial heterogeneity and environmental predictors of permafrost region soil organic carbon stocks // *Science Advances.* 2021. V. 7(9). 12 p.
57. *Munoz-Rojas M., Jordan A., Zavala L.M., De La Rosa D., Abd-Elmabod S.K., Anaya-Romero M.* Organic carbon stocks in Mediterranean soil types under different land uses (Southern Spain) // *Solid Earth.* 2012. V. 3(2). P. 375–386.
58. *Nadporozhskaya M.A., Chertov O.G., Bykhovets S.S., Shaw C.H., Maksimova E.Y., Abakumov E.V.* Recurring surface fires cause soil degradation of forest land: A simulation experiment with the EFIMOD model // *Land Degradation and Development.* 2018. V. 29(7). P. 2222–2232.
59. *Okoneshnikova M.* Current state and prediction of changes in soils of the middle Lena valley (Central Yakutia) // *Tomsk State University J. Biology.* 2013. V. 3(23). P. 7–18.
60. Pangea. Data Publisher for Earth & Environmental Science. 1995. URL: <https://www.pangea.de/> (дата обращения: 02.12.2021).
61. *Polyakov V., Orlova K., Abakumov E.* Evaluation of carbon stocks in the soils of Lena River Delta on the basis of application of “dry combustion” and Tyurin’s methods of carbon determination // *Biological Communications.* 2017. V. 62(2). P. 67–72.
62. *Priputina I.V., Bykhovets S.S., Frolov P.V., Chertov O.G., Kurganova I.N., Lopes de Gerenyu V.O., Saprionov D.V., Mjakshina T.N.* Application of Mathematical Models ROMUL and Romul_Hum for Estimating CO₂ Emission and Dynamics of Organic Matter in Albic Luvisol under Deciduous Forest in the South of Moscow Oblast // *Eurasian Soil Sci.* 2020. V. 53(10). P. 1480–1491.
63. Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, 2019. URL: <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2019rf/index.html> (дата обращения: 24.11.2021).
64. Report of the 27th Session of the Committee on Agriculture (28 September – 2 October 2020). FAO. Italy: Rome. 27 p.
65. *Ryzhova I.M., Telesnina V.M., Sitnikova A.A.* Dynamics of Soil Properties and Carbon Stocks Structure in Postagrogenic Ecosystems of Southern Taiga during Natural Reforestation // *Eurasian Soil Sci.* 2020. V. 53(2). P. 240–252.
66. *Schepaschenko D.G., Mukhortova L.V., Shvidenko A.Z., Vedrova E.F.* The pool of organic carbon in the soils of Russia // *Eurasian Soil Sci.* 2013. V. 46(2). P. 107–116.
67. *Schuur E.A.G., McGuire A.D., Schädel C., Grosse G., Harden J.W., Hayes D.J., Hugelius G., Koven C.D., Kuhry P., Lawrence D.M., Natali S.M., Olefeldt D., Romanovsky V.E., Schaefer K., Turetsky M.R., Treat C.C., Vonk J.E.* Climate change and the permafrost carbon feedback // *Nature.* 2015. V. 520(7546). P. 171–179.
68. *Shanin V.N., Bykhovets S.S., Chertov O.G., Komarov A.S.* The effect of various external factors on dynamics of organic carbon in different types of forest: A simulation-based assessment // *Russian Forest Sci.* 2018. V. 5. P. 335–346.
69. *Stolbovoy V.* Carbon in agricultural soils of Russia // *Soil Organic Carbon and Agriculture: Developing Indicators for Policy Analyses. Proceedings of an OECD expert meeting.* Ottawa, Paris, 2002. P. 301–306.
70. *Titlyanova A.A., Sambuu A.D.* Determinacy and synchronicity of fallow succession in the Tuva steppes // *Biology Bulletin.* 2014. V. 41. № 6. P. 545–553.
71. *Tsai W.H.* Carbon emission reduction-carbon tax, carbon trading, and carbon offset // *Energies.* 2020. V. 13. ID 22.
72. *Vanchikova V., Shamrikova V., Zaboeva A., Bobrova Y., Kyz'yurova E., Bespyatykh N., Grishchenko N.* Comparative assessment of the methods for exchangeable acidity measuring // *Eurasian Soil Sci.* 2016. V. 49. № 5. P. 512–518.
73. *Vasilevich R., Lodygin E., Beznosikov V., Abakumov E.* Molecular composition of raw peat and humic substances from permafrost peat soils of European North-east Russia as climate change markers // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 615. P. 1229–1238.
74. *Wara M., Victor D.G.* A realistic policy on international carbon offsets // *Program on Energy and Sustainable Development Working Paper.* 2008. V. 74. P. 1–24.
75. WRB FAO. World reference base for soil resources 2014, update 2015. Italy: Rome. 203 p.
76. *Yu J., Mallory M.L.* Carbon price interaction between allocated permits and generated offsets // *Operational Research.* 2020. V. 20(2). P. 671–700.
77. *Zanella A., Ponge J.F., Gobat J.M., Juilleret J., Blouin M., Aubert M., Chertov O., Rubio J.L.* Humusica 1, article 1: Essential bases – Vocabulary // *Applied Soil Ecology.* 2018. V. 122. P. 10–21.
78. *Zavarzina A.G., Danchenko N.N., Demin V.V., Artemyeva Z.S., Kogut B.M.* Humic Substances: Hypotheses and Reality (a Review) // *Eurasian Soil Sci.* 2021. V. 54(12). P. 1826–1854.
79. *Zubrzycki S., Kutzbach L., Grosse G., Desyatkin A.* Organic carbon and total nitrogen stocks in soils of the Lena River Delta // *Biogeosciences.* 2013. V. 10(6). P. 3507–3524.
80. *Zubrzycki S., Kutzbach L., Pfeiffer E.M.* Permafrost-affected soils and their carbon pools with a focus on the Russian Arctic // *Solid Earth.* 2014. V. 5(2). P. 595–609.

Approaches and Methods for Studying the Soil Organic Matter in the Carbon Polygons of Russia (Review)

E. V. Abakumov¹, V. I. Polyakov^{1, *, **}, and S. N. Chukov¹

¹ *Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199178 Russia*

**e-mail: slavon6985@gmail.com*

***e-mail: st049428@student.spbu.ru*

Development of carbon polygons for monitoring the emission and deposition of carbon compounds in terrestrial ecosystems is one of the priority tasks in the case of climate and biosphere conservation. Significant is the role of soils, which are not only the main source of greenhouse gas emissions into the Earth's atmosphere, but also a long-term reservoir that stores significant amounts of organic carbon in the form of soil humus. The article discusses the organization of monitoring of greenhouse gases at carbon polygon, the methods of sampling soil horizons and methodological approaches to determining the content and reserves of organic carbon in soils. The importance of information on the qualitative and quantitative composition of soil organic matter and humic substances, which is necessary for the operation of modern simulation models and calculation of carbon units for the economic assessment of the direct and reverse carbon footprint have been revealed. Russia faces a number of challenges related to carbon offset and a low-carbon economy. The necessary volumes of monitoring data, which must be obtained at carbon polygons for the use of the ROMUL and Efimod models are considered. The necessity for an adequate spatial coverage of the territory of Russia with a network of carbon polygons is emphasized. Particular attention should be paid to the arctic territories which is containing significant amounts of organic matter in permafrost state and can become precursors of the formation and emission of significant amounts of carbon dioxide and methane into the atmosphere.

Keywords: carbon polygons, sequestration of carbon, landscape degradation, GIS technologies, climate change

**ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ**

УДК 631.41

**ПРОБЛЕМЫ И ОГРАНИЧЕНИЯ ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА
ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОЧВЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА (ОБЗОР)****© 2022 г. Е. В. Шамрикова^а, *, Е. В. Ванчикова^а, Б. М. Кондратёнок^а,
Е. М. Лаптева^а, С. Н. Кострова^а**^а*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия***e-mail: shamrik@ib.komisc.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2021 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Основополагающей характеристикой гумусового состояния почв является содержание почвенного органического вещества (ПОВ). В мировой практике для оценки содержания ПОВ активно используется дихроматометрический метод, имеющий значительное разнообразие методик измерения. Унификация способов определения содержания ПОВ, как и других параметров почв, является инструментом международной коммуникации, облегчающим взаимодействие специалистов при создании баз данных по почвам мира, инвентаризации и мониторинге почвенных ресурсов. Приведены сведения о том, что отдельные модификации метода Тюрина могут включать процедуры, снижающие точность измерения содержания ПОВ. Коллективом Института биологии разработана и аттестована новая модификация метода Тюрина, исключающая эти процедуры. Опытным путем установлена корректность введения в расчет содержания ПОВ поправочного коэффициента $f = 1.15$ для учета неполного окисления углерода органических соединений. Использование коэффициента f при погрешности измерений не более 20% обеспечивает получение результатов, согласованных с методами Уолкли–Блэка и высокотемпературного сжигания органического углерода на анализаторе.

Ключевые слова: метод Тюрина, модификации метода Тюрина, метод Уолкли–Блэка, унификация методов

DOI: 10.31857/S0032180X22070097**ВВЕДЕНИЕ**

Почвенное органическое вещество (ПОВ) является одним из важнейших компонентов почвы и представляет собой смесь специфических и неспецифических органических соединений. Консенсуса о природе гумусовых веществ, их происхождении, механизмах накопления в почвах до сих пор не достигнуто [5]. Развитие современных подходов и методов структурной аналитики существенно расширяют представления о строении гумусовых веществ. Однако начальным этапом изучения их состава и свойств является оценка общего содержания ПОВ.

Традиционно количество ПОВ оценивается путем измерения содержания (массовой доли) углерода органических соединений ($C_{\text{орг}}$) с последующим умножением результата измерений на 1.724. Значение коэффициента было предложено Э. Вольфом в 1864 г., исходя из условия, что углерод составляет около 58% ПОВ [20]. Однако это допущение вызвало и до сих пор вызывает сомнения, так как гумус имеет сложный состав и неод-

нороден в различных почвах. Следовательно, расчет содержания гумуса на основании одного и того же коэффициента является условным приемом. В действительности в почвах отношение органического углерода к органическому веществу составляет 1 : 1.4–2.8 [9, 12, 23, 33, 34, 38].

Методы измерений содержания ПОВ остаются до настоящего времени не унифицированными [30, 32, 34], но все они в своей основе имеют реакцию окисления углерода органических соединений, составляющих органическое вещество, до оксида углерода (IV).

В последнее время в практику исследований почв вошло и стало широко распространенным определение содержания ПОВ с помощью автоматических элементных анализаторов. Органические соединения, входящие в состав исследуемых материалов, сжигают в присутствии кислорода при высокой температуре (свыше 1000°C). Количество оксида углерода (IV), эквивалентное количеству углерода в органических соединениях, измеряют в автоматическом режиме детекторами

Таблица 1. Методики измерений содержания органического вещества почв (окислитель – дихромат-ионы)

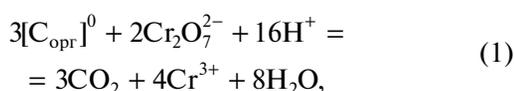
№	Условия окисления углерода органических соединений		Метод оценивания количества		Источник
			$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	
	температура	время	титриметрия	фотометрия	
1	100°C, водяная баня	1 ч	–	$\lambda = 590$ нм (ГР* – соль Мора)	4
2	>140°C, электроплитка	5 мин	Раствор соли Мора	–	14
3	>140°C, электроплитка	5 мин	–	$\lambda = 590$ нм (ГР – соль Мора)	10
4	18–20°C (без нагревания)	24 ч	–	$\lambda = 590$ нм (ГР – соль Мора)	14
5	>140°C, солевая баня	20 мин	–	$\lambda = 590$ нм (ГР – сахароза)	19
6	150°C, сушильный шкаф	20 мин	Раствор соли Мора	$\lambda = 590$ нм (ГР – сахароза)	8
7	100°C, водяная баня	1 ч	–	$\lambda = 590$ нм (ГР – соль Мора, сахароза)	7

* Градуировочные растворы – восстановитель.

различной конструкции. Градуировку анализаторов осуществляют на стандартных образцах с известным содержанием углерода. Это могут быть как органические соединения с известной стехиометрией, так и образцы почв с аттестованным значением углерода органических соединений или органического вещества. При исследовании почв, содержащих карбонаты, дополнительно измеряют массовую долю углерода карбонат-ионов и вычитают из общего содержания углерода.

Данный подход гарантирует полное окисление углерода органических соединений, однако высокая стоимость приборов, расходных материалов и технического обслуживания делают использование хроматографического метода приемлемым не для всех химических лабораторий [24, 27].

В основе наиболее технически доступных и распространенных методик измерений содержания ПОВ лежит окисление органических соединений дихромат-анионами в сернокислой среде при нагревании. В системе протекает реакция:



где $[\text{C}_{\text{орг}}]^0$ – условное обозначение углерода, входящего в состав органических соединений почв.

В России, а также в ряде стран Европы и Азии дихроматометрический метод реализуется в методе Тюрина [15]. На протяжении многих лет почвоведы пытались усовершенствовать данный способ. Изменяли условия окисления углерода органических соединений (температура, время);

концентрацию дихромат-ионов и серной кислоты в растворе; способы разделения жидкой и твердой фаз; методы оценивания количества выделившегося оксида углерода (IV) – титриметрический или фотометрический и др. (табл. 1).

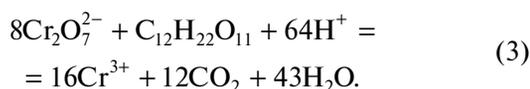
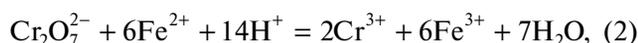
В первом случае количество эквивалентов окислителя, оставшегося в системе, измеряют титриметрически. В качестве титранта используют раствор гексагидрата сульфата железа (II)-аммония $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора). Точку эквивалентности фиксируют потенциометрическим методом, измеряя окислительно-восстановительный потенциал системы или используя окислительно-восстановительные индикаторы, например, фенилантраниловую кислоту (окисленная форма индикатора – вишнево-красная, восстановленная – бесцветная). В процессе титрования раствор не обесцвечивается, а становится изумрудно-зеленым вследствие появления в растворе комплексных ионов хрома (III).

Во втором варианте оценивание содержания углерода органических соединений в почвах проводят по поглощению излучения при длине волны $\lambda = 590$ нм комплексными соединениями хрома (III), количество эквивалентов которого равно количеству эквивалентов углерода органических соединений, вступившего в реакцию с дихромат-ионами. Так как состав органических соединений в почве неизвестен, для градуировки спектрофотометров согласно прописям модификаций метода Тюрина (табл. 1) возможно использование двух восстановителей: соли Мора или сахарозы – $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (2), (3).

Таблица 2. Молярная масса эквивалента углерода в различных органических соединениях

Соединения	Реакции окисления	$M(1/zC)$	$\frac{M(1/4C)}{M(1/zC)}$
		г/моль	
Парафиновые углеводороды	$C_8H_{18} + 25/2O_2 = 8CO_2 + 9H_2O$	1.92	1.56
	$C_9H_{20} + 14O_2 = 9CO_2 + 10H_2O$	1.93	1.56
	$C_{16}H_{32} + 49/2O_2 = 16CO_2 + 17H_2O$	1.96	1.53
Олефиновые углеводороды	$C_9H_{18} + 27/2O_2 = 9CO_2 + 9H_2O$	2.00	1.50
Ароматические углеводороды	$C_6H_6 + 15/2O_2 = 6CO_2 + 3H_2O$	2.40	1.25
	$C_6H_5-C_3H_7 + 12O_2 = 9CO_2 + 6H_2O$	2.25	1.33
Нафтеновые углеводороды	$C_{10}H_8 + 12O_2 = 10CO_2 + 4H_2O$	2.50	1.20
Фрагмент фульво- и гуминовых кислот	$C_{47}H_{33}O_7N_3 + 207/4O_2 =$ $= 47CO_2 + 33/2H_2O + 3/2N_2$	2.67	1.13

Примечание. $M(1/4C)$ – молярная масса эквивалентов углерода; $M(1/4C)/M(1/zC)$ – отношение молярных масс эквивалентов углерода – условно принятой и рассчитанной.



Основной недостаток дихроматометрического метода измерений – неполное окисление углерода органических соединений. Доля окисленного углерода варьирует в зависимости от типа почв и способа нагревания от 27 до 100%, имея среднее значение – 77% [12, 24, 27, 29, 31]. Неполное окисление приводит к значительному занижению результатов измерений [25, 33, 38]. По этой причине в большинстве случаев результаты дихроматометрического метода измерений органического углерода почв ниже его определения “сухим” сжиганием на анализаторе [2, 22, 28, 38], хотя были отмечены случаи отсутствия достоверных различий [6].

Противоположный эффект (завышение результатов измерений дихроматометрическим методом по сравнению с “сухим” анализом) может наблюдаться при исследовании некоторых пахотных почв и почв техногенных участков – почвы близ автодорог, нефтяных скважин и др. [2, 13, 26, 35]. Подобные объекты могут включать органические соединения, такие как, бензин, мазут, нефть, битум, молярная масса эквивалентов углерода которых составляет 1.9–2.5 (табл. 2), что значимо ниже принятой молярной массы эквивалента углерода органических веществ почв $M(1/4C) = 3$ г/моль. Данное значение рассчитано из условия, что усредненная степень окисления углерода, входящего в состав органических соединений разных типов почв, близка к нулю (реакция (1)). Следовательно, для почв техногенных участков дихроматометрический метод следует применять с осторожностью. Выбирая данный прием, следует помнить, что со-

став и строение ПОВ является фактором точности определения ключевого интегрального параметра гумусного состояния почв [13], используемого, в том числе, при оценке запасов почвенного органического углерода. Важность корректного расчета последнего для целей картографирования, прогноза возможных изменений планетарного круговорота углерода и др. общеизвестна [11, 16–18].

Отдельные прописи метода (табл. 1) предусматривают нагрев реакционной смеси на электроплитке. Интенсивность нагрева зависит от вида используемого нагревательного прибора, установить одинаковый нагрев для всех систем невозможно. Однако температура нагрева реакционной смеси – важнейший фактор, определяющий полноту окисления ПОВ. Отсутствие единообразия приводит к низкой прецизионности результатов измерений. Следует упомянуть и о значительной токсичности хромовой смеси. Дихромат калия является сильным окислителем, обладает канцерогенными свойствами, что обуславливает вред для здоровья человека и состояния окружающей среды [21]. В сравнении с титриметрическим, фотометрический вариант измерений обеспечивает более безопасные условия работы.

Кроме того, проведенное ранее сравнительное исследование [36] позволило выявить ряд процедур, снижающих точность измерения ПОВ дихроматометрическим методом.

Во-первых, вызывает сомнение возможность использования бумажных фильтров для отделения жидкой и твердой фаз. Бумажные фильтры изготовлены из целлюлозы растений. Углерод органических соединений бумаги в условиях окисления углерода органических соединений почв может также взаимодействовать с дихромат-ионами. Экспериментально показано, что применение бумажных фильтров вызывает значимое завышение зна-

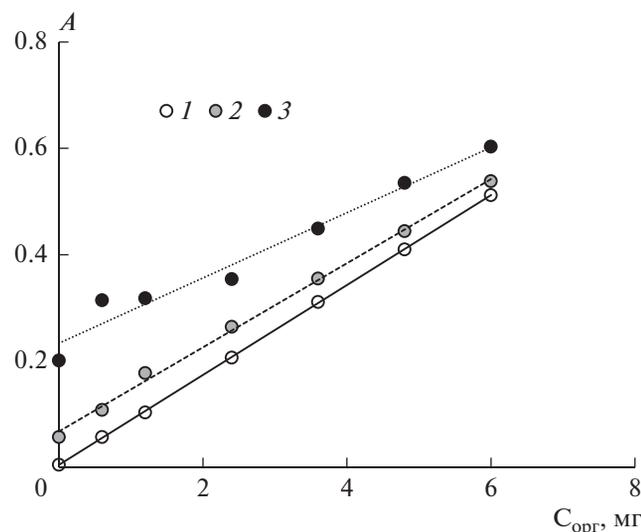


Рис. 1. Градуировочные графики: исходный (1), градуировочные растворы пропущены через обеззоленный фильтр с диаметром пор 2–3 мкм (2, 3) с соответствующими коэффициентами детерминации $R^2 = 0.99, 0.99, 0.97$ соответственно (по [36]).

чения измеряемого показателя, что подтверждает окисление органического углерода фильтров дихромат-ионами (рис. 1).

Во-вторых, не всегда выполнимой оказалась и процедура разделения жидкой и твердой фаз реакционной смеси путем отстаивания суспензий почв до “полного оседания частиц” [36], как это рекомендовано в [4]. В частности, отстаивание суспензий почв после окисления углерода органических соединений в течение суток не гарантирует установления равновесия в гетерогенной системе (рис. 2). Для установления прозрачности раствора в одних системах достаточно 24 ч, в других – даже после 72 ч мелкодисперсные частицы не

оседают. Воспроизводимость результатов измерений оптической плотности надосадочных растворов после отстаивания в течение 24–48 ч составляет от 7 до 40%. Получить результаты измерений массовой доли углерода органических соединений с приемлемой точностью не представляется возможным. Установить одинаковое время отстаивания исследуемых систем для получения истинных надосадочных растворов с сохранением их состава также невозможно. Дополнительный отрицательный фактор длительного отстаивания – занижение результатов измерений за счет изменения окраски раствора и уменьшения оптической плотности до 8%. При этом уменьшение поглощения более характерно для растворов с большей концентрацией органического углерода [36]. Следует добавить, что граница видимости частиц в растворе невооруженным человеческим глазом равна 50–80 мкм [3]. При меньшем размере частиц исследователь воспринимает раствор как прозрачный. Однако раствор может отличаться от истинного и не соответствовать требованиям, предъявляемым к растворам, используемым для спектрофотометрического измерения их оптической плотности.

Отстаивание как способ разделения двух фаз после окисления органического вещества (углерода органических соединений) можно рекомендовать только для некоторых почв, взвесь которых достаточно быстро оседает на дно сосуда.

Учитывая названные процессы, в Институте биологии была разработана новая модификация метода Тюрина, которая прошла метрологическую аттестацию в Центре метрологии и сертификации “Сертимет” УрО РАН [7] (Федеральный информационный фонд обеспечения единства измерений, Россия, ФР.1.31.2020.38218, <https://fgis.gost.ru/fund-metrology/registry/16>). Методика рекомендована для почв с содержанием органического углерода от 0.17 до 8.7%, и для всего диапазона измерений

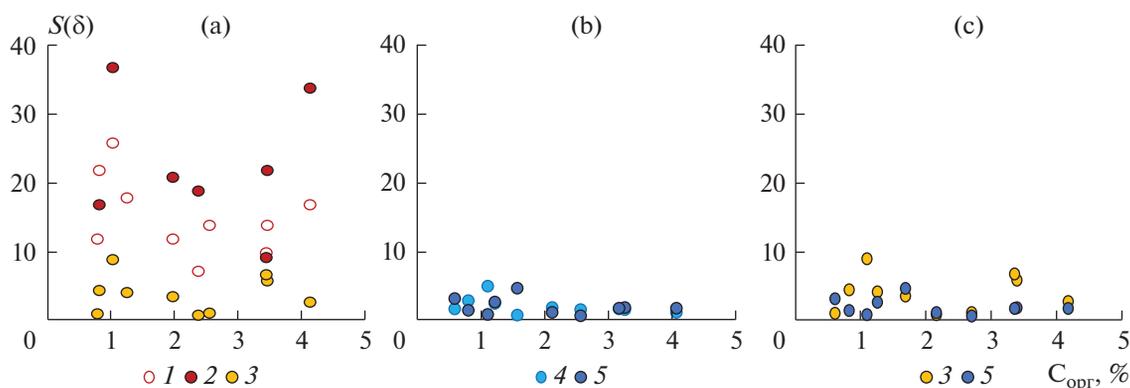


Рис. 2. Оценка показателя прецизионности результатов измерений содержания углерода органических соединений почв в условиях повторяемости ($S(\delta)$, %). Разделение фаз: а – отстаиванием реакционных смесей в течение 24 ч (1), 48 ч (2), центрифугированием (3) (метод Тюрина); б – отстаивание реакционных смесей в течение 24 ч (4), центрифугированием (5) (метод Уолкли–Блэка); с – центрифугированием методы Тюрина (3), Уолкли–Блэка (5) по [36].

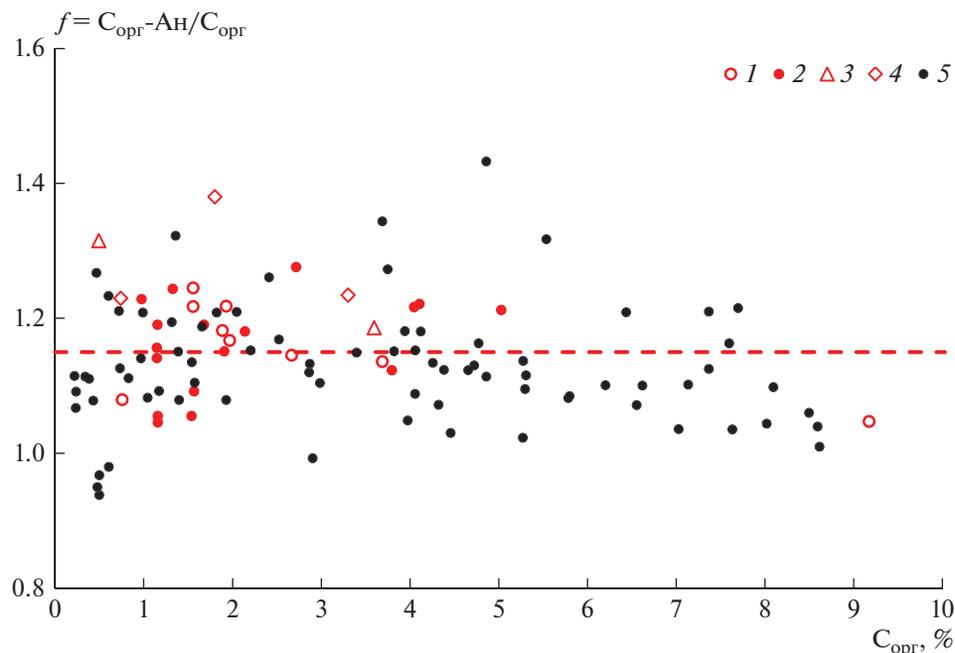


Рис. 3. Отношение измеренных двумя методами (высокотемпературного сжигания на анализаторе ($C_{\text{орг-Ан}}$) и Тюрина ($C_{\text{орг}}$)) содержаний органического углерода стандартных образцов почв производства Великобритании (1), Российской Федерации (2, 3), Glosolan (4); образцов почв разного генезиса (5).

$C_{\text{орг}}$ при доверительной вероятности $P = 0.95$ имеет следующие метрологические характеристики: показатель внутрिलाбораторной прецизионности (precision) равен 7.6%, показатель правильности (trueness) – 14%, показатель точности (accuracy) – 20%.

Новая модификация предусматривает изменение процедур подготовки почв к измерениям, прописанных в [4], среди них следующие.

1. Введено центрифугирование надосадочной суспензии для получения прозрачного раствора. При центрифугировании надосадочной системы отделение жидкой фазы от осадка приводит к более стабильным результатам измерений массовой доли углерода органических соединений в почвах (рис. 2) и сокращает время данной процедуры.

2. Экспериментально доказано, что для градуировки спектрофотометра в качестве восстановителей допустимо использование и соли Мора, и сахарозы, поскольку оба восстановителя обеспечивают одинаковое качество измерений. Тесная связь между поглощением градуировочных растворов и массой углерода сахарозы или эквивалентным количеством железа (II) для всего диапазона органического углерода подтверждается высоким значением $R^2 > 0.9994$.

3. В расчетную формулу содержания углерода органических соединений почв для учета неполного окисления углерода введен переходный коэффициент $f = 1.15$. Значение коэффициента f

получено экспериментально при анализе 18 стандартных образцов почв (России, Великобритании, Glosolan) и более 100 образцов почв разного генезиса, географического положения и содержания органического углерода (рис. 3) [36]. В качестве референтного использовали метод высокотемпературного сжигания на анализаторе [34, 38]. В современных модификациях метода Тюрина учет неполного окисления углерода органических соединений в почвах не предусмотрен, хотя И.В. Тюрин в своих трудах предлагал ввести коэффициент 1.17, учитывающий неполное окисление углерода органических соединений [1].

Корректирующий коэффициент $f = 1.3$ используют и в методе А. Уолкли и И. Блэка (далее – Уолкли–Блэка) [39, 40], причем отмечена тенденция к снижению значения переходного коэффициента с увеличением содержания ПОВ [33, 36]. Этот вариант дихроматометрического метода, широко распространен в практическом почвоведении США, Канады, Австралии и других стран. Имея в основе одну и ту же химическую реакцию (1), метод Уолкли–Блэка по процедурам существенно отличается от метода Тюрина. Во-первых, хромовая смесь в этом варианте дихроматометрического метода не готовится. Во-вторых, нагрев реакционной смеси происходит за счет экзотермического эффекта, возникающего при смешивании концентрированного раствора серной кислоты с дистиллированной водой при последовательном добавле-

нии этих реактивов к образцу почвы. Температура нагрева реакционной смеси при смешении реагентов достигает 120°C [20]. В-третьих, концентрация дихромата калия и серной кислоты в реакционной смеси в 1.5 раза больше, что в методе Тюрина.

Вероятно, названные различия обуславливают большую эффективность окисления углерода органических соединений методом Тюрина по сравнению с методом Уолкли–Блэка ($f = 1.15$ против 1.3 соответственно). Есть основания полагать, что при подготовке образцов почв к измерениям в условиях первого метода происходит дополнительное диспергирование твердой фазы по сравнению со вторым. В первом случае осуществляется более длительное (один час) нагревание смесей почв с хромовой смесью при температуре (90–100)°C и перемешивание систем. Во втором – нагревание систем кратковременное, перемешивание одно-разовое. Вероятно, твердые частицы не успевают разрушиться. Погрешность измерения углерода органических соединений почв даже после центрифугирования суспензий почв в условиях метода Уолкли–Блэка во всех образцах ниже, чем метода Тюрина (рис. 2). Более того, в методе Уолкли–Блэка отстаивание суспензий почв в течение суток, как правило, приводит к осаждению почвы. Показатель воспроизводимости результатов измерений не превышает 5%. Дополнительное центрифугирование надосадочной системы не требуется, поскольку не приводит к значимому улучшению качества результатов измерений.

Следует добавить, что, на наш взгляд, метод Уолкли–Блэка по сравнению с методом Тюрина более экспрессен из-за отсутствия процедуры приготовления хромовой смеси. Исключение процедуры нагревания суспензий почв с хромовой смесью в меньшей степени загрязняет рабочие зоны, следовательно, этот метод более экологичен и менее вреден для исполнителей. Метод Уолкли–Блэка также прошел метрологическую аттестацию в Центре метрологии и сертификации “Сертимет” УрО РАН [7].

В завершение хотелось бы отметить, что единообразное выполнение процедур метода Тюрина и введение поправочного коэффициента позволило бы без проведения специальных исследований объединять сведения, полученные не только на национальном уровне, но и в глобальном масштабе. Продвижение унифицированных методик измерений на законодательном уровне может способствовать экспериментально обоснованному пересмотру устоявшихся подходов с целью глобализации знаний. Первый этап – аттестация методов и внесение их в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Второй этап предполагает поиск заинтересованных структур и проведение дополнительных межлабораторных испытаний для утверждения аттесто-

ванных методов в виде ГОСТа. Третий этап – получение международного стандарта.

Данное исследование выполнено в рамках работы коллектива Института биологии, как Национальной референтной лаборатории Российской Федерации, в Глобальной сети почвенных лабораторий Glosolan (Global Soil Laboratory Network at the Food and Agriculture Organization of the United Nations, Italy-Rome. Пропись модификация метода Тюрина, разработанная в Институте биологии, а также обучающий ролик размещены в открытом доступе на веб-сайте Glosolan <https://www.fao.org/global-soil-partnership/glosolan/soil-analysis/sops/volume-2-2/en/>.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Всплеск интереса к исследованию биогеохимического цикла углерода вообще и структуры гумусовых соединений в частности значительно повысили актуальность унификации методов измерений содержания почвенного органического вещества, разработанных разными научными школами.

Дихроматометрический метод, широко используемый в практике мирового почвоведения, реализуется в разных вариантах – методе Тюрина (и его модификациях) и методе Уолкли–Блэка. Эффективность окисления почвенного органического вещества, определяемая условиями протекания окислительно-восстановительной реакции (температуры, концентрации реагентов, времени окисления), в этих подходах и модификациях различны. Накопление несопоставимых между собой данных, полученных в разных лабораториях, затрудняет обобщение сведений в единые массивы для целей картографирования, моделирования, прогноза, рационального использования почвенных ресурсов.

Общее обсуждение результатов измерений ПОВ разными методами и модификациями, без-условное их объединение возможно только при а) обеспечении одинаковых условий окисления органического углерода; б) единообразном отделении осадка от раствора в методиках фотометрического метода; в) учете неокисленного углерода органических соединений при использовании в качестве окислителя дихромат-ионов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую признательность участникам данного проекта – ведущим инженерам-химикам Е.А. Тумановой, Т.В. Зоной, Е.И. Лю-Лян-Мин, А.П. Давыдовой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках бюджетной темы НИР “Криогенез как фактор формирования и эво-

люции почв арктических и бореальных экосистем европейского северо-востока в условиях современных антропогенных воздействий, глобальных и региональных климатических трендов” (номер госрегистрации: 1021051101421-1-1.6.19) и проекта РФФИ № 20-04-00445а “Факторы и механизмы стабилизации органического вещества в почвах экстремальных условий (на примере арктических экосистем)”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 488 с.
2. *Безуглова О.С., Горбов С.Н., Карпушова А.В., Тагивердиев С.С.* Сравнительная характеристика методов определения органического углерода в почвах // Биологические науки. 2014. № 8. С. 1576–1580.
3. *Гордеева В.В., Мурашкина И.А.* Лекарственные формы для инъекций. Иркутск: Изд-во ИГМУ, 2020. 87 с.
4. ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества. М.: Изд-во стандартов. 1992. 10 с.
5. *Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В., Артемьева З.С., Козут Б.М.* Гуминовые вещества – гипотезы и реальность // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1449–1480. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21120169>
6. *Козут Б.М., Фрид А.С.* Сравнительная оценка методов определения содержания гумуса в почвах // Почвоведение. 1993. № 9. С. 118–122.
7. Методика измерений № 88-17641-001-2020 (ФР.1.31.2020.38218). Почвы, грунты, почвообразующие породы, донные отложения. Методика измерений массовой доли углерода органических соединений и органического вещества фотометрическим методом (методы Тюрина и Уолкли–Блэка) / Е. В. Ванчикова, Б. М. Кондратёнок, Е. М. Лаптева, Е. В. Шамрикова, С. Н. Кострова, Е. А. Туманова, А. П. Давыдова, Е. И. Лю-Лян-Мин, Т. В. Зоннова. ИБ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2020. 51 с.
8. *Никитин Б.А.* Уточнение к методике определения гумуса в почве // Агрохимия. 1983. № 8. С. 18–26.
9. *Околелова А.А., Кокорина Н.Г.* Расчет доли гумуса по результатам определения углерода органических соединений в почвах // Земледелие. 2010. № 1. С. 14–15.
10. *Орлов Д.С., Гриндель Н.М.* Спектрофотометрическое определение гумуса в почве // Почвоведение. 1967. № 1. С. 112–122.
11. *Пастухов А.В., Каверин Д.А.* Запасы почвенного углерода в тундровых и таежных экосистемах Северо-Восточной Европы // Почвоведение. 2013. № 9. С. 1084–1094. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13070083>
12. *Пономарева В.В., Плотникова Т.А.* Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980. 222 с.
13. *Пономарева В.В., Плотникова Т.А.* Некоторые данные о степени внутримолекулярной окисленности гумуса разных типов почв (к вопросу о переводном коэффициенте с углерода на гумус) // Почвоведение. 1967. № 7. С. 85–95.
14. *Самофалова И.А., Лобанова Е.С.* Почвоведение: лабораторный практикум. Пермь: ИПЦ “Прокрость”, 2021. 139 с.
15. *Тюрин И.В.* Новое видоизменение объемного метода определения гумуса с помощью хромовой кислоты // Почвоведение. 1931. № 5–6. С. 36–47.
16. *Чернова О.В., Голозубов О.М., Алябина И.О., Щенащенко Д.Г.* Комплексный подход к картографической оценке запасов органического углерода в почвах России // Почвоведение. 2021. № 3. С. 273–286. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21030047>
17. *Чесных О.В., Замолодчиков Д.Г., Уткин А.И., Коровин Г.Н.* Распределение запасов органического углерода в почвах лесов России // Лесоведение. 1999. № 2. С. 13–21.
18. *Щенащенко Д.Г., Мухортова Л.В., Швиденко А.З., Ведрова Э.Ф.* Запасы органического углерода в почвах России // Почвоведение. 2013. № 2. С. 123–132. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13020123>
19. *Цыпленков В.П., Попов А.И.* Колориметрическое определение органического углерода в растворах // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. биол. 1979. Вып. 4. № 21. С. 112–113.
20. *Allison L.E.* Organic Carbon. Methods of Soil Analysis Part 2 Chemical and Microbiological Properties // Agronomy. Am. Soc. of Agronomy. Inc. Madison, Wisconsin, USA. 1965. № 9. P. 1372–1378.
21. *Dias R., Silva D., Abreu C., Abreu M., Paz-Ferreiro J., Matura E., Gonzálezcle A.* Comparison of methods to quantify organic carbon in soil samples from São Paulo State, Brazil // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 2013. № 44. P. 429–439. <https://doi.org/10.1080/00103624.2013.742345>
22. *Gatto A., Barros N.F., Novais R.F., Silva I.R., Mendonça E.S., Villani E.M.A.* Comparison of methods for determination of organic carbon in soils under eucalypt plantations // Revista Brasileira de Ciência do Solo. 2009. № 33. P. 735–740 (in Portuguese, with abstract in English).
23. *Guevara M., Vargas R., Arroyo C., Brunzell N., Cruz C.O., Domke G., Equihua J., Etchevers J., Hayes D., Hengl T., Ibelles A., Johnson K., de Jong B., Libohova Z., Nave L., Ornelas J.L., Paz F., Ressler R., Schwartz A., Victoria A., Wills S.* Mapping organic carbon in soils of Mexico and United States // Global Biogeochemical Cycles. 2018. V. 34. <https://doi.org/10.1029/2019GB006219>
24. *Jha P., Biswas A.K., Lakaria B., Saha R., Singh M., Rao S.* Predicting total organic carbon content of soils from Walkley and Black analysis // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 2014. V. 45(6). P. 713–725. <https://doi.org/10.1080/00103624.2013.874023>
25. *Kerven G.L., Menzies N.W., Geyer M.D.* Soil carbon determination by high temperature combustion – A comparison with dichromate oxidation procedures and the influence of charcoal and carbon on the measured value // Communications in Soil Science and Plant Anal-

- ysis. 2000. V. 31. № 11–14. P. 1935–1939.
<https://doi.org/10.1080/00103620009370551>
26. *Koegel-Knabner I.* Analytical approaches for characterizing soil organic matter // *Organic Geochemistry*. 2000. V. 31. P. 609–625.
 27. *Lettens S., Van Orshoven J., van Wesemael B., De Vos B., Muys B.* Stocks and fluxes of soil organic carbon for landscape units in Belgium derived from heterogeneous data sets for 1990 and 2000 // *Geoderma*. 2005. V. 127. P. 11–23.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.11.001>
 28. *McCarty G.W., Reeves III J.B., Yost R., Doraiswamy P.C., Dombia M.* Evaluation of methods for measuring soil organic carbon in West African soils // *African J. Agricultural Research*. 2010. V. 5. P. 2169–2177.
 29. *Mikhailova E.A., Noble R.R.P., Post C.J.* Comparison of soil organic carbon recovery by Walkley-Black and dry combustion methods in the Russian chernozem // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2003. V. 34. № 13–14. P. 1853–1860.
<https://doi.org/10.1081/CSS-120023220>
 30. *Minasny B., McBratney A.B., Wadoux M.J.-C., Acoeb E.N., Sabrina T.* Precocious 19th century soil carbon science // *Geoderma Regional*. 2020. V. 22. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2020.e00306>
 31. *Nelson D.W., Sommers L.E.* Total carbon, organic carbon, and organic matter // *Methods of Soil Analysis*. Part 3, Chemical Methods. Soil Sci. Soc. of Am. Book Series № 5. Soil Sci. Soc. of Am. – Am. Soc. of Agronomy. Madison, WI. 1996. P. 961–1010.
 32. *Paustian K., Collier S., Baldock J., Burgess R., Creque J., DeLonge M.* Quantifying carbon for agricultural soil management: From the current status toward a global soil information system // *Carbon Management*. 2019. V. 10(6). P. 567–587.
<https://doi.org/10.1080/17583004.2019.1633231>
 33. *Pribyl D.W.* A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor // *Geoderma*. 2010. V. 156. P. 75–83.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.003>
 34. *Roper W.R., Robarge W.P., Osmond D.L., Heitman J.L.* Comparing four methods of measuring soil organic matter in North Carolina soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2019. V. 83(2). P. 466–474.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2018.03.0105>
 35. *Schmidt M.W.I., Skjemstad J.O., Gehrt E., Koegel-Knabner I.* Charred organic carbon N in German chernozemic soils // *European J. Soil Science*. 1999. V. 50. P. 351–365.
 36. *Shamrikova E.V., Kondratenok B.M., Tumanova E.A., Vanchikova E.V., Lapteva E.M., Zonova T.V., Lu-Lyan-Min E.I., Davydova A.P., Libohova Z., Suvannang N.* Transferability between soil organic matter measurement methods for database harmonization // *Geoderma*. 2022. V. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115547>
 37. *Silva A.C., Vidal-Torrado P., Abreu Junior J.* Methods of quantification of the organic matter of the soil // *Revista Unifenas Alfenas*. 1999. V. 5. P. 21–26.
 38. *Sleutel S., De Neve S., Singier B., Hofman G.* Quantification of organic carbon in soils: A comparison of methodologies and assessment of the carbon content of organic matter // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2007. V. 38. № 19–20. P. 2647–2657.
<https://doi.org/10.1080/00103620701662877>
 39. *Van Reeuwijk L.P.* Procedures for Soil Analysis. 6th ed., Netherlands: Wageningen International Soil Reference and Information Centre // *Technical Paper*. 2002. V. 9. 120 p.
 40. *Walkley A., Black I.A.* An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method // *Soil Science*. 1934. V. 37. P. 29–38.

Approaches and Methods for Studying Soil Organic Matter (Review)

E. V. Shamrikova^{1, *}, E. V. Vanchikova¹, B. M. Kondratenok¹, E. M. Lapteva¹, and S. N. Kostrova¹

¹ *Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia*

*e-mail: shamrik@ib.komisc.ru

The fundamental characteristic of the humus state of soils is the content of soil organic matter (SOM). In world practice, the dichromatometric method, which has a significant variety of measurement methods, is actively used to assess the content of SOM. The unification of methods for determining the content of soils, as well as other soil parameters, is an international communication tool that facilitates the interaction of specialists in the creation of databases on the soils of the world, inventory and monitoring of soil resources. The information is given that individual modifications of the Tyurin method may include procedures that reduce the accuracy of the measurement of SOM. The staff of the Institute of Biology has developed and certified a new modification of the Tyurin method, excluding these procedures. Experimentally, the correctness of the introduction of a correction factor $f = 1.15$ into the calculation of the content of SOM to account for incomplete carbon oxidation of organic compounds has been established. The use of the f coefficient with a measurement error of no more than 20% ensures that the results are consistent with the methods of Walkley-Black and high-temperature combustion of organic carbon on the analyzer.

Keywords: Tyurin method, modifications of Tyurin method, Walkley-Black method, unification of methods

ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

УДК 631.4:577.4:502.7

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ПРОДУКТОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РЕМЕДИАНТОВ (ОБЗОР)

© 2022 г. В. А. Терехова^{a, *}, Е. В. Федосеева^b, М. И. Панова^c, С. Н. Чуков^d

^aМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bИнститут проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Ленинский пр., 33, Москва, 119071 Россия

^cСколковский институт науки и технологий,
Московская область, Одинцовский район, Сколково, ул. Большой бульвар, 30с1, 143025 Россия

^dСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: vtterekhova@gmail.com

Поступила в редакцию 05.01.2022 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Наличие экспериментально обоснованной оценки ремедиационных свойств гуминовых продуктов (ГП) – важное условие их безопасного и эффективного использования. Дан анализ существующих подходов к биотестированию ГП, которые позволяют сделать вывод об эффективности детоксикации почв и сопредельных сред и обеспечении жизнеспособности биоценозов при их применении. Обсуждаются преимущества и недостатки традиционных подходов к биотестированию ГП в почвенных средах на основе широко известных реакций высших растений и микроорганизмов, а также возможности альтернативного тестирования с применением флуоресцентных методов и микротестирования ГП в водных и искусственных питательных средах. Результаты экспериментальной проверки ремедирующей способности ГП при биотестировании в средах, богатых органическими веществами, указывают на необходимость стандартизации условий количественной оценки их качества. Универсальной почвенной матрицей для первичной оценки ГП может служить стандартная искусственная почва (по ISO 11268-2). Для обобщающей характеристики качества ГП как потенциальных почвоулучшителей предлагается индекс ремедиации, рассчитываемый по данным химических, биоиндикационных и экотоксикологических исследований почвы, обработанной ГП.

Ключевые слова: гуматы, экология, ремедиация, детоксикация, химическое загрязнение, экологическое качество, индекс ремедиации

DOI: 10.31857/S0032180X22070103

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения устойчивого функционирования природных экосистем проводится поиск действенных способов восстановления нарушенных биотопов, комплексная диагностика эффективности и безопасности проводимых мероприятий. Среди множества углеродсодержащих веществ, рекомендуемых для улучшения здоровья почв, доминирующее положение занимают гуминовые продукты (ГП). Прогнозируется, что к 2024 г. объем рынка ГП превысит 1 млрд долларов США [92]. Объяснение этому видят в том, что ГП используются во всем мире в качестве кондиционеров и ремедиантов почвы и наиболее востребованы в сельском хозяйстве для обработки пахотных земель [81].

ГП рекомендуются к практическому применению для разных целей. Благодаря своему составу и свойствам они легко включаются в естествен-

ные круговороты веществ и не только активируют рост и развитие живых организмов (в первую очередь, растений и почвенных микроорганизмов), но и способны иммобилизовать и трансформировать загрязняющие вещества [46, 82]. ГП широко доступны благодаря развитой производственной базе, достаточной для удовлетворения спроса на эти почвенные ремедианты, *a priori* считающиеся эффективными и экологически безопасными. ГП производят из разных сырьевых источников натурального происхождения [29, 48]. Согласно Биллингхэму [53], ГП – это материалы, которые часто продаются в виде почвенных добавок с или без сопутствующих питательных веществ для растений.

Восстановление под влиянием ГП экологических функций почв, загрязненных химическими веществами, представляет собой сложный физико-химический и биологический процесс, вклю-

чающий иммобилизацию (уменьшение биодоступности) токсикантов, изменение показателей продуктивности фитомассы и активности почвенного микробиома. Аналогичное действие ГП фиксируется и при изучении их влияния на водные экосистемы.

Вместе с тем воздействие ГП в большой степени зависит от природы исходного сырья, дозы и условий применения препарата, оцениваемого параметра. В ряде работ показано наличие ингибирующего эффекта ГП на активность почвенного микробиома [31]. При определенном уровне загрязнения токсикантами проявление положительного воздействия ГП в большой степени зависит от почвенных свойств. Так, при сильном загрязнении тяжелыми металлами (Cu 660, Zn 1100, Pb 650 мг/кг) агродерново-подзолистой почвы обработка равными дозами лигногумата (0.25%) образцов с разным содержанием органического углерода ($C_{орг}$ 3.86 и 1.30%) неодинаково сказалась на развитии тест-растений горчицы белой (*Sinapis alba*). Лигногумат в почве с низким содержанием органического углерода, загрязненной комплексом солей тяжелых металлов, не стимулировал рост растений [53].

Наличие экспериментально обоснованных универсальных схем оценки качества и ремедиационных характеристик — важное условие безопасного и эффективного использования ГП в природных средах. Неоднократно поднимался вопрос о необходимости сертификации ГП [48]. Известны разные способы и подходы к оценке качества ГП. Вещества, применяемые в природоохранных целях, подвергаются анализу в тест-системах, основанных на реакциях живых систем разного уровня организации. При анализе биологической активности ГП в почвенных, водных или искусственных средах отдается предпочтение тем или иным измеряемым показателям.

Подходы к оценке эффективности и безопасности гуминовых продуктов в почвенных средах. Как известно, гуминовые вещества (ГВ) способствуют формированию органо-минеральной матрицы, что обеспечивает структурную организацию почвы [7]. Положительное воздействие на агрофизические показатели происходит как напрямую, так и опосредованно через увеличение биологической активности почвенной биоты и растений [8, 14, 57], в связи с чем естественными и важными представляются исследования по оценке качества ГП, проводимые непосредственно в почвенной среде.

Фитотестирование на высших растениях. Наиболее доступной и распространенной оценкой ГП является проверка их детоксицирующей и фитостимулирующей способности по отношению к высшим растениям. В качестве доказательств поглощения ГП растениями приводятся

сведения о количественной оценке кинетики усвоения растениями препаратов, меченных тритием [13].

ГП обладают физиологической активностью по отношению к растениям. Эта активность ГП зачастую имеет гормоноподобный характер: стимулирование в низких концентрациях и ингибирование в высоких [3, 46, 48]. Многими отмечается наибольшее стимулирование роста и развития растений при внесении ГП в жестких по физическим или химическим параметрам неблагоприятных условиях окружающей среды (недостаточного или чрезмерного влагосодержания, низких температур, недостаточного освещения, а также загрязнения тяжелыми металлами или радионуклидами) [63, 83].

Определение действующих доз ремедиационных препаратов, а также оценку безопасности разрабатываемых новых ГП проводят при экспресс-фитотестировании (96 ч). Традиционно фитотоксический эффект загрязненных почв, как и эффективность ремедиации, определяют по развитию растений в водных экстрактах. Однако неизбежно встают вопросы об информативности результатов такой оценки, об особенностях химических свойств как ГП, так и непосредственно токсикантов (гидрофильность, гидрофобность) [2].

Немало работ посвящено сравнению двух распространенных подходов к фитотестированию — элюатного и аппликатного. При первом заключении делают по реакции семян растений на водную вытяжку из анализируемых образцов (элюат), а при втором — анализируют отклики растений на всю массу твердого образца. Применительно к анализу ГП аппликатный способ заключается в анализе действия внесенного в почву препарата, то есть непосредственно в массе почвенного образца. Тогда как элюатный способ фитотестирования ГП предусматривает анализ роста растений в серии концентраций растворов ГП, либо в водных экстрактах из почв, предварительно обработанных ГП [32, 35, 42].

Закономерно отмечаются различия в результатах анализа водных экстрактов и твердой массы почвы [87]. Так, в экспериментах при элюатном способе фитотестирования редко обнаруживаются эффекты от ГП. Как правило, значения в опытных образцах статистически неотличимы от значений в контрольных, в то время как при проведении фитотестирования ГП аппликатным способом обнаруживаются достоверные различия [1, 28, 74, 87]. Важно отметить, что проведение фитотестирования элюатным способом не только не дает четко представления о качестве ГП при небольших дозах воздействия, но потенциально может приводить к недооценке экологических рисков химического загрязнения почв и эффективности ремедиационных мероприятий с применением ГП.

С помощью аппликационного фитотестирования показан детоксицирующий эффект ряда ГП в аллювиальной луговой почве, подверженной многолетнему техногенному загрязнению ТМ [89], дерново-подзолистой почве, черноземе в условиях моделирования полиметаллического загрязнения ТМ [10, 46, 90]. В ряде случаев для сравнительных оценок качества ГП целесообразно использовать стандартные образцы почвы, которые широко применяются в экотоксикологических исследованиях препаратов за рубежом [84, 99].

В целом фитотестирование аппликационным способом способствует быстрому и надежному определению ремедиационных свойств и безопасности гуминовых продуктов. Немаловажным фактором является экономическая доступность и простота выполнения такого исследования. К недостаткам фитотестирования на высших растениях следует отнести отсутствие комплексности, ограниченность подхода к оценке токсичности лишь для растений. Предпринимаются попытки введения расширенных схем для комплексной оценки воздействия ГП.

Биотестирование по реакции микроорганизмов. Почвенные организмы играют ключевую роль в функционировании почвы, поэтому для современных подходов к оценке потенциала ГП к восстановлению нарушенных территорий характерно включение биологических и биохимических показателей микробиома [9, 51]. В некоторых европейских странах в качестве показателя “здоровья” почв используется микробная биомасса и ее функциональная активность [67].

Почвенное дыхание. Одним из наиболее общих показателей активности почвенных микроорганизмов является так называемое дыхание почв – выделение углекислого газа и поглощение кислорода образцами почв [30, 50, 60]. Выделение углекислого газа из почвы отражает интенсивность жизнедеятельности почвенной биоты, скорость минерализации опада и подстилки. Известно, что на присутствие токсикантов в почве микроорганизмы откликаются изменением основных функциональных характеристик – сокращением биомассы и интенсивности дыхания [2, 36, 93]. Внесение же ГП может оказывать положительный эффект на эти показатели [6, 9, 15].

В ряде исследований показано, что добавление ГП в загрязненную ТМ дерново-подзолистую почву стимулирует развитие микробного сообщества, увеличивая показатель $S_{\text{мик}}$ (углерод микробной биомассы), рассчитываемый по скорости эмиссии CO_2 [36]. Обнаруженная положительная корреляция между дыханием почв и развитием растений повышает биодиагностическую ценность микробного показателя.

Ферментативная активность почвенных образцов. Применение ГП существенно влияет на био-

химические процессы в почвах и активность почвенных ферментов. Внесение ГП может оказывать действие на поступление углерода и азота в растения, и, как следствие, процессы разложения органического вещества в почве. Кроме того, ГП могут воздействовать на споры грибов, цисты простейших и бактерий, которые образуют фермент-субстратные и сополимеризованные комплексы с органическим веществом почв [100]. Энзиматическую активность почв многие авторы рассматривают в качестве экспрессного и чувствительного способа биотестирования ГП, в том числе при оценке ремедиации нарушенных почв.

При проведении исследований ферментативной активности почвенных образцов обнаруживаются разнонаправленные эффекты, зависящие как от свойств самих ГП, так и от вида определяемого фермента. Для таких ферментов, как фосфатазы, инвертаза, пероксидаза имеются данные, как о стимулировании, так и ингибировании активности при добавлении в почву ГП [1, 20]. Показано положительное влияние гуминовых добавок на активность фосфатазы, уреазы и дегидрогеназы в условиях засухи [88], каталазы, фосфатазы, пероксидазы и гидролаз при химическом загрязнении [20, 25].

Важно отметить способность почвенных ферментов окислять гуминовые добавки за счет разрыва С–С связей, способствовать окислению феноксильных радикалов и ароматических соединений [55, 59, 101], и тем самым увеличивать активность ферментов не благодаря улучшению условий функционирования микробного комплекса, а за счет разложения самих ГП, что существенно снижает достоверность получаемых результатов для целей биодиагностики ремедиационной способности ГП.

Бактериальные люминесцентные методы. В современной практике бактериального тестирования известно несколько перспективных для мониторинга люминесцентных тест-систем: прямые люминесцентные бактериальные тесты (ЛБТ) и ферментативные люминесцентные бактериальные тесты (ФЛТ) [54, 72]. Люминесцентные бактериальные тесты успешно используются для оценки токсичности растворов ГВ, а также их антиоксидантной и прооксидантной активности [8, 54, 64, 69, 71]. Однако их применение для изучения детоксицирующей способности ГВ имеет свои особенности и потенциальные аналитические сложности [5, 71, 73].

Прямые ЛБТ основаны на использовании светящихся бактерий, содержащих фермент люциферазу (*Vibrio harveyi*, *V. fisheri*, *Photobacterium phosphoreum*, *P. leiognathi*) [49, 54]. За рубежом зарегистрированы такие тест-системы, как “Микротокс” и “Люмитокс”. В России производится тест-система на основе генноинженерных светя-

щихся бактерий *Escherichia coli*, получившая фирменный знак “Эколюм” [26, 27]. Измеряемым параметром является биолюминесценция в видимой области спектра, регистрируемая с помощью фотоэлектронного умножителя прибором “Биотокс-10М”. Уменьшение интенсивности биолюминесценции пропорционально токсическому эффекту [26, 27]. При анализе токсичности водных вытяжек из загрязненных почв и смесей загрязняющих веществ с ГП необходимо проводить параллельное измерение водных вытяжек из контрольных (незагрязненных) образцов почвы и растворов ГП для предотвращения ложного вывода о токсичности пробы, вызванного не наличием загрязняющих веществ, а воздействием ГВ на бактериальную культуру. Ранее в обзоре [48] отмечалось, что ГП с повышенным содержанием кислоторастворимой фракции (например, ГП из сапропеля и лигносульфоната) стимулировали свечение бактериального препарата относительно контроля. Подобное стимулирование возможно даже на фоне присутствия в пробе загрязняющих веществ.

В ФЛТ функция биосенсоров представлена ферментативными реакциями [11, 12]. Три ферментативные системы обладают максимальной чувствительностью к разным классам токсикантов: бутирилхолинэстераза, НАД(Ф)Н:ФМН-оксидоредуктаза + люцифераза и лактатдегидрогеназа + НАД(Ф)Н:ФМН-оксидоредуктаза + люцифераза [11]. Комбинированная ферментная система люминесцентных бактерий: НАД(Ф)Н:ФМН-оксидоредуктаза + люцифераза (Red + Luc) использовалась для прогнозирования потенциальной токсичности промышленных урбостратоземов [69]. По данным [69], эффект на ферментную систему Red + Luc может быть вызван не только загрязняющими веществами в образцах почвы, но и природными почвенными свойствами, влияющими на активность ферментной системы. Например, установлено, что содержащиеся в почве ГВ ускоряют скорость потребления никотинамидадениндинуклеотида, приводя к уменьшению интенсивности свечения светящихся бактерий [96]. Поэтому возможна формулировка ложного вывода о загрязнении почвы. Авторы [69] отмечают, что существует потребность в поправочных коэффициентах для точного биолюминесцентного анализа загрязнения образцов почвы, богатых гумусом.

Подходы к оценке эффективности и безопасности гуминовых продуктов в водных и искусственных средах. Оценить биологические эффекты ГП можно не только с помощью биотестирования в почвенных средах, но и в искусственных питательных средах и водной среде. Применение этих подходов позволяет получить дополнительную информацию об эффективности применения ГП в качестве ремедиантов.

Микотестирование. Группой организмов, которую потенциально можно использовать для тестирования биологических и ремедиационных свойств ГП, являются почвенные микроскопические грибы (микромикеты) — активный компонент почвенных микробных сообществ [33, 58, 66].

Обоснованием применения микроскопических грибов в качестве тест-организмов служит то, что микромикеты чувствительны к загрязнению почв и природных вод. Причем эта чувствительность фиксируется на разных уровнях биологической организации: клеточном, организменном, биоценоотическом. Под влиянием антропогенных факторов происходят изменения в прорастании спор, росте мицелия, морфологии колоний многих чувствительных видов, в частности *Fusarium oxysporum* [16, 33]. Введение тяжелых металлов в среду роста вызывает физиологические и морфологические адаптационные стратегии в микробном сообществе [7]. Устойчивость к тяжелым металлам, например, может определяться секвестрацией и комплексообразованием с катионами, продукцией внутриклеточных и внеклеточных ферментов [8, 65, 66]. В загрязненных средах увеличивает обилие и разнообразие группа условно-патогенных грибов (оппортунистов), которые характеризуются специфическими свойствами, такими как мицелиально-дрожжевой диморфизм, клеточный меланизм, способность к адгезии и внеклеточной секреции протеаз и фосфолипаз [70]. Помимо этого, грибные сообщества отражают и реагируют на изменение физико-химических свойств почв. Содержание и состав органического вещества почв имеет значительное влияние на формирование грибного сообщества [37, 79]. Грибы, способные к отклику на изменения гумусного статуса почв, реагируют и на внесение углеродсодержащих добавок, к которым относятся ГВ и биоуголь. Показано, что ГВ оказывают как благоприятное (стимулирующее), так и негативное (ингибирующее) воздействие на отдельные виды микромикетов [38, 40, 64, 75–77]. В целом замечено, что ГВ проявляют большее стимулирующее действие на виды-антагонисты, чем на фитопатогенные виды [75, 76]. Внесение ремедиантов вызывало заметные изменения в структуре грибного сообщества: положительный эффект проявился в возрастании показателей обилия целлюлозолитических видов (*Isaria*, *Trichoderma*), в уменьшении обилия фитопатогенных и темнопигментированных видов [37]. Широкий диапазон наблюдаемых эффектов объяснить можно полифункциональностью ГВ, а также пластичностью почвенного микробиома. При этом, однако, высокая резистентность к токсикантам и адаптационная способность снижает перспективность применения широкого набора видов в качестве тест-культур. Необходимы дополнительные исследования по поиску оптимального тест-вида, с определенным уровнем чувствитель-

ности, не отличающегося от широко используемых стандартизованных видов [32, 33, 37].

Почвенная система *in situ* включает сложные микробные сообщества, поэтому различить биологические воздействия на отдельные виды микроорганизмов в этих условиях затруднительно [52]. По этой причине использование искусственных питательных сред и выращивание отдельных чистых культур может пролить свет на биологическое воздействие загрязняющих веществ и ГВ на метаболизм грибов [61]. При культивировании на искусственных питательных средах тест-реакциями микроскопических грибов, применимыми для целей биотестирования, могут быть скорость прорастания спор, скорость роста колоний, прирост биомассы, изменения в морфогенезе и репродукции [16, 33, 64]. Медленнорастущие виды (*k*-стратеги), более устойчивые (часто меланин-содержащие) в неблагоприятных условиях окружающей среды предпочитают образовывать компактные колонии [16, 64]. Были случаи, когда экологические условия для активного спорообразования отличались от благоприятных для роста колонии [78]. Сочетание двух грибных тест-реакций, таких как снижение скорости роста мицелия и активация спороношения, может рассматриваться как отклик на стресс. Однако, разумеется, искусственные питательные среды имитируют лишь определенные природные абиотические и биотические условия, необходимые для роста микробиоты. Для всестороннего рассмотрения химических, физических и биологических процессов в средах, где живут микроорганизмы, использование выявленных стресс-реакций отдельных видов с учетом всех взаимодействий проблематично [85].

Альтернативой искусственным питательным средам может стать стандартная почва, которая применяется в биотестировании в качестве референтного образца. Стандартная или, так называемая, искусственная почва согласно ISO 11268-1, состоит из торфа (10%), каолиновой глины (20%) и кварцевого песка (70%); с добавлением некоторого количества CaCO_3 [84, 100].

Флуоресцентные методы в альготестировании. Биотестирование с применением культуры водорослей (*Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris*, *Phaeodactylum tricoratum* и *Skeletonema costatum*), широко применяется благодаря доступности условий культивирования и высокой воспроизводимости [38, 39]. В настоящее время активно развиваются флуоресцентные методы, характеризующиеся как удобные, поскольку тест-параметры регистрируются высокоточными приборами [17, 18, 22, 38, 45]. Однако они имеют целый ряд особенностей, которые необходимо учитывать и детально анализировать при формулировке заключения о токсичности.

В практике экологического мониторинга альготестирование базируется на нескольких флуоресцентных тест-функциях.

Наиболее часто токсичность проб оценивают по изменению интенсивности флуоресценции хлорофилла относительно контроля. При этом считываемый с флуориметра положительный индекс токсичности свидетельствует об ингибировании, а отрицательный индекс — о стимуляции флуоресценции. Изменение интенсивности флуоресценции хлорофилла водорослей как тест-функция указана в нескольких методиках биотестирования, применяемых для целей государственного экологического контроля [5, 24, 43, 44]. Как правило, критерием острой токсичности служит положительный индекс токсичности $\geq 50\%$. За пороговый уровень токсичности воды принимают уменьшение величины интенсивности замедленной флуоресценции водорослевой тест-культуры на 20% и более или увеличение на 30% и более [24].

Особенность альготестирования проб, содержащих растворенные органические вещества (**РОВ**), заключается в стимуляции роста численности клеток и, следовательно, интенсивности флуоресценции хлорофилла водорослей [6, 21, 80]. В проведенных экспериментах в качестве проб, содержащих РОВ, использовались водные вытяжки из почв и грунтов и образцы морской природной воды. Во всех пробах наибольшая флуоресценция наблюдалась в образцах с наибольшим содержанием РОВ и/или веществ гуминовой природы, что маскировало токсический эффект загрязняющих веществ, присутствующих в пробе. Таким образом, РОВ в пробах, стимулируя рост водорослей и интенсивность флуоресценции хлорофилла, способны оказывать существенное влияние на результат альготестирования, а значит на решение о наличии или отсутствии токсического эффекта [39]. На этом основании использование водорослей в качестве тест-культуры для оценки эффективности применения ГП воспринимается критически [39]. Однако в целом в питательных средах, содержащих сниженные концентрации минеральных солей, можно повысить чувствительность водорослей к токсикантам [41].

Для количественного анализа характеристик фотосинтеза используются и более сложные расчеты, оперирующие параметрами кинетической кривой индукции флуоресценции при разной интенсивности (так называемый ЛР-тест) [18]. Анализ флуоресценции (максимальная переменная флуоресценция и максимальный квантовый выход) на разных фазах кинетической кривой позволяет получать характеристики первичных процессов фотосинтеза. Изменения в функционировании фотосинтетического аппарата также можно исследовать с помощью световых зависимостей па-

раметров флуоресценции: относительная скорость нециклического электронного транспорта (ЕТР) и нефотохимическое тушение флуоресценции (NPQ), отражающее изменение электрохимического протонного градиента на мембране [4, 17].

С использованием описанного выше набора флуоресцентных параметров проведена оценка влияния ГВ на световые реакции фотосинтеза микроводорослей *S. quadricauda* [4]. Скорость роста микроводорослей *S. quadricauda* под действием ГВ оценивали по параметру флуоресценции (F_0) и установили, что ГВ обладают стимулирующим воздействием на рост микроводорослей в стрессовых ситуациях. Анализ световых зависимостей параметров флуоресценции показал, что ГВ оказывают некоторое положительное влияние на первичные процессы фотосинтеза. При измерении ЕТР обнаружили, что ГВ ведут к увеличению его скорости. При этом гуминовые кислоты (ГК) черноземов в большей степени стимулировали электронный транспорт по сравнению с фульвокислотами (ФК). Было установлено, что ГК влияют на состояние фотосинтетических мембран, что привело к увеличению NPQ. При этом ФК практически не оказывали воздействие на фотосинтетические мембраны. Сделан вывод, что исследование параметров индукционных кривых флуоресценции подтверждают тот факт, что ГВ могут оказывать влияние на функционирование фотосинтетического аппарата микроводорослей *S. quadricauda*. В этой связи способ измерения процессов фотосинтеза по параметрам индукции флуоресценции отнесен к чувствительным методам, который может быть предложен для оценки разрабатываемых для сельского хозяйства гуминсодержащих препаратов [4].

Расчет индексов эффективности и безопасности ГП. В настоящее время не существует единого способа определения активности ГП в природных средах. Актуальной представляется задача интегрирования совокупности данных, согласно которым возможно было бы оценить характер воздействия ГП и безопасность их применения, в том числе для целей ремедиации. Оценку воздействия ГП на подвижность токсикантов можно проводить путем расчетов и определения различных констант связывания и комплексообразования, основанных на законах аналитической и физической химии, однако такой подход не отображает реального влияния, которое оказывают ГП, попадая в сложные циклы природных веществ и взаимодействуя с микробными сообществами. Важным является поиск информативных, экспрессных, стабильных, а также комплексных показателей, учитывающих воздействие ГП на биологические параметры.

Определение физиологической активности ГП. Одним из показателей физиологической активности ГП служит оценка реакций водорослей

Chlorella vulgaris [38, 47]. В расчетах используются величины валового фотосинтеза, потребления кислорода (дыхание) и прироста биомассы альгокультуры, значения которых сравниваются между контрольным и вариантами с внесением ГП. Такая мера оценки, безусловно, является экспрессной, стабильной и удобной, однако, на наш взгляд, связана с реальными эффектами ГП на одной узкой группе биоты, что недостаточно для понимания активности ГВ в природных средах, особенно таких гетерогенных и изменчивых как почва.

Определение ростостимулирующей активности ГП. К известным способам определения ростостимулирующей активности ГП относится расчет интегрального индекса фитоактивности (ИФ) по формуле (1) [3]:

$$\text{ИФ} = \frac{\text{ЭП} + \text{ДК} + \text{ВК}}{3 \times 100}, \quad (1)$$

где ЭП – энергия прорастания семян, ДК – длина корня проростка, ВК – высота проростка, выраженные в процентах от контроля.

Установлено, что при ИФ > 1.2 препарат можно характеризовать как качественный и рекомендовать для последующих испытаний в вегетационных и полевых опытах.

Расчет констант детоксикации и биоактивных свойств ГП. Способ оценки влияния ГП (или ГВ) на экотоксичность почв при фитотестировании путем расчета “константы детоксикации” предложен в работе Перминовой [23]. как показатель, отражающий изменение уровня токсичности в присутствии ГВ по сравнению с токсичностью проб в контроле (без ГП). Куликовой [13] предложено проводить аналогичные расчеты путем оценки биоактивных свойств собственно гуминовых препаратов в образцах без добавления токсикантов.

Для количественной оценки защитных свойств ГВ в присутствии токсикантов рассчитывают коэффициент детоксикации D по формуле (2):

$$D = 1 - \frac{T_{\text{ГВ}}}{T_{\text{ГВ}}}, \quad (2)$$

где $T_{\text{Г}}$ – токсичность пробы в отсутствии гуминовых веществ; $T_{\text{Г+ГВ}}$ – токсичность пробы в присутствии ГВ.

Токсичность пробы в присутствии токсиканта считают по формуле (3):

$$T_{\text{Г}} = \frac{R_0 - R_{\text{Г}}}{R_0}, \quad (3)$$

где R_0 – тест-отклик в контроле, $R_{\text{Г}}$ – тест-отклик в присутствии токсиканта.

Токсичность пробы в присутствии токсиканта и ГВ считают по формуле (4):

$$T_{\text{Г+ГВ}} = \frac{R_{\text{ГВ}} - R_{\text{Г+ГВ}}}{R_{\text{ГВ}}}, \quad (4)$$

где $R_{ГВ}$ – тест-отклик в присутствии ГВ, $R_{Т+ГВ}$ – тест-отклик в присутствии токсиканта и ГВ.

Особенность такого подхода в том, что учитываются не только изменения фитотоксичности загрязненных почв под воздействием гуминовых продуктов (детоксикация), но и непосредственное влияние на растения самого ГП.

Расчет индекса ремедиации. Разработка универсального индекса и комплексной экспериментально обоснованной системы оценки влияния ГП – необходимый этап в расширении внедрения природоподобных технологий. Такие технологии важны как для сопоставления качества производимых ГП, так и для обеспечения устойчивого функционирования экосистем при их применении. Для рекомендаций ГП к применению в ремедиационных целях необходим анализ их эффектов на химические, биоиндикационные и экотоксикологические свойства биогеоценозов.

В этой связи целесообразно обратиться к такому показателю, как интегральный индекс состояния загрязненных почв, рассчитываемый по междисциплинарной методологии Триад [56, 62, 68]. На основе такой методологии для характеристики ремедиационного потенциала ГП, их вклада в восстановление экологических функций почв предложен индекс ремедиации (ИР) [19, 34].

Согласно запатентованному способу расчета ИР проводятся исследования свойств почв, подвергнутых воздействию ГП, по следующим показателям:

- химические – изменение подвижности ТМ (доступная для растений фракция, результат экстракции в ацетатно-аммонийном буфере);
- биоиндикационные – респирометрические характеристики (анализ активности микробиома);
- экотоксикологические – выживаемость гидробионтов в водных экстрактах образцов почв и фитоэффект на рост корней проростков высших растений аппликатным способом.

Полученные экспериментальные данные нормируются по шкале от 0 до 1, согласно формуле (5):

$$P_i = \frac{|T_i - T_{фонi}|}{T_{фонi}}, \quad (5)$$

где P_i – степень отклонения значения тест-функции (концентрация ТМ, респирометрические параметры, длина корня, выживаемость гидробионтов, и т. п.) в опытном образце от фона; T_i – значение тест-функции в опытном образце, $T_{фонi}$ – значение в фоновом образце (вариант без внесения токсикантов и ГП). В случае, когда $P_i > 1$ принимаем $P_i = 1$.

Далее рассчитываются, так называемые, частные индексы состояния почв по химическим

(ИСх) биоиндикационным (ИСб) и токсикологическим (ИСт) данным как среднее арифметическое из P_i для каждого блока данных. Затем рассчитывается итоговый индекс состояния (ИС) согласно методологии Триад по формуле (6):

$$ИС = \frac{ИСх + 1.5 \times ИСт + 2.0 \times ИСб}{1 + 1.5 + 2.5}, \quad (6)$$

где ИС – индекс состояния; ИСх – частный индекс состояния по химическим данным; ИСт – токсикологическим; ИСб – биоиндикационным.

После чего расчет индекса ремедиации осуществляется по формуле (7):

$$ИР = \frac{ИСт \times 100}{ИСз}, \quad (7)$$

где ИР – индекс ремедиации; ИСт – индекс состояния почвы, обработанной гуминовым продуктом; ИСз – индекс состояния загрязненной почвы, не обработанной ГП (контроль). Ранжирование ИР в процентах, отражающих эффективность гуминовых продуктов, может быть таким, как показано на рис. 1.

Для определения степени ремедиационной активности ГП предлагаются градации, соответствующие кратности превышения измеряемых значений в опытном варианте над таковыми в контроле, и при значении $ИР < 20$ – определяют отсутствие способности к ремедиации загрязненной почвы, при значении $20 < ИР < 50$ – среднюю активность, при значении $50 < ИР < 80$ – высокую активность и при значении $ИР > 80$ – очень высокую активность.

Применение ИР представляется удобным и универсальным способом как для сравнения различных ГП между собой, так и для установления наиболее эффективных доз ГП, которые могут быть рекомендованы производителями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие экспериментально обоснованной оценки ремедиационных свойств гуминовых продуктов – важное условие их безопасного и эффективного использования. Проведенный анализ существующих способов биологической оценки гуминовых продуктов свидетельствует о разнообразии подходов и методов, применение которых не дает полного представления о их потенциале в улучшении “здоровья” почвы. Для сертификации и сравнения качества гуминовых продуктов необходима методика расчета количественного показателя их ремедиационной эффективности, которая включает химические, экотоксикологические и биоиндикационные почвенные показатели.

Для оценки качества гуминовых продуктов, рекомендуемых для детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами, целесообразно исполь-

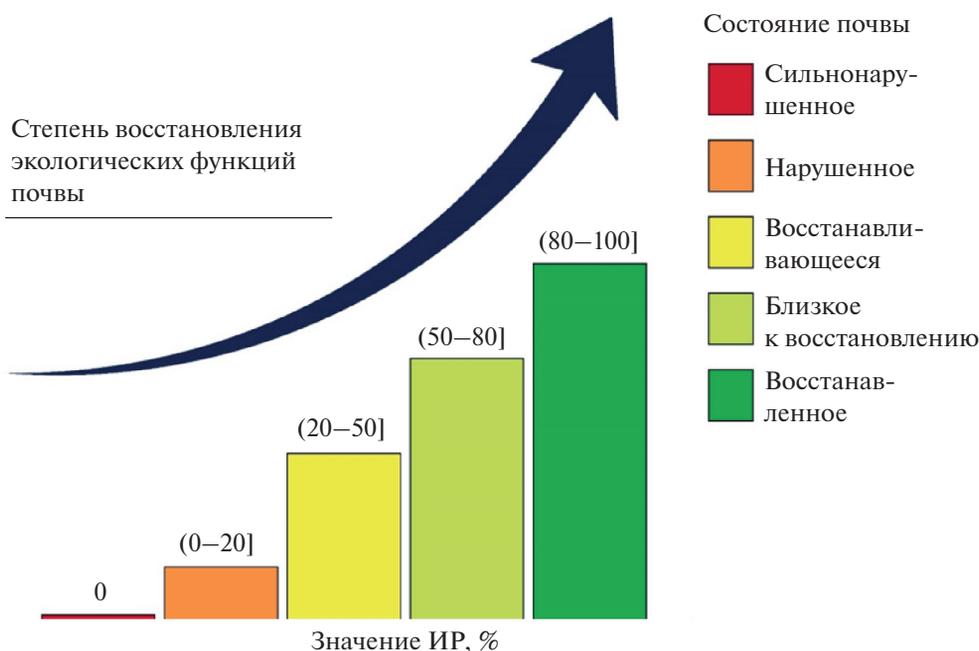


Рис. 1. Ранжирование индекса ремедиации в соответствии со степенью восстановления экологических функций почв и оценкой их состояния (по [19]).

зовать индекс ремедиации, имеющий тесную связь с изменением подвижности ТМ, и экотоксикологическими показателями. В частности, согласно проведенным исследованиям [19], алгоритм первичной оценки гуминовых продуктов должен включать исследования химических характеристик – изменение подвижности тяжелых металлов (доступной для растений фракции как результат экстракции образцов ацетатно-аммонийным буфером), биоиндикационных – респирометрические показатели дыхания почв (анализ активности микробиома) и экотоксикологические – значения тест-функций при биотестировании (выживаемость стандартизованных тест-видов гидробионтов в водных экстрактах почв и фитотоксический эффект ГП на рост корней проростков высших растений) [34].

Универсальной почвенной матрицей для первичной оценки гуминовых продуктов может служить стандартная искусственная почва (по ISO 11268-2). Она является удобной в применении [84, 100], поскольку постоянный состав обеспечивает воспроизводимые данные, а измерения биологических и химических ее характеристик можно в контролируемых условиях проводить круглогодично. Для применения ГП на практике необходим подбор доз внесения ГП в зависимости от степени загрязнения почв и природных почвенных характеристик.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят в. н. с. О.С. Якименко, проф. К.А. Кыдралиеву и проф. Н.С. Кудряшеву за обсужде-

ние проблем биотестирования гуминовых продуктов, производственную компанию НПО “РЭТ” за предоставление гуминовых препаратов для исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана РНФ грант 22-24-00666. Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безуглова О.С., Полиенко Е.А., Горюнов А.В. Гуминовые препараты как стимуляторы роста растений и микроорганизмов (обзор) // Известия Оренбургского гос. аграрного ун-та. 2016. № 4(60) С. 11–14.
2. Водяницкий Ю.Н., Плеханова И.О. Биогеохимия тяжелых металлов в загрязненных переувлажненных почвах (аналитический обзор) // Почвоведение. 2014. № 3. С. 273–282.
3. Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А. Оценка биологической активности промышленных гуминовых препаратов // Агрехимия. 2012. № 6. С. 50–57.
4. Габбасова Д.Т., Маторин Д.Н., Братковская Л.Б., Алексеев А.А. Воздействие гуминовых веществ на световые реакции фотосинтеза зеленых микро-

- дорослей // Агрехимический вестник. 2018. № 1. С. 56–59.
5. ГОСТ Р 53910-2010/ISO 10253:2006 Методы определения токсичности по замедлению роста морских одноклеточных водорослей *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin и *Skeletonema costatum* (Greville) Cleve.
 6. Григорьева И.Ю., Федосеева Е.В. Опыт применения экотоксикологических исследований для оценки класса опасности грунтов как отходов // Инженерно-экологические изыскания – нормативно-правовая база, современные методы и оборудование. Мат-лы Общероссийской научно-практической конф. 2019. С. 49–55.
 7. Зубкова Т.А., Карпачевский Л.О. Матричная организация почв. М.: Рускай, 2001. 295 с.
 8. Касимова Л.В., Порываева О.В. Органическое вещество торфа. Микробиологическая активация торфа как основа создания нового вида органического удобрения. ГНУ СибНИСХиТ Российской академии с.-х. н., 2004. 294 с.
 9. Кирюшин В.И. Методология комплексной оценки сельскохозяйственных земель // Почвоведение. 2020. № 7. С. 871–879.
 10. Кирюшина А.П., Парамонова А.И., Прудникова Е.В., Королев П.С., Терехова В.А. Фитотестирование ростостимулирующей активности биочара и лигногумата на почвах разного гумусного статуса // Агрехимия. 2020. № 11. С. 14–20. <https://doi.org/10.31857/S0002188120110058>
 11. Колосова Е.М., Сутормин О.С., Есимбекова Е.Н., Лоншакова-Мукина В.И., Кратасюк В.А. Комплексный ферментативный биотест для оценки загрязнения почвы // Доклады академии наук. 2019. Т. 489. № 1. С. 103–107.
 12. Кратасюк В.А. Биоломинесцентные ферментативные биотесты для экологического мониторинга и образования // Междунар. сателлитная конф. “Экологический мониторинг. Методы и подходы”. Красноярск, Россия. 2021. С. 124–125.
 13. Куликова Н.А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов. Дис. ... докт. биол. н. М., 2008. 302 с.
 14. Лыхман В.А., Безуглова О.С., Горюцов А.В., Полиенко Е.А. Влияние гуминового препарата на структурное состояние и биологическую активность чернозема обыкновенного карбонатного в динамике // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. 2018. № 3(31). С. 100–120. <https://doi.org/10.31774/2222-1816-2018-3-100-120>
 15. Минникова Т.В., Колесников С.И., Денисова Т.В. Влияние азотных и гуминовых удобрений на биохимическое состояние нефтьзагрязненного чернозема // Юг России: экология, развитие. 2019. Т. 14. № 2. С. 189–201. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2019-2-189-201>
 16. Марфенина О.Е. Антропогенная экология почвенных грибов. М.: Медицина для всех, 2005. 195 с.
 17. Маторин Д.Н., Братковская Л.Б., Алексеев А.А. Флуоресценция хлорофилла для оценки состояния водорослей // Актуальные вопросы биологической физики и химии. 2018. Т. 3(3). С. 686–689.
 18. Маторин Д.Н., Рубин А.Б. Флуоресценции хлорофилла высших растений и водорослей. Ижевск: ИКИ-РХД, 2012. 256 с.
 19. Панова М.И. Экологическая оценка влияния гуминовых продуктов на почвы, загрязненные тяжелыми металлами. Дис... канд. биол. н. М., 2021. 123 с.
 20. Панова М.И., Пукальчик М.А., Терехова В.А. Почвенные ферменты – надежные индикаторы химического загрязнения почв? // Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии. 2020. С. 123–128.
 21. Парамонова А.И., Поромов А.А., Федосеева Е.В., Хунджуа Д.А., Руднева И.И., Шайда В.Г. Экологическое состояние прибрежных вод черного моря в районе Севастополя // Использование и охрана природных ресурсов в России. 2019. № 4(160). С. 85–90.
 22. Пацаева С.В., Полякова И.Б., Хунджуа Д.А., Южаков В.И. Спектральные методы оценки концентрации клеток водорослей в суспензиях с коррекцией на светорассеяние // Физические проблемы экологии (экологическая физика) 2010. № 17. С. 260–273.
 23. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дис. ... докт. хим. н. М., 2000. 320 с.
 24. ПНД Ф Т 14.1:2:4.16-09 Т 16.1:2.3:3.14-09 (издание 2014 г.) Методика измерений относительного показателя замедленной флуоресценции культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. Сибирский федеральный университет, 2014.
 25. Пукальчик М.А., Панова М.И., Терехова В.А., Якименко О.С., Федосеева Е.В. Действие гуминовых препаратов на активность почвенных ферментов в модельном опыте // Агрехимия. 2017. № 8. С. 84–91. <https://doi.org/10.7868/S0002188117080105>
 26. Ревазова Ю.А., Дanelьян Л.Г., Данилов В.С. Определение токсичности почв с помощью биотеста “Эколюм”. Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. М., 2007. 17 с.
 27. Ревазова Ю.А., Севостьянова Е.М., Данилов В.С. Методика определения токсичности химических веществ, полимеров, материалов и изделий с помощью биотеста “Эколюм”. Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. М., 2007. 17 с.
 28. Селивановская С.Ю., Галицкая П.Ю., Латыпова В.З., Семанов Д.А. Оценка эффективности контактного и элюатного методов оценки почв // Уч. записки Казанского федерального ун-та. Сер. Естественные науки. 2007. Т. 149. Кн. 1. С. 88–96.
 29. Степанов А.А., Якименко О.С. Ремедиация загрязненных городских почв с применением гуминовых препаратов // Живые и биокосные системы. 2016. № 18. <http://www.jbks.ru/archive/issue-18/article-5>
 30. Сусьян Е.А., Ананьева Н.Д., Гавриленко Е.Г., Чернова О.В., Бобровский М.В. Углерод микробной био-

- массы в профиле лесных почв южной тайги // Почвоведение. 2009. № 10. С. 1233–1240.
31. Таран Д.О., Жданова Г.О., Саксонов М.Н., Бархатова О.А., Быбин В.А., Стом Д.И. Влияние гуминовых веществ на тест-объекты // Acta Biomedica Scientifica. 2013. № 6. С. 164–168.
 32. Терехова В.А. Биотестирование почв: подходы и проблемы // Почвоведение. 2011. № 2. С. 190–198.
 33. Терехова В.А. Микромицеты в экологической оценке водных и наземных экосистем. М.: Наука, 2007. 215 с.
 34. Терехова В.А., Панова М.И., Кирюшина А.П., Кулачкова С.А., Кыдралиева К.А., Якименко О.С. Способ определения ремедиационной способности гуминовых продуктов. Патент на изобретение 2762628С1, 22.12.2021. Заявка № 2021113895 от 17.05.2021.
 35. Терехова В.А., Прудникова Е.В., Кирюшина А.П., Карпунин М.М., Плеханова И.О., Якименко О.С. Фитотоксичность тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах разной степени окультуренности // Почвоведение. 2021. Т. 6. С. 757–768.
 36. Терехова В.А., Прудникова Е.В., Кулачкова С.А., Горленко М.В., Учанов П.В., Сушко С.В., Ананьева Н.Д. Микробиологические показатели агродерново-подзолистых почв разной гумусированности при внесении тяжелых металлов и углеродсодержащих препаратов // Почвоведение. 2021. № 3. С. 372–384.
 37. Терехова В.А., Федосеева Е.В., Бельфег Ю.В., Кирюшина А.П., Рычагова А.Г., Верховцева Н.В. Структура микробных комплексов при моделировании полиметаллического загрязнения и ремедиации агродерново-подзолистых почв // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2021. № 1. С. 38–45.
 38. Торопкина М.А., Рюмин А.Г., Кечайкина И.О., Чуков С.Н. Влияние гуминовых кислот на метаболизм *Chlorella vulgaris* в модельном опыте // Почвоведение. 2017. № 11. С. 1336–1343.
 39. Федосеева Е.В., Григорьева И.Ю., Николаева О.В., Терехова В.А. Особенности альготестирования проб, содержащих растворенное органическое вещество // Вопросы современной альгологии. 2020. Т. 2. № 23. С. 40–45. [https://doi.org/10.33624/2311-0147-2020-2\(23\)-40-45](https://doi.org/10.33624/2311-0147-2020-2(23)-40-45)
 40. Федосеева Е.В., Пацаева С.В., Терехова В.А. Влияние гумата калия на некоторые физиологические характеристики микроскопических грибов разной пигментации // Микология и фитопатология. 2009. Т. 43. № 3. С. 243–250.
 41. Федосеева Е.В., Терехова В.А., Якименко О.С., Гладкова М.М. Экотоксикологическая оценка гуминовых препаратов разного происхождения с применением микроводорослей *Scenedesmus quadricauda* // Теоретическая и прикладная экология. 2009. № 4. С. 45–49.
 42. ФР.1.31.2012.11560. Биологические методы контроля. Методика измерений биологической активности гуминовых веществ методом фитотестирования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2014. 20 с.
 43. ФР.1.31.2009.06596/ПНД Т 16. 3. 15.09 Методика определения токсичности водных вытяжек из галитовых отходов и глинисто-солевых шламов, образующихся при производстве калийных удобрений, по снижению темпа роста (изменению численности клеток) и снижению уровня флуоресценции хлорофилла морских водорослей *Phaeodactylum tricornutum*. М.: Акварос, 2009.
 44. ФР.1.39.2007.03223 Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей. М.: Акварос, 2007.
 45. Хунджиа Д.А., Харчева А.В., Терехова В.А., Гладкова М.М., Попутникова Т.О., Пукальчик М.А., Маторин Д.Н., Полякова И.Б., Пацаева С.В. Применение спектрально-оптических методов для характеристики выращенных при различных условиях микроводорослей *Scenedesmus quadricauda* // Процессы в геосредах. 2015. № 1. С. 87–95.
 46. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во СПб. гос. ун-та, 2001. 216 с.
 47. Чуков С.Н., Голубков М.С. Сравнительное изучение физиологической активности гумусовых кислот почв на культуре водорослей *Chlorella vulgaris* // Вестн. СПб. гос. ун-та. Сер. 3. 2005. Вып. 1. С. 103–113.
 48. Якименко О.С., Терехова В.А. Гуминовые препараты и проблема оценки их биологической активности для целей сертификации // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1334–1343.
 49. Abbas M., Adil M., Ehtisham-ul-Haque S., Munir B., Yameen M., Ghaffar A., Shar G.A., Asif Tahir M., Iqbal M. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review // Sci. Total Environ. 2018. № 626. P. 1295–1309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.066>
 50. Ananyeva N.D., Susyan E.A., Chernova O.V., Wirth S. Microbial respiration activities of soils from different climatic regions of European Russia // European J. of Soil Biology. 2008. V. 44. P. 147–157. <https://doi.org/10.1016/J.EJSOBI.2007.05.002>
 51. Barrios E., Coutinho H.I.C., Medeiros C.A. InPaC-S: Participatory knowledge integration on indicators of soil quality – Methodological guide. World Agroforestry Centre (ICRAF). Embrapa, CIAT, Nairobi, 2012. 178 p.
 52. Begon M., Howarth R.W., Townsend C.R. Essentials of ecology. USA, Wiley, 2014. 510 p.
 53. Billingham K. Humic products – Potential or presumption for agriculture. Orange, NSW: NSW Dept Primary Industries, 2012.
 54. Bondareva L., Kudryasheva N. Direct and indirect detoxification effects of humic substances // Agronomy. 2021. № 11. P. 198. <https://doi.org/10.3390/agronomy11020198>
 55. Bugg T.D., Ahmad M., Hardiman E.M., Singh R. The emerging role for bacteria in lignin degradation and bio-product formation // Curr. Opin. Biotechnol. 2011. V. 22. P. 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2010.10.009>
 56. Chapman P.A. Decision making framework for sediment assessment developed for the Great Lakes // Human and Ecological Risk Assessment. 2005. V. 8.

- Iss. 7. P. 1641–1655.
<https://doi.org/10.1080/20028091057538>
57. Clapp C.E., Chen Y., Hayes M.H.B., Cheng H.H. Plant growth promoting activity of humic substances // Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments and Waters, International Humic Science Society, Madison. 2004. P. 243–255.
 58. Clocchiatti A., Hannula S.E., van den Berg M., Kort-hals G., de Boer W. The hidden potential of saprotrophic fungi in arable soil: Patterns of short-term stimulation by organic amendments // Appl. Soil Ecol. 2020. № 147. P. 103434.
<https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2019.103434>
 59. Cozzolino A., Piccolo A. Polymerization of dissolved humic substances catalyzed by peroxidase. Effects of pH and humic composition // Org. Geochem. 2002. V. 33. P. 281–294.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00160-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00160-7)
 60. Creamer R.E., Schulte R., Stone D. et al. Measuring basal soil respiration across Europe: Do incubation temperature and incubation period matter? // Ecological indicators. 2014. V. 36. P. 409–418.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.08.015>
 61. Crowther T.W., Boddy L., Maynard D.S. The use of artificial media in fungal ecology // Fungal. Ecol. 2018. № 32. P. 87–91.
<https://doi.org/10.1016/j.funeco.2017.10.007>
 62. Dagnino A., Sforzini S., Dondero F. Fenoglio S., Bona E., Jensen J., Viarengo A. A weight-of-evidence approach for the integration of environmental “triad” data to assess ecological risk and biological vulnerability // Integrated Environmental Assessment and Management. 2008. V. 4. № 3. P. 314–326.
https://doi.org/10.1897/IEAM_2007-067.1
 63. Farouk S., Mosa A.A., Taha A.A., El-gahmery A.M. Protective effect of humic acid and chitosan on radish (*Raphanussativus L. var. sativus*) plants subjected to cadmium stress // J. Stress Physiology & Biochemistry. 2011. V. 7. № 2. P. 99–116.
 64. Fedoseeva E.V., Patsaeva S.V., Khundzhua D.A., Pukalchik M.A., Terekhova V.A. Effect of exogenic humic substances on various growth endpoints of *Alternaria alternata* and *Trichoderma harzianum* in the experimental conditions // Waste and Biomass Valorization. 2021. № 12. P. 211–222.
<https://doi.org/10.1007/s12649-020-00974-x>
 65. Fomina M.A., Alexander I.J., Colpaert J.V., Gadd G.M. Solubilization of toxic metal minerals and metal tolerance of mycorrhizal fungi // Soil Biol Biochem. 2005. № 37. P. 851–866.
<https://doi.org/10.1016/J.SOILBIO.2004.10.013>
 66. Gadd G.M. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation // Mycol Res. 2007. № 111. P. 43–49.
<https://doi.org/10.1016/j.mycres.2006.12.001>
 67. Goss M.J., Tubeileh A., Goorahoo D. A review of the use of organic amendments and the risk to human health // Adv. Agron. 2013. № 120. P. 275–379.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407686-0.00005-1>
 68. ISO 19204:2017 Soil quality — Procedure for site-specific ecological risk assessment of soil contamination (soil quality TRIAD approach). 2017.
 69. Kolosova E.M., Sutormin O.S., Stepanova L.V., Shpedt A.A., Rimatskaya N.V., Sukovataya I.E., Kratasyuk V.A. Bioluminescent enzyme inhibition-based assay for the prediction of toxicity of pollutants in urban soils // Environmental Technology & Innovation. 2021. № 24. P. 101842.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101842>
 70. Korneykova M.V., Lebedeva E.V. Opportunistic fungi in the polluted soils of Kola Peninsula // Geography, Environment, Sustainability. 2018. V. 11(2). P. 125–137.
<https://doi.org/10.24057/2071-9388-2018-11-2-125-137>
 71. Kudryasheva N.S., Kovel E.S., Sachkova A.S., Vorobeva A.A., Isakova V.G., Churilov G.N. Bioluminescent enzymatic assay as a tool for studying antioxidant activity and toxicity of bioactive compounds // J. Photochem. Photobiol. 2017. № 93. P. 536–540.
<https://doi.org/10.1111/php.12639>
 72. Kudryasheva N.S., Kovel E.S. Monitoring of low-intensity exposures via luminescent bioassays of different complexity: cells, enzyme reactions, and fluorescent proteins // Int. J. Mol. Sci. 2019. № 20. P. 4451.
<https://doi.org/10.3390/ijms20184451>
 73. Kudryasheva N.S., Tarasova A.S. Pollutant toxicity and detoxification by humic substances: Mechanisms and quantitative assessment via luminescent biomonitoring // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. № 22. P. 155–167.
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-3459-6>
 74. Leitgib L., Kalman J., Gruiz K. Comparison of bioassays by testing whole soil and their water extract from contaminated sites // Chemosphere. 2007. V. 66. P. 428–434.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.024>
 75. Loffredo E., Berloco M., Casulli F., Senesi N. In vitro assessment of the inhibition of humic substances on the growth of two strains of *Fusarium oxysporum* // Biol. Fertil. Soils. 2007. V. 43. P. 759–769.
<https://doi.org/10.1007/s00374-006-0160-z>
 76. Loffredo E., Berloco M., Senesi N. The role of humic fractions from soil and compost in controlling the growth *in vitro* of phytopathogenic and antagonistic soil-borne fungi // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2008. V. 69. P. 350–357.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.11.005>
 77. Loffredo E., Senesi N. In vitro and in vivo assessment of the potential of compost and its humic acid fraction to protect ornamental plants from soil-borne pathogenic fungi // Sci. Horticult. 2009. V. 122. P. 432–439.
<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2009.05.030>
 78. Marfenina O.E., Fomicheva G.M., Vasilenko O.V., Naumova E.M., Kul’ko A.B. Sporulation in saprotrophic and clinical strains of *Aspergillus sydowii* (Bain. & Sart.) Thom & Church under various environmental conditions // Microbiology. 2010. V. 79(6). P. 753–758.
<https://doi.org/10.1134/S0026261710060056>
 79. Martínez-García L.B., Korthals G., Brussaard L., H. Bracht Jørgensen, De Deyna G.B. Organic management and cover crop species steer soil microbial community structure and functionality along with soil organic matter properties // Agriculture, Ecosystems & Environment. 2018. V. 263. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.04.018>
 80. Nikolaeva O., Tikhonov V., Kostina N., Astaikina A., Vecherskii M., Fedoseeva E. Ecotoxicological effects of traffic-related pollutants in roadside soils of Moscow //

- Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 172. P. 538–546.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.068>
81. *Olk D.C., Dinnes D.L., Scoresby R., Callaway C.R., Darlington J.W.* Humic products in agriculture: potential benefits and research challenges – a review // *J. Soils Sediments*. 2018. V. 18. P. 2881–2891.
<https://doi.org/10.1007/s11368-018-1916-4>
 82. *Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan V.S.* Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation // *Environmental Science and Technology*. 2003. V. 37(11). P. 2477–2485.
<https://doi.org/10.1021/ES0258069>
 83. *Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N.* Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Springer. Netherlands, 2005. 256 p.
 84. *Persoone G., Janssen C., Coen W. De.* New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring. Kluwer, New York, 2000.
 85. *Pham V.H., Kim J.* Cultivation of unculturable soil bacteria // *Trends Biotechnol.* 2012. V. 30. P. 475–484.
<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.05.007>
 86. *Polyak Y.M., Bakina L.G., Chugunova M.V., Mayachkina N.V., Gerasimov A.O., Bure V.* Effect of remediation strategies on biological activity of oil-contaminated soils – A field study // *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2018. V. 126. P. 57–68.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.10.004>
 87. *Prudnikova E.V., Neaman A., Terekhova V.A., Karpukhin M.M., Vorobeichik E.L., Smorkalov I.A., Dovletyarova E.A., Navarro-Villarreal C., Ginocchio R., Peñaloza P.* Root elongation method for the quality assessment of metal-polluted soils: Whole soil or soil-water extract? // *J. Plant Nutrition and Soil Science*. 2020. V. 20. P. 2294–2303.
<https://doi.org/10.1007/s42729-020-00295-x>
 88. *Pukalchik M., Kydraliev K., Yakimenko O., Terekhova V.A.* Effect of organic substances on wheat (*Triticum* spp.) productivity and soil enzyme functional stability under drought stress conditions // *Research on Crops*. 2020. V. 21. № 2. P. 210–214.
<https://doi.org/10.31830/2348-7542.2020.036>
 89. *Pukalchik M., Mercl F., Panova M., Břendová K., Terekhova V.A., Tlustoš P.* The improvement of multi-contaminated sandy loam soil chemical and biological properties by the biochar, wood ash, and humic substances amendments // *Environmental Pollution*. 2017. № 229. P. 516–524.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.021>
 90. *Pukalchik M., Panova M., Karpukhin M., Yakimenko O., Kydraliev K., Terekhova V.A.* Using humic products as amendments to restore Zn and Pb polluted soil: a case study using rapid screening phytotest endpoint // *J. Soils and Sediments*. 2018. V. 18. № 3. P. 750–761.
<https://doi.org/10.1007/s11368-017-1841-y>
 91. *Pukalchik M.A., Terekhova V.A., Karpukhin M.M., Vavilova V.M.* Comparison of eluate and direct soil bioassay methods of soil assessment in the case of contamination with heavy metals // *Eurasian Soil Science*. 2019. V. 52. № 4. P. 507–514.
<https://doi.org/10.1134/S1064229319040112>
 92. *Pulidindi K., Pandey H.* Humic acid market size by application (Agriculture, Ecological Bioremediation, Horticulture, Dietary Supplements), Industry Analysis Report, Regional Outlook (U.S., Canada, Germany, UK, France, Spain, Italy, China, India, Japan, Australia, Indonesia, Malaysia, Brazil, Mexico, South Africa, GCC), Growth Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2017–2024.
 93. *Stefanowicz A.M., Niklińska M., Laskowski R.* Metals affect soil bacterial and fungal functional diversity differently // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2008. V. 27. P. 591–598.
<https://doi.org/10.1897/07-288.1>
 94. *Tajik S., Ayoubi S., Lorenz N.* Soil microbial communities affected by vegetation, topography and soil properties in a forest ecosystem // *Applied Soil Ecology*. 2020. V. 149. P. 103514.
<https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103514>
 95. *Tarasova A.S., Stom D.I., Kudryasheva N.S.* Antioxidant activity of humic substances via bioluminescent monitoring *in vitro* // *Environ. Monit. Assess.* 2015. V. 187(3). P. 89.
<https://doi.org/10.1007/s10661-015-4304-1>
 96. *Tarasova A.S., Stom D.I., Kudryasheva N.S.* Effect of humic substances on toxicity of inorganic oxidizer bioluminescent monitoring // *Environ. Toxicol. Chem.* 2011. V. 30. P. 1013–1017.
<https://doi.org/10.1002/etc.472>
 97. *Vadkertiova R., Slavikova E.* Metal tolerance of yeasts isolated from water, soil and plant environments // *J. Basic Microbiol.* 2006. № 46. P. 145–152.
<https://doi.org/10.1002/jobm.200510609>
 98. *Vala A.K., Sutariya V.* Trivalent arsenic tolerance and accumulation in two facultative marine fungi // *Jundishapur J. Microbiol.* 2012. V. 5(4). P. 542–545.
<https://doi.org/10.5812/jjm.3383>
 99. *Wallenstein M.D., Burns R.G.* Ecology of extracellular enzyme activities and organic matter degradation in soil: a complex community-driven process // *Methods of Soil Enzymology*. 2011. P. 35–55.
<https://doi.org/10.2136/sssabookser9.c2>
 100. *Van Gestel C.A.M.* Soil ecotoxicology: state of the art and future directions. *Advances in Terrestrial Isopod Biology* // *ZooKeys*. 2012. V. 176. P. 275–296.
<https://doi.org/10.3897/zookeys.176.2275>
 101. *Wang G., Post W.M., Mayes M.A., Frerichs J.T., Jagadamma S.* Parameter estimation for models of ligninolytic and cellulolytic enzyme kinetics // *Soil Biol. Biochem.* 2012. V. 48. P. 28–38.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.01.011>
 102. *Xu Y., Seshadri B., Bolan N. et al.* Microbial functional diversity and carbon use feedback in soils as affected by heavy metals // *Environment international*. 2019. V. 125. P. 478–488.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.071>
 103. *Zhu Z., Bai Y., Lv M., Tian G., Zhang X., Li L., Jiang Y., Gea S.* Soil fertility, microbial biomass, and microbial functional diversity responses to four years fertilization in an apple orchard in North China // *Horticultural Plant J.* 2020. V. 6. № 4. P. 223–230.
<https://doi.org/10.1016/j.hpj.2020.06.003>

Bioassay of Humic Products as Potential Remedies (Review)**V. A. Terekhova^{1, *}, E. V. Fedoseeva², M. I. Panova³, and S. N. Chukov⁴**¹ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*² *Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*³ *Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow Region, Skolkovo, 143025 Russia*⁴ *St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia***e-mail: vterekhova@gmail.com*

The existence of an experimentally substantiated assessment of the remediation properties of humic products is an important condition for their safe and effective use. The review provides an analysis of existing approaches to biotesting humic products, which make it possible to draw a conclusion about the effectiveness of detoxification of soils and adjacent environments and ensuring the viability of biocenoses when using humic products. The advantages and disadvantages of traditional approaches to biotesting humic products in soil media based on well-known reactions of higher plants and microorganisms, as well as the possibility of algotesting using fluorescent methods and mycotesting humic products in aqueous and artificial nutrient media are discussed. The results of the experimental verification of the remediating ability of humic products during biotesting in environments rich in organic substances indicate the need to standardize the conditions for the quantitative assessment of the quality of humic products. Standard artificial soil (according to ISO 11268-2) can serve as a universal soil matrix for the initial assessment of humic products. To summarize the quality of humic products as potential soil improvers, the remediation index is proposed, calculated from the data of chemical, bioindication and ecotoxicological studies of soil treated with humic products.

Keywords: humates, ecology, assessment methods, biotesting, remediation, detoxification, chemical pollution, ecological quality, remediation index

ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

УДК 543.8547.219551.89631.487

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ *n*-АЛКАНОВ
В БУГРИСТЫХ ТОРФЯНИКАХ КРАЙНЕСЕВЕРНОЙ ТАЙГИ
ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ
ДЛЯ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ

© 2022 г. Д. Н. Габов^а, *, Е. В. Яковлева^а, Р. С. Василевич^а, И. В. Груздев^а

^аИнститут биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, Республика Коми, 167000 Россия

*e-mail: gabov@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 29.11.2021 г.

После доработки 07.12.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

В исследованных торфяниках определены *n*-алканы C₁₄H₄₄–C₃₁H₆₄, содержание которых по всем исследованным профилям почв связано как с разным ботаническим составом растительных остатков торфяников, так и разными климатическими условиями их формирования (температура, влажность). Суммарное содержание *n*-алканов максимально в период климатического оптимума голоцена и составляет 104–191 мкг/г для исследованных торфяников крайнесеверной тайги. Исследование состава *n*-алканов (гомологов с нечетным числом атомов углерода C₂₁H₄₄, C₂₃H₄₈, C₂₅H₅₂, C₂₇H₅₆, C₂₉H₆₀, C₃₁H₆₄) и их соотношений позволяют подтвердить особенности изменения растительных сообществ в слоях торфа, климатические условия генезиса торфяных почв. Полученные результаты в комплексе с радиоуглеродным и палеоботаническим анализами могут быть использованы для индикации исходной растительности по периодам торфообразования в голоцене и более точной реконструкции генезиса торфяника.

Ключевые слова: многолетняя мерзлота, палеорастительность, палеоклимат, торф, голоцен, биомаркеры

DOI: 10.31857/S0032180X22070048

ВВЕДЕНИЕ

Торфообразование в тундре происходит при накоплении частично разложившихся растительных остатков в результате плохо выраженных процессов гумификации и минерализации растительности, а вечная мерзлота действует как гигантский морозильник, сохраняя постоянное качество древнего органического вещества. При этом разложение законсервированного органического вещества представляет собой комбинацию прерывающихся циклов деградации в случаях временного оттаивания многолетней мерзлоты [47].

В современных палеоклиматических исследованиях с каждым годом увеличивается доля публикаций по анализу химических и биологических маркеров [17]. *n*-алканы – хорошо известные молекулярные индикаторы-биомаркеры в органической геохимии на протяжении десятилетий [14, 18, 20, 46]. С химической точки зрения *n*-алканы представляют собой ряд гомологов неразветвленных углеводородов, которые относятся к классу липидов; они являются важными частями восков

кутикулы растений; в составе которой сложная многокомпонентная смесь органических соединений (алканы, эфиры, жирные кислоты, спирты, кетоны и др.) [23, 31]. Обычно углеводороды воска представлены *n*-алканами с нечетным количеством атомов углерода, что обусловлено их образованием из соответствующих карбоновых кислот. При разложении растительных остатков *n*-алканы попадают в почву, где они считаются относительно устойчивыми к деградации [52]. Относительная доля насыщенных углеводородов с различной длиной цепи атомов углерода варьирует в разных видах растений. Сфагновые мхи имеют более высокую распространенность *n*-алканов с более короткой цепью (C₂₁–C₂₅) [24, 40, 56]. Спектр *n*-алканов в сосудистых растениях имеет максимумы *n*-алканов с более длинными цепями молекул (C₂₇–C₃₃) [15, 21, 30, 37].

В палеоэкологических исследованиях для описания различных климатических и осадочных процессов было разработано несколько индексов, описывающих вариации относительного содержания различных гомологов *n*-алканов. Под-

ход диагностического соотношения в значительной степени основан на предположении, что углеводороды, используемые в расчетах, имеют одинаковую эффективность экстракции [12]. При этом в палеоэкологических исследованиях как правило реконструируют не только состав торфообразующей растительности, но и изменения локальной температуры и количества осадков в период образования торфов [16]. При всех существующих преимуществах применения соотношения *n*-алканов для восстановления картины климатических изменений следует проявлять осторожность, так как молекулярное распределение насыщенных углеводородов может сильно варьировать, тем более в участках с широким разнообразием типов растительности [41, 44]. Поэтому использование только одного индекса не может адекватно выявить изменение палеоклимата и, как правило, исследуют несколько соотношений в комплексе с другими физико-химическими параметрами [36].

Цель работы – изучение тенденций профильного распределения *n*-алканов в бугристых торфяниках зоны крайнесеверной тайги Республики Коми, а также закономерностей изменения их качественного состава, вычисление соотношений насыщенных углеводородов для оценки путей образования и реконструкции климатических условий их накопления, комплексная реконструкция генезиса торфяных почв при использовании данных радиоуглеродного возраста ботанического состава торфа, *n*-алканов и их соотношений по профилю почв.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Участок исследования расположен в зоне крайнесеверной тайги европейской части России (Республика Коми, бассейн р. Косью). Зональное деление дано согласно [7]. В районе исследования распространена редкоостровная многолетняя мерзлота [5]. Территория представляет пологоувалистые моренные равнины Предуралья, покрытые покровными пылеватыми суглинками мощностью <10 м [8]. Климат – умеренно континентальный, среднегодовая температура воздуха –3.9°C (по метеостанции г. Инта), сумма среднесуточных положительных температур ~1400°C, количество осадков за год ~700 мм [3].

Объекты исследования – торфяная олиготрофная (мерзлотная) почва (бугров) (Fibric Folic Cruic Histosols – согласно классификации WRB 2015 г.) (P-1), торфяная олиготрофная деструктивная (мерзлотная) почва (торфяного пятна) (Fibric Folic Cruic Histosols (Turbic)) (P-2), торфяная олиготрофная почва (мочажин) (Fibric Floatic Histosol) (P-3). Координаты: 65°54' с. ш. 60°26' в. д. Разрезы заложены приблизительно в 11 км на юго-восток от ст. В. Инта (рис. 1). Многолетняя мерзлота в теплое время года находится на глуби-

не 40–50 см в почвах, покрытых растительным покровом, 60–70 см – в почвах торфяных пятен без растительности, 180–200 см – в мочажинах (глубже торфяных слоев, в минеральной породе). Торф в верхней и нижней частях профиля перегнойного типа, темно-коричневый, сильно- и среднеразложившийся; в центральной части профиля – средне- и слаборазложившийся. Отбор проб торфа проведен в соответствии с ГОСТ 17644-83 и ГОСТ 11306-2013 при помощи мотобурения с использованием оригинальных пробоотборников в 2015–2017 гг. Описания почвенных разрезов приведены ниже.

P-1 – торфяная олиготрофная (мерзлотная) почва (бугров) (табл. 1). Разрез заложен на участке крупного торфяного бугра с хорошо развитой кустарничково-моховой растительностью, диаметр бугра около 12 м. В покрове вороника, брусника, голубика, морошка, зеленые мхи (рр. *Dicranum*, *Polytricum*) и лишайники (р. *Cladina*), по краям бугра – карликовая береза. Корни растений проникают до глубины залегания мерзлоты (40–44 см).

P-2 – торфяная олиготрофная деструктивная (мерзлотная) почва. Разрез заложен ближе к краю торфяного бугра, в 5 м к западу от P-1, на оголенном торфяном пятне, лишенном растительного покрова. Площадь торфяного пятна ~6 м², на поверхности пятна четко выражено криогенное растрескивание и участки микропучения верхнего слоя торфа. На поверхности пятна единично встречаются водорослевые корочки и талломы накипных лишайников, по его краевой части отмечено развитие зеленых мхов и лишайников. Сезонное протаивание 50–55 см.

P-3 – торфяная олиготрофная почва (мочажин). Разрез заложен в обводненной мочажине (топи) между двумя торфяными буграми с перепадом высот около 3–4 м. Мочажины в пределах рассматриваемого бугристого болота незамкнутые, по площади превосходят площадь бугров, местами встречаются озерковые комплексы. Растительный покров пушицево-осоково-сфагновый с участием морошки и клюквы, последние преимущественно распространены по окраине болотного комплекса. Многолетняя мерзлота до глубины 160 см отсутствует.

Торф в верхней части профилей почв разрезов P-1 и P-2 темно-коричневый, более разложившийся для почв на эродированном торфяном пятне. В центральной части профилей торф слабо- и среднеразложившийся, в эвтрофном типе торфяной залежи степень разложения (*R*) увеличивается вниз по профилю, достигая 45–50%. В пределах сезонно-талого слоя (СТС) образцы торфа олиготрофной и мезоолиготрофной части разрезов на бугре (P-1, P-2) кислые с pH 3.5–4.1, что связано с высоким содержанием фульвокис-



Рис. 1. Участки отбора проб торфа. Схема построена с использованием Геоинформационного портала Республики Коми <https://gis.rkomi.ru/>.

лот и низкомолекулярных органических кислот [10] и низким — суммы обменных форм кальция и магния (3.0–7.7 смоль(экв)/кг). По показателю зольности 2–6% торф классифицируется как мало- и средnezольный. Содержание углерода составляет 50–57% и связано со степенью разложения торфа.

В слое многолетнемерзлых пород (ММП) происходит постепенное увеличение значений pH с 3.9 до 5.1 вниз по торфяному профилю, что связано со сменой типа грунтового питания в периоды образования этих слоев с мезоэвтрофного на эвтрофное и увеличение содержания суммы обменных оснований с максимумом 143 ммоль/кг в почвообразующей породе. Массовая доля углерода в торфе ММП колеблется в диапазоне 51–57%, закономерно уменьшаясь в органо-минеральных и минеральных горизонтах нижней части профиля. Среднее содержание золы больше, чем в СТС 3–12%, что характерно для низинного торфа. В органо-минеральных и минеральных горизонтах зольность достигает 26–95%.

До глубины 40 см торф P-3 представлен слабо-разложившимися растительными остатками сфагновых мхов с примесью пушицы ($R = 15\%$). Вниз по профилю с увеличением вклада травянистых видов

степень разложения торфа также растет до 35–40%. Торфяная олиготрофная почва мочажины (P-3) характеризуется сильнокислой реакцией водной вытяжки из торфа СТС с pH 2.8–2.9; этот показатель несколько увеличивается в слоях переходного торфа до pH 3.6. Это обусловлено доминированием по всему профилю сфагновых видов торфа, сформированных большей частью в субэвраль-ных условиях. Распределение содержания углерода по профилю неоднородное (47–56%), с некоторым увеличением в торфе переходного типа. По показателю зольности профиль относится к торфам низкой и средней зольности 2–7%. Повышенное содержание золы (10%) торфа из слоя 40–60 см может быть связан с подъемом уровня грунтовых вод в период его формирования. Такое же увеличение зольности наблюдается в P-2 на глубине 101–114 см. Это связано с влиянием водорастворимых минеральных компонентов почвообразующей породы.

Торфонакопление на исследованной территории началось 8060 ± 180 л. н. (IGAN 6331), в конце бореального—начале атлантического периодов (BO2 – AT1). Данные палеорастительности разрезов P-1 и P-2 показывают, что затоплению был подвергнут облесенный сосной и березой (*Betula*

Таблица 1. Свойства торфяных почв

Горизонт, глубина, см	Радиоуглеродный возраст, л. н.	Растительные ассоциации, %	Степень разложения, %	ТОС, %	pH _{H2O}	ОВП, мВ	Зольность, %
Торфяная олиготрофная (мерзлотная) почва (бугров) (Р-1)							
T1, 0–10	Не опр.	Кустарничково-сфагновый вид торфа: (<i>Sphagnum</i> , <i>Pleurozium</i>) – 70; <i>Ericales</i> – 25; <i>Betula</i> sp. – 5	20	51.7	3.53	386	1.8
T2, 10–20	Не опр.	Сфагновый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Polytrichum</i> sp., <i>Dicranum</i> sp.) – 80; <i>Eriophorum</i> – 5; <i>Ericales</i> – 10; <i>Betula</i> sp. – 5	15	50.2	3.49	373	3.4
T3, 20–30	2080 ± 60	Сфагновый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Polytrichum</i> sp., <i>Warnstorfia</i> sp.) – 75; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Eriophorum</i>) – 15; <i>Ericales</i> – 10	20–25	53.8	3.56	447	4.1
T4, 30–40	Не опр.	Шейхцериевый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Warnstorfia</i> sp.) – 30; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Carex</i>) – 60; <i>Ericales</i> – 5; <i>Betula</i> sp. – 5	25	55.9	3.71	416	3.0
T5, 40–54	Не опр.	Осоково-шейхцериевый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Warnstorfia</i> sp.) – 10; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i>) – 75; <i>Ericales</i> – 5; <i>Betula</i> sp. – 10	25–30	53.8	3.92	382	5.0
T6, 54–69	Не опр.	Осоково-шейхцериевый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Warnstorfia</i> sp.) – 10; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i>) – 85; <i>Ericales</i> – 5	30	53.7	4.26	382	7.1
T7, 69–83	Не опр.	Осоково-шейхцериевый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Calliargon</i> sp.) – 25; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Equisetum</i>) – 70; <i>Ericales</i> – 5	25–30	56.9	4.51	302	3.1
T8, 83–97	Не опр.	Осоково-шейхцериевый: <i>Sphagnum</i> – 15; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i>) – 80; <i>Ericales</i> – 5	25–30	55.2	4.84	277	4.9
T9, 97–111	Не опр.	Не опр.	25–30	56.1	4.91	271	3.4
T10, 111–126	Не опр.	Осоково-гипновый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Warnstorfia</i> sp.) – 45; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Equisetum</i>) – 50; <i>Ericales</i> – 5	25–30	53.9	4.70	271	5.2
T11, 126–140	Не опр.	Не опр.	35	53.5	4.79	267	6.1
T12, 140–154	Не опр.	Хвощово-осоковый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Warnstorfia</i> sp.) – 25; (<i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i>) – 65; <i>Ericales</i> – 5; <i>Betula</i> sp. – 5	30–35	52.9	4.84	269	7.3
T13, 154–169	Не опр.	Не опр.	30–35	53.1	4.72	269	6.5
T14, 169–183	Не опр.	Хвощово-осоковый: <i>Sphagnum</i> – 25; (<i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i>) – 70; <i>Ericales</i> – 5	30–35	53.2	4.73	257	5.6
T15, 183–197	Не опр.	Хвощово-осоковый: <i>Sphagnum</i> – 20; (<i>Carex</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i>) – 70; <i>Betula</i> sp. – 5	30–35	52.5	4.63	247	8.0
T16, 197–211	Не опр.	Хвощово-осоковый: <i>Sphagnum</i> – 5; (<i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Calamagrostis</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i>) – 85; <i>Salix</i> – 5; <i>Betula</i> sp. – 5	30–35	48.7	4.69	243	14.7

Таблица 1. Продолжение

Горизонт, глубина, см	Радиоуглеродный возраст, л. н.	Растительные ассоциации, %	Степень разложения, %	ТОС, %	pH _{H2O}	ОВП, мВ	Зольность, %
ТС1, 211–226	Не опр.	Хвощово-осоковый: (<i>Carex</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i>) – 90; <i>Salix</i> – 5; <i>Betula</i> sp. – 5	30–35	23.7	4.71	243	55.6
ТС2, 226–233	Не опр.	Не опр.	35–40	25.7	4.86	254	56.1
С1, 233–240	Не опр.	Не опр.	Не опр.	4.5	4.59	254	91.8
С2, 240–259	Не опр.	Не опр.	Не опр.	1.0	4.42	292	97.1
Торфяная олиготрофная деструктивная (мерзлотная) почва (Р-2)							
Т1, 0–10	2680 ± 70	Кустарниково-шейхцериевый вид торфа: (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i>) – 60; <i>Ericales</i> – 20; <i>Betula pubescens</i> – 20	>50	54.7	3.49	383	6.5
Т2, 10–20	2570 ± 60	Осоково-шейхцериевый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Warnstorfia</i> sp.) – 15; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i>) – 60; <i>Ericales</i> – 10; <i>Betula pubescens</i> – 15	30	57.4	3.58	401	2.8
Т3, 20–30	Не опр.	Осоково-шейхцериевый: <i>Calliargon</i> sp. – 5; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i>) – 75; <i>Ericales</i> – 10; <i>Betula pubescens</i> – 10	30	57.3	3.69	387	2.1
Т4, 30–40	4640 ± 70	Осоково-шейхцериевый: (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i>) – 85; <i>Ericales</i> – 10; <i>Betula pubescens</i> – 5	30	57.4	3.81	371	2.3
Т5, 40–50	Не опр.	Осоково-шейхцериевый: <i>Warnstorfia</i> sp. – 5; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i>) – 75; (<i>Ericales</i> , <i>Salix</i>) – 10; <i>Betula pubescens</i> – 10	25	55.3	3.94	357	4.7
Т6, 50–60	Не опр.	Осоково-шейхцериевый: <i>Warnstorfia</i> sp. – 5; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i> , <i>Equisetum</i>) – 85; <i>Salix</i> – 5; <i>Betula pubescens</i> – 5	25	56.4	3.95	313	2.5
Т7, 60–70	4920 ± 70	Осоково-шейхцериевый: <i>Sphagnum</i> – 10; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i>) – 85; <i>Ericales</i> – 5	25	55.8	4.06	265	3.3
Т8, 70–79	Не опр.	Осоково-шейхцериевый: (<i>Warnstorfia</i> sp., <i>Sphagnum</i>) – 10; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i> , <i>Equisetum</i>) – 85; <i>Ericales</i> – 5	25	55.4	4.41	252	4.1
Т9, 79–90	5980 ± 80	Осоково-шейхцериевый: <i>Sphagnum</i> – 10; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i>) – 75; (<i>Ericales</i> , <i>Salix</i>) – 15	25	54.8	4.59	252	3.4
Т10, 90–101	Не опр.	Осоково-шейхцериевый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Calliargon</i> sp.) – 15; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i> , <i>Equisetum</i>) – 80; <i>Ericales</i> – 5	25–30	54.0	4.75	237	4.0
Т11, 101–112	6510 ± 90	Хвощово-вахтовый: <i>Sphagnum</i> – 15; (<i>Scheuchzeria</i> , <i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i> , <i>Equisetum</i>) – 85	30–35	51.0	4.75	237	10.4
Т12, 112–123	Не опр.	Хвощово-вахтовый: (<i>Sphagnum</i> , <i>Calliargon</i> sp.) – 15; (<i>Carex</i> , <i>Eriophorum</i> , <i>Menyanthes trifoliata</i> , <i>Equisetum</i>) – 80; <i>Betula pubescens</i> – 5	30	53.9	4.89	260	4.9

Таблица 1. Продолжение

Горизонт, глубина, см	Радиоуглеродный возраст, л. н.	Растительные ассоциации, %	Степень разложения, %	ТОС, %	pH _{H2O}	ОВП, мВ	Зольность, %
T13, 123–134	Не опр.	Хвощово-сфагновый: (<i>Sphagnum Warnstorffia</i> sp.) – 40; (<i>Equisetum, Menyanthes trifoliata, Carex</i>) – 45; (<i>Ericales, Salix</i>) – 10, (<i>Betula pubescens</i>) – 5	25–30	53.3	4.74	260	6.1
T14, 134–145	7010 ± 90	Хвощово-осоковый: (<i>Sphagnum, Mniium</i>) – 10; (<i>Carex, Equisetum, Menyanthes trifoliata, Calamagrostis</i>) – 70; <i>Salix</i> – 10, (<i>Betula pubescens</i>) – 10	30–35	49.3	4.84	240	12.5
T15, 145–156	Не опр.	Древесно-осоковый: (<i>Carex, Equisetum, Menyanthes trifoliata</i>) – 65; <i>Salix</i> – 5, (<i>Betula pubescens</i>) – 30	35–40	35.4	4.96	240	35.3
ТС1, 156–167	8060 ± 180	Древесно-осоковый: (<i>Carex, Equisetum</i>) – 65; <i>Salix</i> – 10, (<i>Betula pubescens, Pinus sylvestris</i>) – 25	45–50	10.6	5.10	261	77.7
ТС2, 167–170	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	4.52	261	Не опр.
С, 170–181	Не опр.	Не опр.	Не опр.	1.3	4.47	293	94.8
Торфяная олиготрофная почва (мочажин) (P-3)							
О, 0–5	Не опр.	Пушицево-сфагновый вид торфа: <i>Sphagnum</i> – 75; <i>Eriophorum</i> – 25	10	48.8	2.81	268	2.4
T1, 5–10	Не опр.	Сфагновый: <i>Sphagnum</i> – 75; (<i>Eriophorum, Carex lasiocarpa</i>) – 25	10	48.7	2.89	245	3.3
T2, 10–20	Не опр.	Сфагновый: <i>Sphagnum</i> – 80; (<i>Eriophorum, Carex lasiocarpa</i>) – 20	15	49.2	2.85	290	6.8
T3, 20–30	Не опр.	Сфагновый: (<i>Sphagnum, Calliergon</i> sp.) – 85; <i>Eriophorum</i> – 15	15	50.6	2.85	294	3.2
T4, 30–40	Не опр.	Сфагновый: (<i>Sphagnum, Calliergon</i> sp.) – 80; (<i>Eriophorum, Carex lasiocarpa</i>) – 20	15	51.8	2.86	332	2.2
T5, 40–60	Не опр.	Сфагновый: <i>Sphagnum</i> – 90; <i>Eriophorum</i> – 10	20	46.6	3.15	316	10.0
T6, 60–80	Не опр.	Шейхериевый: (<i>Sphagnum, Warnstorffia</i> sp.) – 20; (<i>Scheuchzeria, Carex limosa, Eriophorum</i>) – 80	25	51.8	3.25	286	4.6
T7, 80–100	Не опр.	Шейхериево-сфагновый: (<i>Sphagnum, Warnstorffia</i> sp.) – 55; (<i>Scheuchzeria, Carex limosa</i>) – 45	25	54.9	3.23	282	6.5
T8, 100–115	Не опр.	Вахтово-сфагновый: (<i>Sphagnum, Warnstorffia</i> sp.) – 30; (<i>Menyanthes trifoliata, Equisetum, Scheuchzeria, Carex limosa</i>) – 70	25–30	55.5	3.32	264	5.1
T9, 115–130	Не опр.	Вахтово-травяной: <i>Sphagnum</i> – 25; (<i>Menyanthes trifoliata, Equisetum, Scheuchzeria, Carex limosa</i>) – 75	30–35	51.8	3.45	244	9.2
T10, 130–155	Не опр.	Травяно-сфагновый: (<i>Sphagnum, Warnstorffia</i> sp.) – 65; (<i>Menyanthes trifoliata, Equisetum, Scheuchzeria, Carex limosa</i>) – 35	35–40	49.2	3.58	236	26.1
G, 155–170	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3.33	275	95.2

Примечание. ТОС – общий органический углерод; ОВП – окислительно-восстановительный потенциал.

pubescens L., *Pinus sylvestris* L.) участок с господством эвтрофных травянистых сообществ (*Carex cespitosa* L., *Equisetum fluviatile* L.) и примесью кустарниковой ивы (р. *Salix*). В начале атлантического периода 8060 ± 180 – 7010 ± 90 л. н. (IGAN 5043) (стадия палеосообществ I) зафиксирована самая высокая линейная скорость торфонакопления в период голоцена, достигающая 0.8 мм/год, что свидетельствует об оптимальных климатических условиях, с максимальными температурами климатического лета [2]. На стадии палеосообществ II 7010 ± 90 – 6510 ± 90 л. н. (IGAN 5042) и стадии III 6510 ± 90 – 4920 ± 70 л. н. (IGAN 5040) в растительном покрове возрастает доля менее требовательных к минеральному питанию *Menyanthes trifoliata* L. и *Carex limosa* L. и появляются сфагновые мхи (*Sphagnum squarrosum* L. и *S. riparium* L., *S. obtusum* L., *S. teres* L.). Данные виды сфагновых мхов обычно произрастают на сильнообводненных участках. Отсутствие древесных остатков, а также планомерное уменьшение линейной скорости прироста торфа до 0.2 мм/год свидетельствуют, что в этот период участок болотного массива представлял собой топь и или болотную протоку. Стадия IV и V 4920 ± 70 – 2570 ± 60 л. н. (IGAN 5038) характеризуется значительным увлажнением и преобладанием мезоолиготрофных и олиготрофных сообществ растений *Scheuchzeria palustris*, *Eriophorum* sp., *Carex limosa*, сфагновых мхов (*Sphagnum russowii*, *S. subsecundum*). Увеличение доли остатков *Betula pubescens* в торфе вверх по профилю с глубины 40–50 см свидетельствует о некотором уменьшении увлажненности участка. Падение скорости торфонакопления до 0.07 мм/год отражает значительное похолодание в суббореальном периоде.

Верхний слой торфа 0–30 см (P-1, стадия IV–V, 2080 ± 60 л. н. (IGAN 5046); P-2, 2680 ± 70 л. н. (IGAN 5037)) – это кустарничково-сфагновый верховой торф, вышедший на поверхность в результате морозного пучения. Согласно данным датирования, образование многолетней мерзлоты на исследуемой территории произошло в наиболее холодный субатлантический период (SA-1) ~2080 л. н., что хорошо согласуется с данными литературы [9, 43]. В данный временной отрезок отмечается наименьшая скорость приращения торфа (0.02 мм/год). Стадия палеосообществ V в олиготрофной деструктивной (мерзлотной) почве отсутствует вследствие разрушения верхнего торфяного слоя эрозией.

Методика исследований. Работы по определению ботанического состава и степени разложения торфа выполнены в лаборатории болотных экосистем Института биологии Карельского НЦ РАН. Радиоуглеродное датирование проб торфа осуществляли в лаборатории географии и эволюции почв Института географии РАН при помощи ультранизкофонового жидкосцинтилляционного

альфа/бета спектрометра-радиометра Quantulus 1220 (PerkinElmer, Финляндия). Калибровка выполнена согласно Radiocarbon calibration program (calib. rev. 7.1.0), погрешность метода датировки не превышает 70–80 лет для каждой даты [28, 42, 45].

Работы по определению содержания *n*-алканов в целевых образцах проводили в ЦКП “Хроматография” на базе Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Для экстракции *n*-алканов использовали автоматический экстрактор ASE-350 (Thermo Scientific, США). 1 г растертой пробы торфа экстрагировали смесью хлористый метилен: ацетон (1 : 1) 3 раза последовательно ($t = 100^\circ\text{C}$, $p = 1650$ psi). Для концентрирования полученных экстрактов применяли аппарат Кудерна-Даниша ($t = 70^\circ\text{C}$), во время работы которого растворитель заменяли на гексан. Полученный концентрат пробы ($V = 2$ см³) очищали от полярных органических примесей методом колоночной хроматографии, сорбент – силикагель 60 (Fluka 60741, размер частиц 0.063–0.2 мм). Далее проводили газохроматографический анализ *n*-алканов при помощи хромато-масс-спектрометра “TRACE DSQ” (Thermo Scientific, США), режим полного ионного тока. Для идентификации углеводородов использовали программное обеспечение Xcalibur Data System (ver. 1.4 SR1) и библиотеку масс-спектров NIST05 (ver. 2.0, 220 тыс. соединений), а количественное определение – по характерным для *n*-алканов трем ионам с массами 57, 71 и 85. Внутренний стандарт – додекан C₁₂H₂₆.

Стандартная смесь *n*-алканов, холостая проба и повторная проба были добавлены в каждую партию образцов (максимум 10 шт.) для проверки загрязнения примесями, количественного определения, идентификации пиков, прецизионности и точности метода. В холостой пробе не было обнаружено целевых соединений. При анализе *n*-алканов C₂₁–C₃₁ (с нечетным числом атомов углерода) были оценены метрологические характеристики методики ($n = 5$, $P = 0.95$). При этом рассчитывали относительное стандартное отклонение от среднего значения (аналитическое варьирование) при анализе компонентов для двух разных образцов торфа, которое во всех случаях находилось в интервале от 10 до 20%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение и состав *n*-алканов в экотоне крайнесеверной тайги. В исследованных торфяниках определены *n*-алканы C₁₄–C₃₁ со значительным преобладанием длинноцепочечных гомологов (>C₂₁) с нечетным числом атомов углерода в молекуле по причине их основного происхождения от восков торфообразующих растений. Малое количество углеводородов со средней длиной цепи молекулы C₁₄–C₂₀ показывает

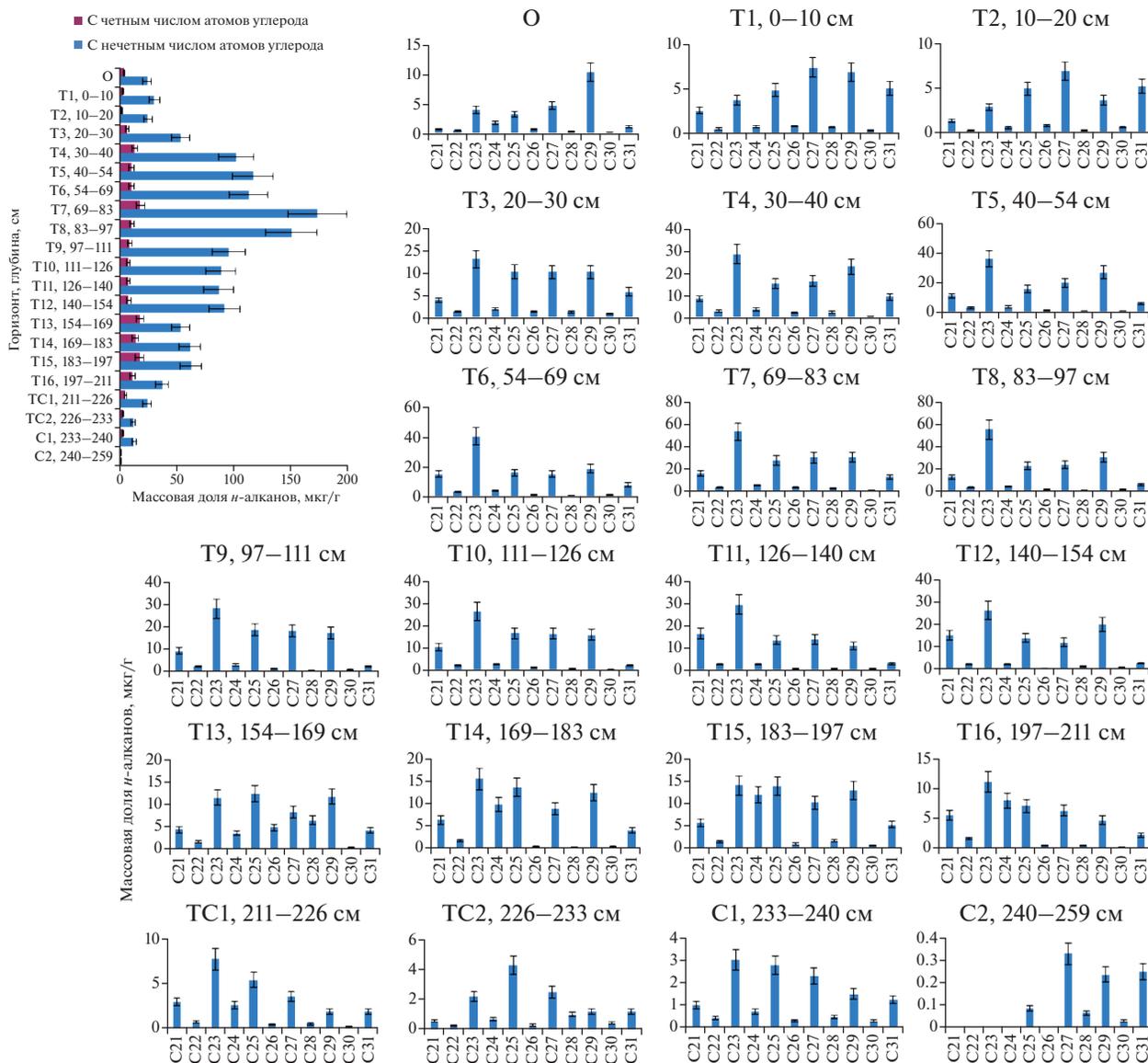


Рис. 2. Распределение *n*-алканов в торфяной олиготрофной (мерзлотной) почве (бугров) (P-1) крайнесеверной тайги.

незначительный привнос *n*-алканов из водорослей и бактерий [32]. Данные соединения далее не обсуждаются в статье вследствие их незначимой доли в общей сумме *n*-алканов. Суммарное содержание насыщенных углеводородов в торфяной олиготрофной (мерзлотной) почве (бугров) – 1.0–191.6 мкг/г (рис. 2), торфяной олиготрофной деструктивной (мерзлотной) почве – 7.7–137.9 мкг/г (рис. 3), торфяной олиготрофной почве (мочажин) – 34.5–154.9 мкг/г (рис. 4).

По профилям разрезов P-1 и P-2 вертикальная дифференциация *n*-алканов имеет схожие закономерности. В торфе, сформированном в начале атлантического периода 8060–7010 л. н., соответствующим горизонтам 134–170 см (P-2) и 183–233 см (P-1), преобладали растительные остатки

травянистых родов (*Carex*, *Equisetium*) с примесью древесных (*Betula pubescens*) и кустарниковых родов (*Salix*, *Ericales*). Качественный состав *n*-алканов P-2 смещен в сторону C₂₇, C₂₉, характерных для высших сосудистых растений, однако в P-1 также высока доля гомологов C₂₃, C₂₅ вследствие более влажных условий его формирования в этот период (присутствие в ботаническом составе *Menyanthes trifoliata* и *Sphagnum riparium*). В данный промежуток времени происходило достаточно интенсивное образование *n*-алканов, учитывая большую степень разложения растительных остатков (35–50% для P-2 и 30–40% для P-1) – в пересчете на органический углерод массовая доля *n*-алканов составляет 66.9–178.9 мкг/г. Однако вследствие высокой зольности торфа данных гори-

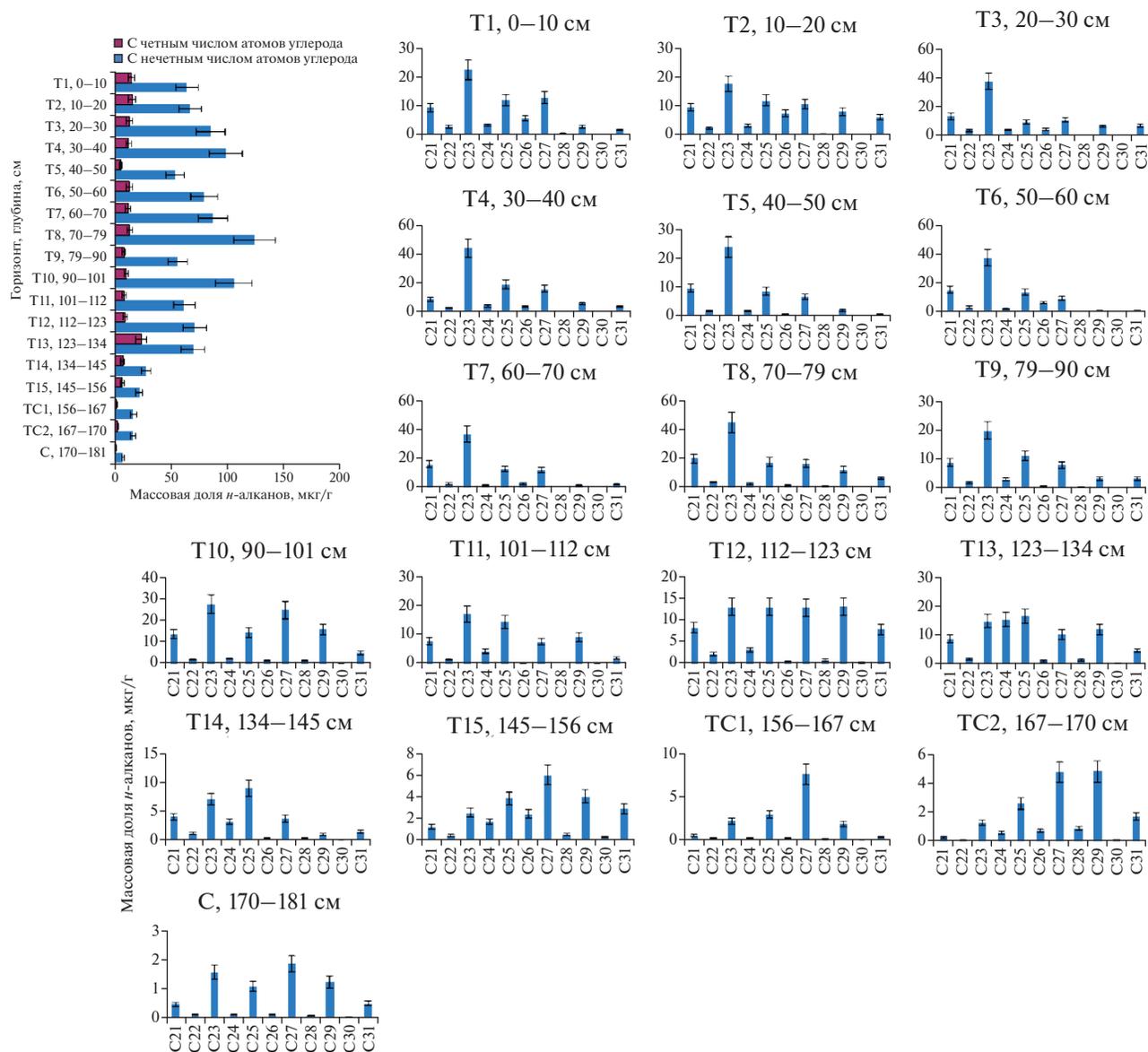


Рис. 3. Распределение *n*-алканов в торфяной олиготрофной деструктивной (мерзлотной) почве (бугров) (P-2) крайне-северной тайги.

зонтов абсолютная массовая доля *n*-алканов в торфе незначительна и резко уменьшается в P-2 от горизонта T14 (35.3 мкг/г) до горизонта C (7.7 мкг/г) и в P-1 от горизонта T15 (80.1 мкг/г) до минерального горизонта C2 (1.0 мкг/г). В вышележащих горизонтах с T13 (P-2) и с T14 (P-1) до поверхности доля золы мала (табл. 1), доля органического углерода также практически постоянна — 51.0–57.4; 50.2–56.9% соответственно. Массовая доля *n*-алканов в горизонтах бугристых торфяников достигает 137.9 (P-2) и 191.6 мкг/г (P-1).

На следующей стадии торфонакопления (101–134 см P-2, 126–197 см P-1) (6510 л. н.) в растительном покрове возрастает доля вахты трехлистной (*Menyanthes trifoliata*), осоки топяной (*Carex*

limosa), пушицы (*Eriophorum* sp.) и мезотрофных сфагновых мхов (*Sphagnum riparium*, *Sphagnum squarrosum*). В средний атлантик (AT-2) отмечается некоторое похолодание климата [2]. Массовая доля *n*-алканов составляет 70.4–80.6 мкг/г (P-2) и 71.2–99.8 мкг/г (P-1), а в качественном составе возрастает доля гомологов C₂₃, C₂₅, аккумулирующихся при разложении моховой растительности.

Стадия торфонакопления (10–101 см P-2, 30–126 см P-1) (6510–2680 (2080) л. н.) характеризуется бедным минеральным питанием и застойным переувлажнением. В растительном покрове повышенная доля шейхцерии (*Scheuchzeria palustris*), осоки топяной (*Carex limosa*) и пушицы (*Eriophorum* sp.), также присутствуют вересковые ку-

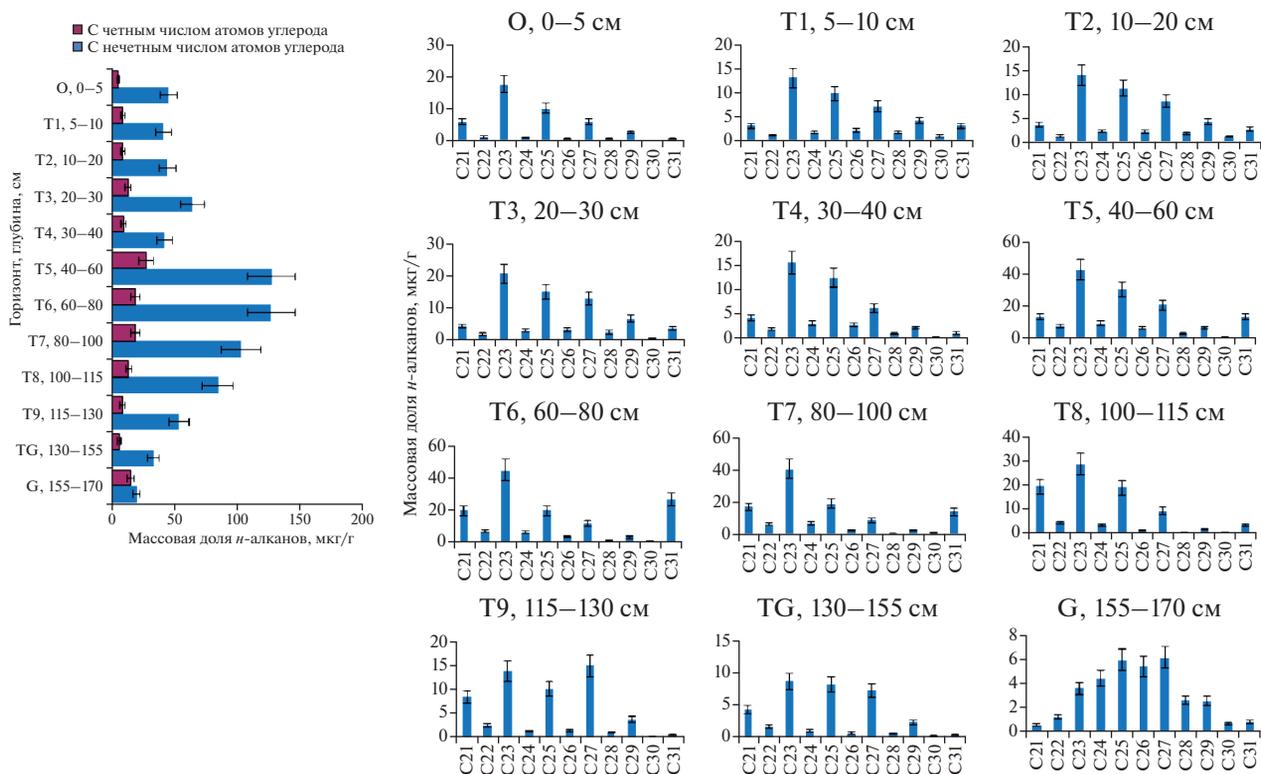


Рис. 4. Распределение *n*-алканов в торфяной олиготрофной почве (мочажин) (P-3) крайнесеверной тайги.

старнички. Массовая доля *n*-алканов в торфе: 59.0–137.9 (P-2) и 96.3–191.6 мкг/г (P-1). В качественном составе преобладают *n*-алканы C₂₃, C₂₅, C₂₁. В P-1 также высока доля гомологов C₂₇, C₂₉, что указывает на значительное накопление насыщенных углеводородов при разложении высших сосудистых растений и, как следствие, формирование его уже в более сухих условиях в этот период времени, чем P-2. Рост массовой доли *n*-алканов в слоях торфа 70–79 и 20–40 см P-2, вероятно, связан с потеплением позднего атлантического периода (AT-3, 5980–5500 л. н.) и среднего суббореала (SB-2, ~4300–3200 л. н.) [1].

Верхний 20-сантиметровый слой торфа P-2 (2680–2570 л. н.) – смесь более старых горизонтов торфов, сложенных травянистыми остатками средней степени разложенности и поднявшихся над поверхностью в результате морозного пучения. Кустарничково-мохово-лишайниковая растительность этого пятна позднее была разрушена вследствие эрозии. В результате присутствия макроостатков *Betula pubescens* и *Ericales* в слоях 0–20 см увеличивается доля гомологов высших растений (C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁), массовая доля *n*-алканов – 79.5–82.8 мкг/г. Близкий как по ботаническому составу и возрасту, так и по качественному составу *n*-алканов торф представлен в торфяной олиготрофной (мерзлотной) почве на глубине 30–40 см.

Верхние 30 см в P-1 представлены преимущественно кустарничково-сфагновым и сфагновым видами торфа (*Sphagnum russowii*, *Pleurozium*, *Polytrichum*, *Ericales*), отлагавшимися с начала субатлантического периода (2080 л. н.). В условиях более сухого и холодного климата в современный период в горизонтах 0–30 см присутствуют значительные количества макроостатков *Betula* sp. и *Ericales*, а также их корни, значительно влияющие на смещение состава *n*-алканов в сторону соединений C₂₇, C₂₉, C₃₁. Степень разложения этих горизонтов низкая (15–25%) из-за высокой доли сфагновых видов (55–60%), поэтому накопление насыщенных углеводородов минимально (27.0–33.3 мкг/г).

В начале субатлантического периода (2080 л. н.) также происходит почти полная остановка биохимических процессов деградации органических соединений в условиях отрицательных температур в горизонтах многолетнемерзлых пород глубже 70 см для P-2 и 40 см для P-1, вследствие чего количественный и качественный состав *n*-алканов фиксируется на определенном уровне в данный временной период. Тем не менее, в случаях временного оттаивания многолетней мерзлоты в периоды потепления субатлантического периода циклы деградации растительных остатков могли кратковременно запускаться вновь.

Торфяная олиготрофная почва (мочажин) (P-3) развивалась с самого начала в условиях значительного избыточного увлажнения, в ботаническом составе нижних горизонтов 130–170 см преобладают мхи (*Sphagnum* и *Warnstorfia* sp.), а также травянистые остатки (*Carex limosa*, *Equisetum*, *Menyanthes trifoliata*). В составе идентифицированы как *n*-алканы C_{23} , C_{25} , характерные для мхов, так и C_{27} , индикаторные для травянистых растительных остатков. Значительно увеличивается доля *n*-алкана C_{21} , накопление которого возможно обусловлено фактором избыточного увлажнения. Суммарное содержание насыщенных углеводородов низкое из-за высокой минерализации и составляет 34.5–39.2 мкг/г.

В следующий временной период (горизонты 100–130 см) увеличивается доля гидрофильных травянистых растений (*Menyanthes trifoliata*, *Equisetum*, *Carex limosa*), в более влажных условиях их произрастания качественный состав *n*-алканов сдвигается в сторону гомологов C_{21} , C_{23} , C_{25} , сумма углеводородов повышается до 61.5–98.1 мкг/г из-за увеличения доли органического углерода (46.6–55.5%) и небольшой зольности торфа (2.2–10.0%). Данные физико-химические параметры почвы P-3 практически неизменны по профилю 0–130 см.

Дальнейшее торфонакопление (40–100 см) характеризуется еще более обильным застойным увлажнением. В растительном покрове резко повышается доля шейхцерии (*Scheuchzeria palustris*), пушицы (*Eriophorum* sp.) и осоки топяной (*Carex limosa*). С глубины 65 см и выше начинается значительное накопление остатков мхов рода *Sphagnum*. Доминируют гомологи *n*-алканов C_{23} , C_{25} , C_{21} , также высока доля C_{27} , что указывает на значительное накопление *n*-алканов при разложении высших сосудистых растений. Следует отметить увеличение гомолога C_{31} , свидетельствующего о более теплом периоде климатического оптимума голоцена. Суммарная аккумуляция *n*-алканов в горизонтах 40–100 см максимальна и составляет 122.2–154.9 мкг/г.

Верхние 40 см в разрезе торфяной олиготрофной почвы (мочажин) представлены сфагновым типом торфа (доля *Sphagnum* – 75–90%), выделяющимися при разложении *n*-алканы C_{23} , C_{25} . Также в ботаническом составе присутствует осока волосистоплодная (*Carex lasiocarpa*), характерная для мочажин и топких берегов водоемов, и видимо генерирующая при разложении гомологи C_{27} , C_{29} , C_{31} , поступающие в том числе из корней живых растений. Степень разложения этих горизонтов еще меньше (10–15%), чем в разрезах P-2 и P-1, так как сфагновые мхи наиболее устойчивы к разложению [6, 11], поэтому накопление *n*-алканов уменьшается до 50.3–77.0 мкг/г.

Соотношения различных групп *n*-алканов для реконструкции климата. Оценка соотношений-био-маркеров P_{aq} , P_{wax} , C_{23}/C_{25} , C_{23}/C_{29} и $C_{23}/(C_{27} + C_{31})$ используется для получения информации о формирующих торфяник растениях в прошлые временные периоды и условиях увлажнения. Эта оценка отражает соотношения *n*-алканов разных растительных остатков друг к другу.

P_{aq} первоначально разработан Ficken et al. [25] для оценки соотношения углеводов в озерной растительности, а также для реконструкции климатических изменений при сопоставлении с количеством остатков водных макрофитов в торфе [34, 54, 55]:

$$P_{aq} = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}}. \quad (1)$$

Расчет P_{aq} основан на том, что спектр *n*-алканов сфагновых видов максимален на C_{23} и C_{25} , в то время как спектр *n*-алканов высших растений обычно максимален на C_{29} и C_{31} , то есть близкие к единице отношения указывают на влажные условия формирования торфяных горизонтов, а меньшие значения – на сухие условия. Однако расчет только P_{aq} может быть ошибочен, так как некоторые виды сфагнума и других мхов могут произрастать и в более сухих условиях и вносить значительный вклад в массовую долю алкана C_{25} [49] и не может использоваться для определения разницы между сфагнумом и водными макрофитами, особенно, когда растительные остатки сильно разложены или отсутствуют [38].

P_{wax} был разработан Zheng et al. [53] для оценки относительного вклада восковых углеводородов из высших растений к общему количеству углеводов:

$$P_{wax} = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}}. \quad (2)$$

Близкие к единице значения этого соотношения отражают большой вклад сосудистых растений и, следовательно, более сухие условия, в то время как меньшие значения, близкие к нулю, указывают на влажные условия.

Bingham et al. [17] использовали соотношение C_{23}/C_{25} , которое показывает разницу между видами *Sphagnum*. Nichols et al. [34, 35] использовали соотношение *n*-алканов C_{23}/C_{29} , которые отражают пропорцию сфагнума и других мхов и сосудистых растений. Некоторые авторы [13, 27, 43] использовали модифицированный маркер $C_{23}/(C_{27} + C_{31})$ для описания палеовлажности торфяников, в том числе на севере России. При этом, как отмечает большинство исследователей, горизонты бугристых торфяников сложены из разных пропорций растительных остатков различных видов мхов и сосудистых растений, накопленных как в сухих,

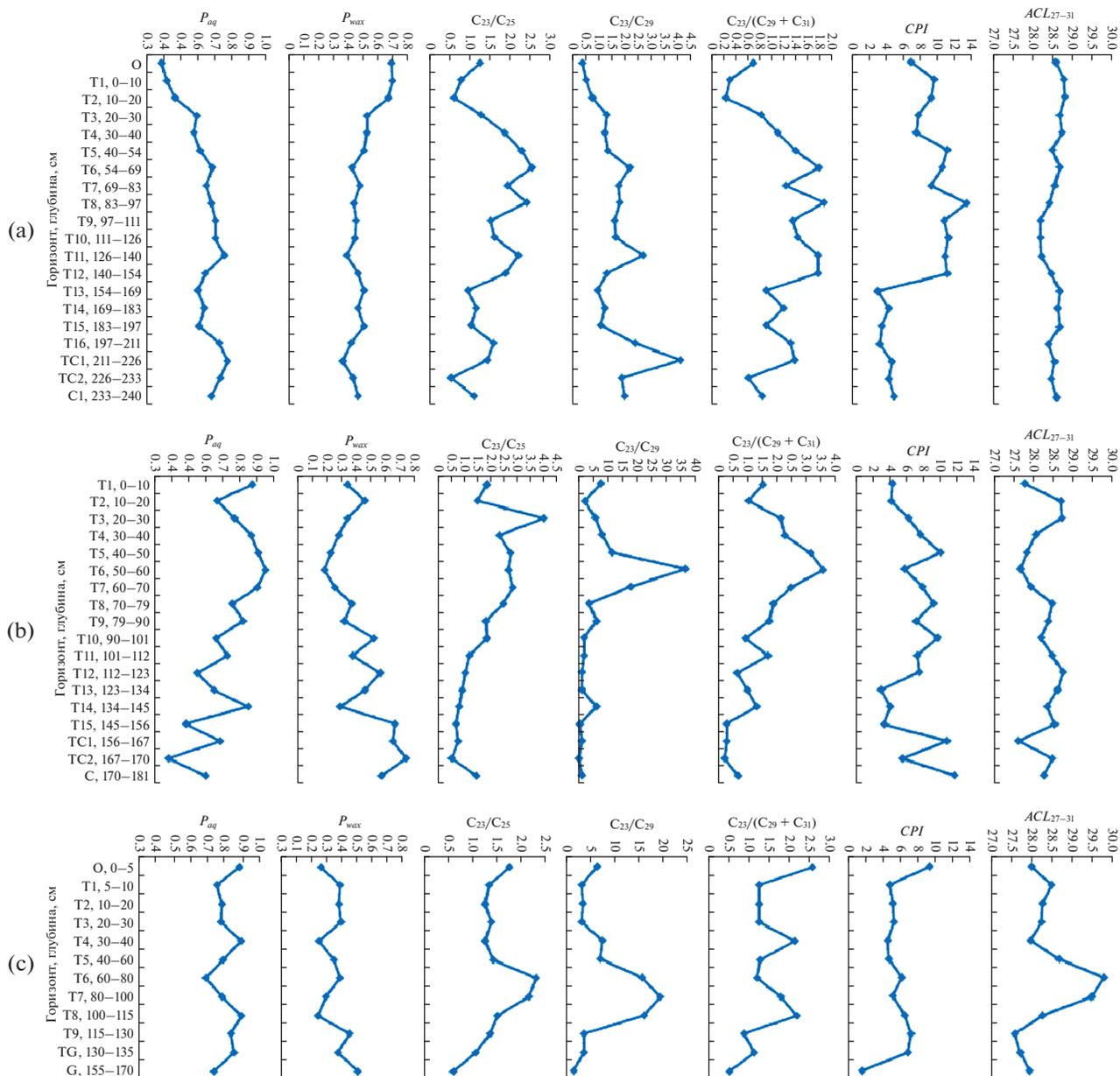


Рис. 5. Значения соотношений P_{aq} , P_{max} , C_{23}/C_{25} , C_{23}/C_{29} и $C_{23}/(C_{27} + C_{31})$, CPI , ACL_{27-31} в почвах торфяников край- несевой тайги: а – торфяная олиготрофная (мерзлотная) почва (бугров) (P-1), б – торфяная олиготрофная де- структивная (мерзлотная) почва (бугров) (P-2), с – торфяная олиготрофная почва (мочажин) (P-3).

так и во влажных условиях прошлых временных периодов. Поэтому каждое соотношение по отдельности не совсем корректно отражает палео- влажность.

Расчет соотношений (рис. 5а, 5б) в торфяни- ках P-2 и P-1 указывают в целом на влажные усло- вия их формирования в начальный период на глу- бинах 126–233 (P-1) и 90–170 см (P-2). При этом среднее на этих глубинах значение соотношений P_{aq} , C_{23}/C_{25} , C_{23}/C_{29} и $C_{23}/(C_{27} + C_{31})$ в разрезе P-1 больше, чем в P-2 (0.68; 1.31; 1.97; 1.19 и 0.62; 0.95;

1.74; 0.79 соответственно), а P_{max} меньше (0.44 и 0.54 соответственно), что указывает на более влажные условия генезиса P-1 ~8000–6800 л. н. В P-2 134–145 см характеризуется повышением увлажнения в этот период и увеличением P_{aq} , C_{23}/C_{25} , C_{23}/C_{29} и $C_{23}/(C_{27} + C_{31})$ и уменьшением P_{max} , а в P-1 140–197 см – небольшим уменьшени- ем влажности и незначительным уменьшением P_{aq} , C_{23}/C_{25} , C_{23}/C_{29} и $C_{23}/(C_{27} + C_{31})$ и увеличени- ем P_{max} . В вышележащем горизонте 126–140 см P-1 и 101–112 см P-2 опять несколько увеличивается

увлажнение – на это также указывает повышение зольности до 7–10%, что характеризует высокий уровень грунтовых вод в этот период.

Стадия торфонакопления (20–90 см Р-2, 30–126 см Р-1) (~6200–3000 л. н.) характеризуется генезисом в более влажных условиях Р-2, а накопление растительных остатков в Р-1 уже в более сухих условиях в этот период времени. Среднее значение соотношений P_{aq} , C_{23}/C_{25} , C_{23}/C_{29} и $C_{23}/(C_{27} + C_{31})$ в Р-1 и Р-2: 0.66; 2.02; 1.66; 1.46 и 0.86; 2.71; 12.70; 2.45 соответственно, а P_{wax} : 0.46 и 0.28 соответственно. В Р-2 диагностируется резкий пик влажности по всем вычисляемым соотношениям, соответствующий глубинам 40–60 см (~4700 л. н.).

В горизонтах 0–30 см Р-1 и 0–20 см Р-2 среднее значение соотношений P_{aq} , C_{23}/C_{25} , C_{23}/C_{29} и

$C_{23}/(C_{27} + C_{31})$ составляет 0.47; 0.96; 0.75; 0.51 и 0.77; 1.66; 4.9; 1.3 соответственно, P_{wax} : 0.65 и 0.40 соответственно, что указывает на более сухой и холодный климат с ~3000 л. н. до настоящего времени.

Формирование торфяной олиготрофной почвы (мочажин) происходило в условиях значительного избыточного увлажнения (P_{aq} по всему профилю составляет 0.69–0.90, среднее – 0.81; P_{wax} – 0.24–0.50, среднее – 0.36). По экстремумам соотношений C_{23}/C_{25} , C_{23}/C_{29} и $C_{23}/(C_{27} + C_{31})$ идентифицируется пиковое значение влажности на глубинах 60–100 см, а также в современный период (0–5 см) (рис. 5с).

Оценка соотношения нечетных *n*-алканов к четным (*CPI* – carbon preference index):

$$CPI = \frac{\sum(C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29}) + \sum(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})}{2 \times \sum(C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30})} \quad (3)$$

Значения *CPI* обычно связывают со степенью биоразложения органических остатков и микробиологической активностью [14], которая также может быть обусловлена климатическими параметрами. В холодном климате слабая микробная активность лишь незначительно изменяет молекулярное распределение *n*-алканов, сохраняя исходное преобладание нечетного числа углерода из растительных остатков и соответственно высокие значения *CPI*, тогда как теплый климат благоприятен для активной дегградации растительных остатков и, следовательно, более низких значений *CPI* [48]. Более того, исследования, связанные с *CPI* современных почв и климатических условий, показывают, что значение *CPI* увеличивается с понижением температуры и осадков и может не зависеть от типов растительности [33]. Существуют данные о влиянии размера частиц торфа на состав *n*-алканов и соответственно значения *CPI*, которые имеют относительно меньшие значения в более мелких, чем в более грубых фракциях. Полученные данные авторы обосновали более сильным гетеротрофным разложением мелкодисперсных фракций [51]. Глинистая фракция торфяных почв играет важную роль в устойчивости органического вещества к биодеградации, особенно в бескислородных средах [19].

Слои торфа 123–170 см Р-2 по данным радиоуглеродного датирования, сформированные в период ~8060–6800 л. н., характеризуются наименьшими значениями индексов *CPI* (2.9–4.8). Торф Р-1 на глубине 154–233 см также имеет минимальные показатели *CPI*. В ранний атлантический период (АТ-1) температуры климатического лета были выше современных на 2–3°C [2]. В этот

период происходит интенсивное образование *n*-алканов при высокой микробиологической активности, что подтверждается высокой степенью разложения торфа ($R = 35–50\%$ для Р-2 и $R = 30–40\%$ для Р-1).

На следующей временной стадии (80–123 см Р-2, 54–154 см Р-1) (~6800–5980 л. н.) *CPI* значительно увеличивается до 7.1–9.7; 9.2–13.5 соответственно. По данным [1] средние температуры лета в средний атлантический период (АТ-2) понизились по сравнению с АТ-1 примерно на 0.5°C, что привело к уменьшению активности аэробных микроорганизмов. В слое 60–80 см Р-2 (5980–4920 л. н.), приходящемся на конец атлантического периода (АТ-3) отмечено некоторое уменьшение индексов *CPI*. На последнюю треть атлантического периода приходится климатический оптимум голоцена II, в который температуры лета были сравнимы с АТ-1. С наступлением суббореала (SB-1) резкое похолодание и уменьшение увлажненности климата привело к смене растительных сообществ. Наблюдается резкое увеличение *CPI* в слое 40–50 см Р-2, датированном периодом между (4920–4640 л. н.). Дальнейший рост *CPI* (20–40 см), вероятно, приходится на средне-суббореальное потепление SB-2.

В надмерзлотных воздухопроницаемых сезонно-талых слоях торфа (0–30 см Р-2 и 0–40 см Р-1) вследствие активности микроорганизмов в современный период (в сезоны положительных температур) протекают непрерывные процессы распада растительных остатков. Увеличивается доля четных *n*-алканов, а *CPI* падает до 4.1–7.6; 6.9–9.6 соответственно. При этом индекс *CPI* в Р-2 значительно меньше, чем Р-1 из-за лучшей про-

греваемости слоев торфа в летний период. Это приводит к минерализации или трансформации нечетных *n*-алканов.

В Р-3 в нижних более разложившихся горизонтах 60–150 см, где во времена атлантического климатического оптимума активность микроорганизмов была высокой, *CPI* составляет 4.9–7.0. Тем не менее, индекс больше, чем в Р-2 и Р-1, вследствие избыточного увлажнения. В горизонтах 5–60 см в ботаническом составе доминирует сфагнум с низкой степенью разложения, но в то же время продуцирование четных гомологов увеличивается, *CPI* – 4.4–5.0. Причина этого – вероятно понижение уровня грунтовых вод в мочажине в некоторые годы, что приводит к большей активности микробиоты. Косвенно на это может указывать повышение зольности до 10.0% в горизонте Т5 (40–60 см). Очес живых растений мало подвержен деградации, продуцирует нечетные алканы из тканей растений, соответственно на глубине 0–5 см высокий *CPI* 9.1.

Оценка соотношения средней длины цепи *n*-алкана (*ACL* – Average Chain Length). *ACL* также широко используется для реконструкции палеоклиматических условий произрастания торфообразующей растительности и представляет собой доминантное значение длины цепи длинноцепочечных *n*-алканов ($>C_{27}$).

$$ACL_{27-31} = \frac{\sum (27 \times C_{27} + 29 \times C_{29} + 31 \times C_{31})}{\sum (C_{27} + C_{29} + C_{31})}. \quad (4)$$

Данный параметр показывает, что в более теплом климате сосудистые растения производят более длинноцепочечные липиды воска, чем в более прохладном климате, во избежание потерь влаги при испарении [26]. Многие авторы применяли это соотношение для реконструкции температурных условий [29, 39, 50], хотя существуют противоположные мнения об отсутствии корреляции между температурой и *ACL* высших растений [22], что указывает на осторожность при интерпретации изменений *ACL* в торфе.

Некоторое относительное увеличение данного параметра отмечено на глубинах 20–83 и 154–211 см Р-1, а также 10–30 и 100–156 Р-2, что может свидетельствовать об относительном потеплении климата в периоды аккумуляции органического вещества в этих слоях. В Р-3 четко идентифицируется пик теплого климата на глубинах 60–100 см (среднее значение *ACL* = 29.6). Ранее на схожих глубинах в этих же разрезах [4] было диагностировано значительное увеличение содержания 5,6-ядерных полициклических ароматических углеводородов, аккумулирующихся предположительно при трансформации травянисто-древесной растительности во времена атлантических

климатических оптимумов голоцена. В бугристых торфяниках Р-1 и Р-2 в слоях 80–154 и 30–100 см соответственно – диагностированы понижения *ACL*, то есть более прохладные климатические условия ~6200–4640 л. н., а также с ~2700 л. н. (глубины менее 10 см) до настоящего времени.

ВЫВОДЫ

Гомологический ряд *n*-алканов в бугристых торфяниках зоны крайнесеверной тайги представлен углеводородами C_{14} – C_{31} с преобладанием структур с нечетным числом атомов углерода C_{21} , C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} , C_{31} . Содержание насыщенных углеводородов по всем исследованным профилям почв связано как с разным ботаническим составом растительных остатков торфяников, так и разными климатическими условиями их формирования (температура, влажность). Гомологи C_{21} , C_{23} , C_{25} ассоциируются, как правило, с гидрофильной растительностью (*Sphagnum*, *Menyanthes trifoliata*, *Carex limosa*, *Scheuchzeria*), а гомологи C_{27} , C_{29} , C_{31} – с высшей древесно-травянистой растительностью, произрастающей в более сухих условиях (*Carex*, *Betula*, *Ericales*, *Equisetum*). Суммарное содержание *n*-алканов максимально в период климатического оптимума голоцена и составляет 104–191 мкг/г для исследованных торфяников крайнесеверной тайги. С начала субатлантического периода (~2000 л. н.) количественный и качественный состав *n*-алканов в горизонтах многолетней мерзлоты торфяников фиксируется на определенном уровне вследствие почти полной остановки равновесных процессов накопления и трансформации органических веществ в условиях отрицательных температур. Исследование состава *n*-алканов и их соотношений позволяет диагностировать специфику изменений растительных ассоциаций в слоях торфа с течением времени, и с использованием других физико-химических показателей может применяться для комплексной реконструкции генезиса торфяника.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме “Криогенез как фактор формирования и эволюции почв арктических и бореальных экосистем европейского Северо-Востока в условиях современных антропогенных воздействий, глобальных и региональных климатических трендов” (№ ЕГИСУ 1021051101421-1-1.6.19).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева Л.Н., Голубева Ю.В. Эволюция природной среды и климата Арктики в квартере // Вестник Института геологии. 2008. № 4. С. 2–6.
2. Андреева Л.Н., Марченко-Ваганова Т.И., Буравская М.Н., Голубева Ю.В. Природная среда неоплейстоцена и голоцена на европейском северо-востоке России. М.: ГЕОС, 2015. 224 с.
3. Атлас Республики Коми по климату и гидрологии. М.: Дрофа, 1997. 116 с.
4. Габов Д.Н., Яковлева Е.В., Василевич Р.С., Кузнецов О.Л., Безносиков В.А. Полициклические ароматические углеводороды в мерзлотных бугристых торфяниках криолитозоны // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1049–1062.
<https://doi.org/10.1134/S0032180X1909003X>
5. Геокриологическая карта СССР, масштаб 1 : 2.5 млн / Под ред. Е.Д. Ершова, К.А. Кондратьевой. М.: Министерство геологии СССР и МГУ, 1998.
6. Головацкая Е.А., Никонова Л.Г. Разложение растительных остатков в торфяных почвах олиготрофных болот // Вестник Томск. гос. ун-та. Биология. 2013. № 3(23). С. 137–151.
<https://doi.org/10.17223/19988591/23/13>
7. Грибова С.А., Исаченко Т.И., Лавренко Е.М. Растительность Европейской части СССР. Л.: Наука, 1980. 425 с.
8. Карта четвертичных отложений. Сер. Северо-Уральская. Q-41-V. Масштаб 1 : 200000. Министерство геологии и охраны недр СССР. 1959.
9. Пастухов А.В., Каверин Д.А., Гончарова Н.Н. Реликтовые бугристые мерзлотные торфяники на южном пределе Восточно-Европейской криолитозоны // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 1. С. 77–84.
10. Шамрикова Е.В., Каверин Д.А., Пастухов А.В., Лантева Е.М., Кубик О.С., Пунегов В.В. Водорастворимые органические кислоты торфяных мерзлотных почв юго-востока Большеземельской тундры // Почвоведение. 2015. № 3. С. 288–295.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X15030107>
11. Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Паников А.Н. Аккумуляция полиаренов в растениях бугристых торфяников побережья Баренцева моря // Почвоведение. 2020. № 11. С. 1316–1327.
<https://doi.org/10.31857/S0032180X20110131>
12. Aebig C.H.F., Curtin L., Hageman K.J., Moy C.M., Beltran C. Quantification of low molecular weight *n*-alkanes in lake sediment cores for paleoclimate studies // Organic Geochemistry. 2017. V. 107. P. 46–53.
13. Andersson R.A., Kuhry P., Meyers P., Zebuhr Y., Crill P., Morth M. Impacts of paleohydrological changes on *n*-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic // Organic Geochemistry. 2011. V. 42. P. 1065–1075.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.06.020>
14. Andersson R.A., Meyers P.A. Effect of climate change on delivery and degradation of lipid biomarkers in a Holocene peat sequence in the Eastern European Russian Arctic // Organic Geochemistry. 2012. V. 53. P. 63–72.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.05.002>
15. Baas M., Pancost R., van Geel B., Sinnighe Damste J.S. A comparative study of lipids in Sphagnum species // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. P. 535–541.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00037-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00037-1)
16. Baker A., Routh J., Roychoudhury A.N. Biomarker records of palaeoenvironmental variations in subtropical Southern Africa since the late Pleistocene: Evidences from a coastal peatland // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2016. V. 451. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.03.011>
17. Bingham E.M., Mc Clymont E.L., Valiranta M., Mauquoy D., Roberts Z., Chambers F.M., Pancost R.D., Evershed R.P. Conservative composition of *n*-alkane biomarkers in Sphagnum species: implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs // Organic Geochemistry. 2010. V. 41. P. 214–220.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.06.010>
18. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1961. V. 22. Iss. 1. P. 2–15.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2)
19. Chen S., Hong H., Huang X., Fang Q., Yin K., Wang C., Zhang Y., Cheng L., Algeo T.J. The role of organo-clay associations in limiting organic matter decay: Insights from the Dajiuhe peat soil, central China // Geoderma. 2018. V. 320. P. 149–160.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.01.013>
20. Cranwell P.A. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment // Organic Geochemistry. 1981. V. 3. Iss. 3. P. 79–89.
[https://doi.org/10.1016/0146-6380\(81\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(81)90002-4)
21. Diefendorf A.F., Freeman K.H., Wing S.L., Graham H.V. Production of *n*-alkyl lipids in living plants and implications for the geologic past // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. V. 75. P. 7472–7485.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.028>
22. Diefendorf A.F., Freimuth E.J. Extracting the most from terrestrial plant-derived *n*-alkyl lipids and their carbon isotopes from the sedimentary record: A review // Organic Geochemistry. 2017. V. 103. P. 1–21.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.10.016>
23. Eglinton G., Hamilton R.J. Leaf Epicuticular Waxes: The waxy outer surfaces of most plants display a wide diversity of fine structure and chemical constituents // Science. 1967. V. 156. Iss. 3780. P. 1322–1335.
<https://doi.org/10.1126/science.156.3780.1322>
24. Ficken K., Barber K., Eglinton G. Lipid biomarker, $\delta^{13}\text{C}$ and plantmacrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia // Organic Geochemistry. 1998. V. 28. P. 217–237.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00126-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00126-5)
25. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. P. 745–749.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4)
26. Gagosian R.B., Peltzer E.T. The importance of atmospheric input of terrestrial organic material to deep sea sediments // Organic Geochemistry. 1986. V. 10. Iss. 4–6. P. 661–669.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(86\)80002-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80002-X)

27. *He D., Huang H., Arismendi G.G.* *n*-Alkane distribution in ombrotrophic peatlands from the northeastern Alberta, Canada, and its paleoclimatic implications // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2019. V. 528. P. 247–257. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.05.018>
28. *Hua Q., Barbetti M., Rakowski A.Z.* Atmospheric radiocarbon for the period 1950–2010 // *Radiocarbon*. 2013. V. 55. Iss. 4. P. 2059–2072. https://doi.org/10.2458/azu_js_rc.v55i2.16177
29. *Huang X., Meyers P.A., Xue J., Zhang Y., Wang X.* Paleoclimate significance of *n*-alkane molecular distributions and $\delta^2\text{H}$ values in surface peats across the monsoon region of China // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2016. V. 461. P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.08.011>
30. *Klaas B.J., Nierop G.J., Hageman J.A., Cleef A.M., Verstraten J.M.* The straight-chain lipid biomarker composition of plant species responsible for the dominant biomass production along two altitudinal transects in the Ecuadorian Andes // *Organic Geochemistry*. 2006. V. 37. Iss. 11. P. 1514–1536. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.06.018>
31. *Kolattukudy P.E.* Lipid Polymers and Associated Phenols, Their Chemistry, Biosynthesis, and Role in Pathogenesis // *The Structure, Biosynthesis, and Degradation of Wood. Recent Advances in Phytochemistry*. 1977. V. 11. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8873-3_6
32. *Li G., Li L., Tarozo R., Longo W.M., Wang K.J., Dong H., Huang Y.* Microbial production of long-chain *n*-alkanes: Implication for interpreting sedimentary leaf wax signals // *Organic Geochemistry*. 2018. V. 115. P. 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.10.005>
33. *Luo P., Peng P., Lu H., Zheng Z., Wang X.* Latitudinal variations of CPI values of long-chain *n*-alkanes in surface soils: Evidence for CPI as a proxy of aridity // *Science China Earth Sciences*. 2012. V. 55. Iss. 7. P. 1134–1146. <https://doi.org/10.1007/s11430-012-4401-8>
34. *Nichols J.E., Booth R.K., Jackson S.T., Pendall E.G., Huang Y.* Paleohydrologic reconstruction based on *n*-alkane distributions in ombrotrophic peat // *Organic Geochemistry*. 2006. V. 37. P. 1505–1513. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.06.020>
35. *Nichols J.E., Walcott M., Bradley R., Pilcher J., Huang Y.* Quantitative assessment of precipitation seasonality and summer surface wetness using ombrotrophic sediments from an Arctic Norwegian peatland // *Quaternary Research*. 2009. V. 72. P. 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2009.07.007>
36. *Njagi D.M., Routh J., Olago D., Gayantha K.* A multi-proxy reconstruction of the late Holocene climate evolution in the Kapsabet Swamp, Kenya (East Africa) // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2021. V. 574. P. 110475. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110475>
37. *Nott C.J., Xie S., Avsejs L.A., Maddy D., Chambers F.M., Evershed R.P.* *n*-alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation // *Organic Geochemistry*. 2000. V. 31. P. 231–235. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00153-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00153-9)
38. *Ortiz J.E., Gallego J.L., Torres T., Díaz-Bautista A., Sierra C.* Palaeoenvironmental reconstruction of Northern Spain during the last 8000 cal yr BP based on the biomarker content of the Roñanzas peat bog (Asturias) // *Organic Geochemistry*. 2010. V. 41. P. 454–466. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.02.003>
39. *Ortiz J.E., Torres T., Delgado A., Julia R., Lucini M., Llamas F.J., Reyes E., Soler V., Valle M.* The palaeoenvironmental and palaeohydrological evolution of Padul Peat Bog (Granada, Spain) over one million years, from elemental, isotopic and molecular organic geochemical proxies // *Organic Geochemistry*. 2004. V. 35. P. 1243–1260. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.05.013>
40. *Pancost R.D., Baas M., van Geel B., Sinninghe Damste J.S.* Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog // *Organic Geochemistry*. 2002. V. 33. Iss. 7. P. 675–690. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00048-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00048-7)
41. *Rao Z., Wu Y., Zhu Z., Jia G., Henderson A.* Is the maximum carbon number of long-chain *n*-alkanes an indicator of grassland or forest? Evidence from surface soils and modern plants // *Chinese Sci. Bull.* 2011. V. 56. Iss. 16. P. 1714–1720. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4418-y>
42. *Reimer P.J., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Blackwell P.G., Bronk R.C., Buck C.E., Cheng H., Edwards R.L., Friedrich M., et al.* IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP // *Radiocarbon*. 2013. V. 55. Iss. 4. P. 1869–1887. https://doi.org/10.2458/azu_js_rc.55.16947
43. *Routh J., Hugelius G., Kuhry P., Filley T., Tillman P.K., Becher M., Crill P.* Multi-proxy study of soil organic matter dynamics in permafrost peat deposits reveal vulnerability to climate change in the European Russian Arctic // *Chemical Geology*. 2014. V. 368. P. 104–117. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.022>
44. *Schellekens J., Buurman P.* *n*-alkane distributions as palaeoclimatic proxies in ombrotrophic peat: The role of decomposition and dominant vegetation // *Geoderma*. 2011. V. 164. P. 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.05.012>
45. *Shishlina N., Sevastyanov V., Zazovskaya E., van der Plicht J.* Reservoir effect of archaeological samples from steppe bronze age cultures in southern Russia // *Radiocarbon*. 2014. V. 56. P. 767–778. <https://doi.org/10.2458/56.16942>
46. *Skreczko S., Szymczyk A., Nadłonek W.* Impacts of vegetation and palaeohydrological changes on the *n*-alkane composition of a Holocene peat sequence from the Upper Vistula Valley (southern Poland) // *J. Soils and Sediments*. 2021. V. 21. P. 2709–2718. <https://doi.org/10.1007/s11368-021-02981-4>
47. *Strauss J., Schirrmeister L., Mangelsdorf K., Eichhorn L., Wetterich S., Herzschuh U.* Organic-matter quality of deep permafrost carbon – a study from Arctic Siberia // *Biogeosciences*. 2015. V. 12. P. 2227–2245. <https://doi.org/10.5194/bg-12-2227-2015>
48. *Vogts A., Moossen H., Rommerskirchen F., Rullkötter J.* Distribution patterns and stable carbon isotopic composition of alkanes and alkan-1-ols from plant waxes of

- African rain forest and savanna C3 species // *Organic Geochemistry*. 2009. V. 40. Iss. 10. P. 1037–1054. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.07.011>
49. Vonk J.E., Gustafsson Ö. Calibrating *n*-alkane Sphagnum proxies in sub-Arctic Scandinavia // *Organic Geochemistry*. 2009. V. 40. Iss. 11. P. 1085–1090. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.07.002>
50. Wang J., Axia E., Xu Y., Wang G., Zhou L., Jia Y., Chen Z., Li J. Temperature effect on abundance and distribution of leaf wax *n*-alkanes across a temperature gradient along the 400 mm isohyet in China // *Organic Geochemistry*. 2018. V. 120. P. 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.03.009>
51. Wang X., Huang X., Sachse D., Hu Y., Xue J., Meyers P.A. Comparisons of lipid molecular and carbon isotopic compositions in two particle-size fractions from surface peat and their implications for lipid preservation // *Environ. Earth Sci*. 2016. V. 75. P. 1142. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5960-3>
52. Zech M., Krause T., Meszner S., Faust D. Incorrect when uncorrected: Reconstructing vegetation history using *n*-alkane biomarkers in loess-paleosol sequences – A case study from the Saxonian loess region, Germany // *Quaternary International*. 2013. V. 296. P. 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.01.023>
53. Zheng Y., Zhou W., Meyers P.A., Xie S. Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China // *Organic Geochemistry*. 2007. V. 38. № 11. P. 1927–1940. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.06.012>
54. Zhou W., Xie S., Meyers P.A., Zheng Y. Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence // *Organic Geochemistry*. 2005. V. 38. P. 1272–1284. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.04.005>
55. Zhou W., Zheng Y., Meyers P.A., Jull A.J.T., Xie S. Post-glacial climate-change record in biomarker lipid compositions of the Hani peat sequence, northeastern China // *Earth Planet. Sci. Lett*. 2010. V. 294. P. 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.02.035>
56. Zibulski R., Wesener F., Wilkes H., Plessen B., Pestryakova L.A., Herzschuh U. C=N ratio, stable isotope (¹³C, ¹⁵N), and *n*-alkane patterns of brown mosses along hydrological gradients of low-centred polygons of the Siberian Arctic // *Biogeosciences*. 2017. V. 14. P. 1617–1630. <https://doi.org/10.5194/bg-14-1617-2017>

***n*-Alkanes Distribution in Peat Mounds of the High North Taiga of the European North-East of Russia and Their Significance at Paleoclimatic Reconstruction**

D. N. Gabov¹,*, E. V. Yakovleva¹, R. S. Vasilevich¹, and I. V. Gruzdev¹

¹ *Institute of Biology of Komi Science Center Ural Branch of Russian Academy of Science, Syktyvkar, 167982 Russia*

**e-mail: gabov@ib.komisc.ru*

n-Alkanes C₁₄H₄₄–C₃₁H₆₄ were determined in the studied peatlands, the content of which in all studied soil profiles is associated both with the different botanical composition of the plant residues of peatlands, and with different climatic conditions of their formation (temperature, humidity). The total content of *n*-alkanes is maximum during the Holocene climatic optimum and is 104–191 μg/g for the studied peatlands of the far northern taiga. This work further indicate that *n*-alkanes composition (homologues with an odd number of carbon atoms C₂₁H₄₄, C₂₃H₄₈, C₂₅H₅₂, C₂₇H₅₆, C₂₉H₆₀, C₃₁H₆₄) and *n*-alkanes biomarker proxies that have been useful to confirm the shifts in plant macrofossils in peat layers and reconstruct climatic conditions of the peat soils genesis. Coupled *n*-alkanes, radiocarbon and paleobotanical analysis can be used to indicate the initial vegetation at the Holocene phases of peat formation and to more accurately reconstruct the genesis of the peat mounds.

Keywords: permafrost, paleovegetation, paleoclimate, peat, Holocene, biomarkers

**ФАКТОРЫ И ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ
И ГУМИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ**

УДК 631.41

**ИЗМЕНЕНИЕ ЗАПАСОВ УГЛЕРОДА, МИКРОБНОЙ
И ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ АГРОДЕРНОВО-ПОДЗОЛОВ
ЮЖНОЙ ТАЙГИ В ХОДЕ ПОСТАГРОГЕННОЙ ЭВОЛЮЦИИ****© 2022 г. И. Н. Курганова^{а, *}, В. М. Телеснина^б, В. О. Лопес де Гереню^а,
В. И. Личко^а, Л. А. Овсепян^{а, с}**^а*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
ул. Институтская, 2, Пушкино, Московская обл., 142290 Россия*^б*МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1-12, Москва, 119991 Россия*^с*Тюменский государственный университет, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия***e-mail: ikurg@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Органическое вещество (ОВ) почвы в значительной степени контролирует экосистемные функции почвы и является источником энергии и питательным субстратом для почвенного микробного сообщества. На примере хроноряда агродерново-подзолов (Retic Albic Podzol, южно-таежная зона, Костромская область), выведенных из сельскохозяйственного использования 11, 16 и 40 лет назад, проанализирована постагрогенная динамика содержания органического углерода ($C_{орг}$), общего азота ($N_{общ}$) и их отношения C/N, значений pH, показателей микробиологической и ферментативной активности почв. Для почв хроноряда были также оценены стратификационные отношения (СтО) (0–5 : 5–10; 0–10 : 10–20 и 0–10 : 20–30) для содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$. Показано, что в ходе постагрогенной сукцессии в слое 0–5 см наблюдается достоверное увеличение содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$, а также усиление стратификации их распределения в пределах старопашотной толщи, особенно после образования сомкнутого древостоя на бывших пахотных почвах. Постагрогенная сукцессия также способствует росту скорости базального дыхания и содержания микробной биомассы, максимальные значения которых в пределах рассматриваемого хроноряда были характерны для почвы 40-летнего мелколиственного леса. По мере естественного лесовосстановления на бывших пахотных почвах выявлено достоверное усиление фосфатазной активности в пределах всего старопашотного горизонта. Пики активности оксиредуктаз соответствуют стадиям сукцессии с максимальным поступлением легкоразлагаемого растительного опада. За 40 лет постагрогенной сукцессии наблюдается статистически значимое увеличение всех анализируемых показателей (за исключением значений pH) в слое 0–5 см, который более других обогащен органическим веществом.

Ключевые слова: органическое вещество, базальное дыхание, микробная биомасса, фосфатаза, оксидоредуктазы, стратификационное отношение, постагрогенные почвы, естественное лесовосстановление, Retic Albic Podzol

DOI: 10.31857/S0032180X22070073**ВВЕДЕНИЕ**

Органическое вещество (ОВ) почвы является ее жизненно важной составляющей, которая в значительной степени контролирует ее экосистемные функции и является источником энергии и питательным субстратом для почвенного микробного сообщества [18, 33, 35]. Количество и качественный состав почвенного ОВ определяются природо-климатической зоной, в пределах которой эти характеристики будут зависеть от типа ценоза, вида землепользования и сельскохозяйственной нагрузки [64, 67, 79]. На запасы почвенного ОВ

существенно влияет и смена типа землепользования [39, 59, 60]. Так, например, при вовлечении целинных почв в сельскохозяйственное использование, происходят неминуемые потери почвенного ОВ вследствие процессов минерализации и почвенной эрозии [38, 65, 74, 75]. Обратный процесс — прекращение использования почв в сельском хозяйстве, прежде всего, под пашню, ведет к восстановлению естественной растительности и накоплению ОВ в бывшем пахотном слое почв [44, 47, 50, 51, 55, 58].

В зоне южной тайги в ходе постагрогенной сукцессии на бывших сельскохозяйственных угодьях

происходят процессы естественного лесовосстановления [43, 45, 46, 53], а по мере роста древостоя изменяется соотношение основных пулов почвенного ОВ [48, 62, 71, 72]. За счет формирования лесной подстилки на стадии образования сомкнутого древостоя в почвах образуется существенный пул слаборазложившегося ОВ [17, 44, 62], который составляет значительную часть общего пула почвенного углерода [43, 45, 76]. Кроме того, в ходе лесовосстановительной сукцессии возрастает сложность строения подстилки, увеличивается степень пространственного варьирования морфологических показателей органогенного горизонта [72, 73], и кардинальные изменения претерпевает биохимический состав растительного опада [56]. В целом при постагрогенном лесовосстановлении происходит изменение баланса между процессами минерализации и гумификации ОВ почв [9]. В легких почвах перераспределение ОВ в профиле особенно выражено и проявляется в уменьшении содержания и запасов органического углерода в минеральной части профиля за счет их увеличения в подстилке [43].

Изменение содержания и запасов ОВ в почвах залежей в ходе естественного лесовосстановления в подзоне южной тайги достаточно хорошо изучено [10, 11, 45, 55, 61]. Показано, что в зависимости от степени окультуренности бывших пахотных почв, содержание углерода в них может возрастать [17, 51, 55], уменьшаться [12, 16, 58] или оставаться на прежнем уровне [42, 62]. Прекращение сельскохозяйственного использования почв в лесной зоне ведет к усилению их дыхательной активности и увеличению пула микробного углерода [40, 54, 55, 57, 69, 78].

Несмотря на то, что микробная активность и ферментный пул почвы играют важную роль в круговороте почвенного ОВ, изучению ферментного статуса почв в ходе их постагрогенной эволюции до настоящего времени уделялось достаточно мало внимания. Хотя известно, что изменение микробной и ферментативной активности обнаруживается задолго до изменения других показателей качества почвы [81]. Внеклеточные почвенные ферменты отвечают за процессы окисления и гидролиза полимерных и олигомерных органических соединений, осуществляя баланс между разложением поступающих в почву растительных остатков и образованием устойчивых гумусовых соединений [31, 79]. Считается, что гидролитические ферменты запускают начальные стадии деструкции свежих растительных остатков и являются ответственными за расщепление гидролизуемых соединений — углеводов (целлюлозы, хитина) и белков [20, 31, 37, 77]. Внеклеточные гидролитические ферменты катализируют большинство биохимических реакций в почве [70], расщепляя высокомолекулярные соединения на мономеры, которые могут напрямую использоваться микро-

организмами [34]. Ферменты группы оксидоредуктаз (фенолоксидазы и пероксидазы) участвуют в процессах минерализации фенольных соединений, включая окисление сложных ароматических структур лигнина и гумусовых кислот [23, 36, 41, 80]. При окислении и спонтанной конденсации фенольных субстратов различной молекулярной массы параллельно могут происходить и реакции синтеза специфических гумусовых кислот [30, 80]. Таким образом, активность внеклеточных ферментов определяет как скорость образования растворимых органических соединений, доступных почвенным микроорганизмам, так и интенсивность процессов трансформации ОВ почв.

Активность разных групп ферментов является важной характеристикой функционирования почвенного микробного сообщества [6, 14, 28]. Из-за быстрой реакции ферментного пула на многие изменения окружающей среды и землепользования [32, 78], активность ферментов широко используется в качестве индикатора микробной активности и плодородия почвы [27, 29]. Немногочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что в дерново-подзолах Костромской области за 40 лет постагрогенного развития происходило восстановление инвертазной активности почти до фонового уровня, тогда как уровень целлюлазной активности за этот период не восстановился [72]. Активность каталазы в почвах хроноряды возростала в течение всей сукцессии, что, возможно, было связано с уменьшением плотности сложения почв и улучшением их воздушного режима. При исследовании постагрогенных серых лесных почв [14] выявлена низкая активность ферментов гидролитической группы для молодых залежей, в то время как на залежах старше 30 лет активность гидролаз сравнима с таковой в почве вторичного леса. Активность ферментов группы оксидаз была наиболее высокой в почвах “крайних” временных стадий сукцессии — на пашне и во вторичном лесном ценозе. Причины подобной динамики и многие аспекты взаимосвязи ферментативной активности с другими почвенными свойствами в настоящее время остаются открытыми. Исследование структурных изменений в составе ферментного пула позволит понять особенности процессов трансформации почвенного ОВ в ходе самовосстановления почв после прекращения их сельскохозяйственного использования.

Задачи настоящей работы включали: 1 — изучение постагрогенной динамики содержания $C_{орг}$, $N_{общ}$, отношения C/N , значений pH, показателей микробиологической и ферментативной активности в дерново-подзолах Костромской области, 2 — оценку стратификационных отношений для содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в пределах старопашотного горизонта и 3 — определение взаимосвязей микробного и ферментного пула почв с

Таблица 1. Местоположение, общая характеристика растительности и почв в залежном хроноряду в Костромской области

Стадия зарастания, координаты	Растительность	Почва [7], формула профиля
1. Пашня N 58°10'55.0" E 44°28'27.8"	Посевы овса	Агродерново-подзол литобарьерный среднепахотный супесчаный на ледниковых отложениях: P(0–30)–Ehi(30–46)–Ef(46–66)–BF(66–72)–BC(72–100)
2. Залежь, 11 лет N 58°10'52.7" E 44°28'23.1"	Луг с преобладанием овсяницы красной (<i>Festuca rubra</i> L.), ежи сборной (<i>Dactylis glomerata</i> L.) и ястребинки зонтичной (<i>Hieracium umbellatum</i> L.). Единичные низкорослые деревья ивы козьей (<i>Salix caprea</i> L.)	Агродерново-подзол реградируемый литобарьерный среднепахотный супесчаный на ледниковых отложениях: AYpa(0–30)–Ehi(30–43)–Ef(43–67)–BF(67–105)
3. Залежь, 16 лет N 58°10'52.8" E 44°28'21.0"	Почти сомкнутый древостой из ивы козьей, в травостое преобладает овсяница красная, ситник нитевидный (<i>Juncus filiformis</i> L.) и грушанка круглолистная (<i>Pyrola rotundifolia</i> L.)	Агродерново-подзол реградируемый литобарьерный глееватый среднепахотный супесчаный на ледниковых отложениях: AYpa(0–30)–Ehi(30–42)–Efg(42–55)–BFg(55–92)
4. Лес вторичный, 40 лет N 58°10'54.0" E 44°28'21.6"	Лес осиново-березовый с преобладанием звездчатки жестколистной (<i>Stellaria holostea</i> L.) и черники (<i>Vaccinium myrtillus</i> L.) в напочвенном покрове	Дерново-подзол постагрогенный литобарьерный супесчаный на ледниковых отложениях: O(0–2)–AYpa(2–25)–Ehi(25–43)–Ef(43–64)–BF(64–110)
5. Лес старовозрастный смешанный, 100 лет N 58°10'56.1" E 44°28'29.0"	Лес елово-березовый с преобладанием черники в напочвенном покрове	Подзол грубогумусированный литобарьерный супесчаный на ледниковых отложениях: O(0–4)–AH(4–6)–Ehi(6–22)–E(22–48)–Ef(48–60)–BF(60–97)

другими почвенными характеристиками. Мы предполагаем, что восстановление естественной растительности на бывших пахотных почвах, которое влечет за собой изменение объема, доступности и биохимического разнообразия растительного опада, будет приводить к увеличению запасов ОБ в почвах и сопряженному росту микробного и ферментного пулов. Скорость постагрогенных изменений анализируемых показателей в пределах старопахотного горизонта будет различной.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Природные условия территории исследования. Исследование проводили в Мантуровском районе Костромской области в хроноряду залежей разного возраста (табл. 1). Климат региона умеренно-континентальный, за последние 20 лет среднегодовая температура воздуха составила 3.6°C, среднегодовое количество осадков – 644 мм [1]. Территория относится к северо-восточной подобласти атлантико-континентальной лесной области [4]. Условия почвообразования в районе исследований характерны для южной тайги, где естественные растительные сообщества представлены еловыми травяно-кустарничковыми лесами [15], а преобладающими типами почв являются дерново-под-

золистые (Albic Retisol) и подзолы (Retic Albic Podzol) [7]. Почвообразующие породы представляют собой разнообразные ледниковые и водноледниковые отложения. Чаще всего это двучленные породы, или еще более литологически сложные и неоднородные отложения, хотя верхние 40–45 см, включая старопахотную толщу, довольно однородны и имеют супесчаный гранулометрический состав [72].

Хроноряд зарастающих пахотных почв состоял из следующих стадий (табл. 1): 1) пашня (0-стадия), засеянная овсом или многолетними травами; почва слабо окультурена, в последние 25–30 лет проводилась распашка без внесения удобрений; 2) 11-летняя залежь с луговой растительностью; 3) 16-летняя залежь с древостоем из ивы козьей и богатым разнотравьем; 4) мелколиственный осиново-березовый вторичный лес 40-летнего возраста; 5) березово-еловый лес, возраст которого около 100 лет, выступающий в качестве контроля.

Данные об истории и продолжительности освоения земель получены от сотрудников экологической станции ИПЭЭ РАН им. А.Н. Северцова, расположенной в Мантуровском районе Костромской области. Возраст древостоя определяли методом кернения (бур Пресслера). Начиная с 2008 г. на

площадках ведутся регулярные наблюдения за изменением состава растительности и свойств почвы [72, 73, 76]. Описание растительности и отбор биомассы травяного (травяно-кустарничкового) яруса проводили практически ежегодно, массу древостоя и его фракций определяли аллометрически [5], надземную массу травяно-кустарничкового яруса оценивали методом укосов, корневую — методом монолитов (пятикратная повторность).

Отбор почвенных проб и определение общих химических свойств почв. На каждом из пяти объектов, составляющих хроноряд, методом конверта были отобраны смешанные почвенные пробы со следующих глубин: 0–5, 5–10, 10–20 и 20–30 см. В прикопках, на тех же глубинах, используя бур Качинского, определяли плотность почвы (BD , г/см³) весовым методом [22]. Образцы почв высушивали до воздушно-сухого состояния и просеивали через сито с диаметром ячеек 2 мм. Корни и грубодисперсный органический материал удаляли вручную. Содержание органического углерода ($C_{орг}$) и общего азота ($N_{общ}$) определяли на автоматическом CHNS анализаторе (Лесо, США) в трехкратной повторности. Запасы $C_{орг}$ (Зап- $C_{орг}$, т С/га) в определяемом слое рассчитывали с учетом содержания $C_{орг}$ (г С/кг почвы), плотности почвы (г/см³) и мощности слоя (H , см) по формуле:

$$\text{Зап-}C_{орг} = (C_{орг} \times BD \times H) / 10. \quad (1)$$

Запасы $C_{орг}$ в 20-сантиметровой толще находили простым суммированием Зап- $C_{орг}$ в каждом из составляющих ее слоев (0–5, 5–10 и 10–20 см). Определение величины рН проводили в 1 М растворе KCl (соотношение почвы и раствора 1 : 2.5) на рН-метре Metler-Toledo (Швейцария) в двухкратной повторности.

Анализ микробной активности почв. Базальное дыхание почв (БД) определяли в трехкратной повторности по интенсивности выделения CO_2 из почвы после семи дней предварительной инкубации при увлажнении, соответствующем 70–75% их наименьшей влагоемкости (НВ), и температуре 22–24°C [52]:

$$\text{БД (мг С/(кг почвы сут))} = (C_1 - C_0) \times 12 \times V_{\text{флак}} \times 1000 / (m \times 22.4 \times t \times 100), \quad (2)$$

где C_0 и C_1 — начальная и конечная концентрации CO_2 во флаконе, объемные %; $V_{\text{флак}}$ — объем флакона, мл; t — время инкубации, сут; m — навеска почвы, кг; 12 — молярный вес углерода, г; 22.4 — молярный объем, л.

Содержание углерода микробной биомассы ($C_{мик}$) определяли методом субстрат-индуцированного дыхания [24] в почвенных образцах после измерения БД и внесения 1 мл раствора глюкозы из расчета 10 мг глюкозы на 1 г почвы. Ско-

рость субстрат-индуцированного дыхания ($V_{\text{Сид}}$) рассчитывали по формуле (2), выражая в мкл CO_2 /(г почвы час). Содержание $C_{мик}$ (мг С/кг почвы) рассчитывали по формуле [24]:

$$C_{мик} = 40.04 \times V_{\text{Сид}} + 0.37. \quad (3)$$

На основе полученных микробных характеристик (БД и $C_{мик}$) и содержания $C_{орг}$ для почв хроноряда были оценены относительные индексы функционирования микробного сообщества почвы и доступности ОВ разложению [40, 49, 66, 68]:

1. Микробный метаболический коэффициент (qCO_2) или удельное дыхание микробной биомассы, представляющий собой отношение БД/ $C_{мик}$ (мг CO_2 -С/г С мик/сут) и являющийся показателем экофизиологического состояния микробного сообщества почвы [26];

2. Отношение БД/ $C_{орг}$ как индикатор доступности органического углерода почвы разложению [52, 53].

Анализ ферментативной активности почв. Активность ферментов группы оксидоредуктаз (полифенолоксидазы и пероксидазы) определяли методом Карягиной-Михайловой [20]. С этой целью брали навеску почвы массой 1 г, добавляли к ней 10 мл свежеприготовленного 1% раствора гидрохинона и 1 мл 0.05% раствора перекиси водорода. Затем суспензию тщательно перемешивали и помещали в термостат на 30 мин при +30°C. В качестве контроля использовали смесь растворов гидрохинона и перекиси водорода без почвы. После проведения инкубации в колбы добавляли 10 мл этилового спирта, суспензию снова тщательно перемешивали и фильтровали через двойной фильтр “синяя лента”. Оптическую плотность спиртовых вытяжек, имеющих желтую окраску, измеряли при длине волны 450 нм на спектрофотометре (UNICO 2080, США). Активность пероксидазы (ПРО) выражали в условных единицах, соответствующих преобразованию 1 мг бензохинона на 1 г почвы за 30 мин инкубирования (мг БЗХ/г почвы/30 мин) при температуре 30°C [20].

Определение полифенолоксидазной (ПФО) активности проводили аналогично вышеописанному алгоритму определения пероксидазы, но перекись водорода не вносили, поскольку для окисления фенолов используется кислород воздуха [20]. Навеска почвы составляла 2 г.

Активность фосфатазы (ФСФ) определяли методом Галстян-Арутюнян [20]. Для этого брали навеску почвы массой 1 г, предварительно увлажняли до 90% их НВ, добавляли к ней 1 мл свежеприготовленного 1% раствора фенолфталеин-фосфата натрия и 1–2 капли толуола, затем суспензию тщательно перемешивали и помещали в термостат на 1 ч при 30°C. После проведения инкубации в колбы добавляли 45 мл дистиллирован-

Таблица 2. Динамика некоторых показателей биологического круговорота в ходе постагрогенной сукцессии

Показатели круговорота		Пашня	Залежь		Лес	
			11 лет	16 лет	40 лет	100 лет
Биомасса древостоя, т/га	надземная	0	0	23.8	138.2	155.8
	подземная	0	0	4.2	38.8	43.8
Биомасса травяно-кустарничкового яруса, т/га	надземная	0	3.4	0.62	0.50	0.92
	подземная	3.9	5.1	3.3	4.5	4.8
Трудноразлагаемый опад т/га	ветки, шишки, хвоя	0	0	2.6	3.7	3.6
Легкоразлагаемый опад (ЛРО), т/га, в том числе	листва деревьев	0	0	1.2	3.4	2.5
	травяно-кустарничковый ярус, надземный	0	3.4	0.21	0.23	0.04
	травяно-кустарничковый ярус, корневой	1.3	1.7	1.1	1.5	1.6
	ВСЕГО	1.3	5.1	2.5	5.1	4.1
Запасы подстилки, т/га		0	0	1.00	2.16	18.9
Зольность подстилки (горизонт L), %		—	—	8.7	6.6	4.5
Запасы С в почве (слой 0–20 см), т С/га		31.8	37.8	47.8	46.4	128.6

ной воды, 1 мл алюмокалиевых квасцов и 2 мл 10% раствора аммиака. Суспензию снова тщательно перемешивали и фильтровали через фильтр “синяя лента”. Оптическую плотность получившихся вытяжек, имеющих фиолетовую окраску, определяли при длине волны 553 нм на спектрофотометре (UNICO 2080, США) и выражали в мг P₂O₅/100 г почвы/час [21].

Обработка данных. Оценку статистической значимости постагрогенных изменений для всех свойств почвы за 40 лет выполняли с помощью моделей линейной регрессии вида $y = ax + b$, выражающих зависимости свойств почвы (y , средние арифметические значения) от возраста залежи (x). Возраст пахотной почвы принимали равным 0; лесной ценоз из анализа исключали. Степень дифференциации старопашотного горизонта по содержанию C_{орг} и N_{общ} при зарастании пашни лесом оценивали с помощью стратификационного индекса (СтО), которое представляет отношение между содержанием C_{орг} (N_{общ}) в различных слоях почвы: СтО(0–5 : 5–10), СтО(0–10 : 10–20) и СтО(0–10 : 20–30).

Для определения связи между изучаемыми почвенными свойствами (средние арифметические значения) в пределах полного хронорядя с включением старовозрастного леса использовали коэффициент корреляции Пирсона (F -критерий). Визуализация данных выполнялась в программе MS Excel 2013. В таблицах и на графиках представлены средние значения и стандартная ошибка (SE). Статистический анализ проводили с использованием пакета Анализ данных (MS Excel 2013) и программы Statistica 6 при уровне значимости $\alpha = 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение экосистемных пулов углерода. В течение демутационной сукцессии происходит существенное изменение состава и структуры растительных сообществ. Так, примерно через 7–8 лет после прекращения распашки появляются отдельные деревья [76], а через 15 лет наблюдается слабо сомкнутый древостой из ивы козьей. Спустя 35–40 лет демутационной сукцессии во вторичном мелколиственном лесу появляется подрост из ели, который, впоследствии сможет сформировать древостой. Таким образом, в ходе постагрогенной восстановительной сукцессии возрастает биомасса древостоя (табл. 2), которая в 40-летнем лесу достигает 138 т/га. Биомасса травяно-кустарничкового яруса, напротив, уменьшается с 3.4 т/га в 11-летней залежи до 0.50 т/га в залежи под 40-летним лесом и затем снова возрастает до 0.92 т/га в 100-летнем лесу за счет возрастания доли кустарничков. В лесу 100-летнего возраста в древостое преобладает ель, в связи с чем в его опаде доля хвои и шишек достигает 40% [19, 73], что не может не отражаться на скорости разложения органического вещества.

В течение демутационной сукцессии, запасы ежегодно поступающего в почву легкоразлагаемого опада, включающего в себя листву деревьев, надземную часть травяно-кустарничкового яруса и часть корневой биомассы травяно-кустарничкового яруса, имеют два максимума. Первый наблюдается на стадии луга (за счет высокопродуктивного травостоя), второй характерен для стадии мелколиственного леса (за счет листового опада). По мере развития древостоя увеличивается запасы и мощность подстилки, а ее масса в старовоз-

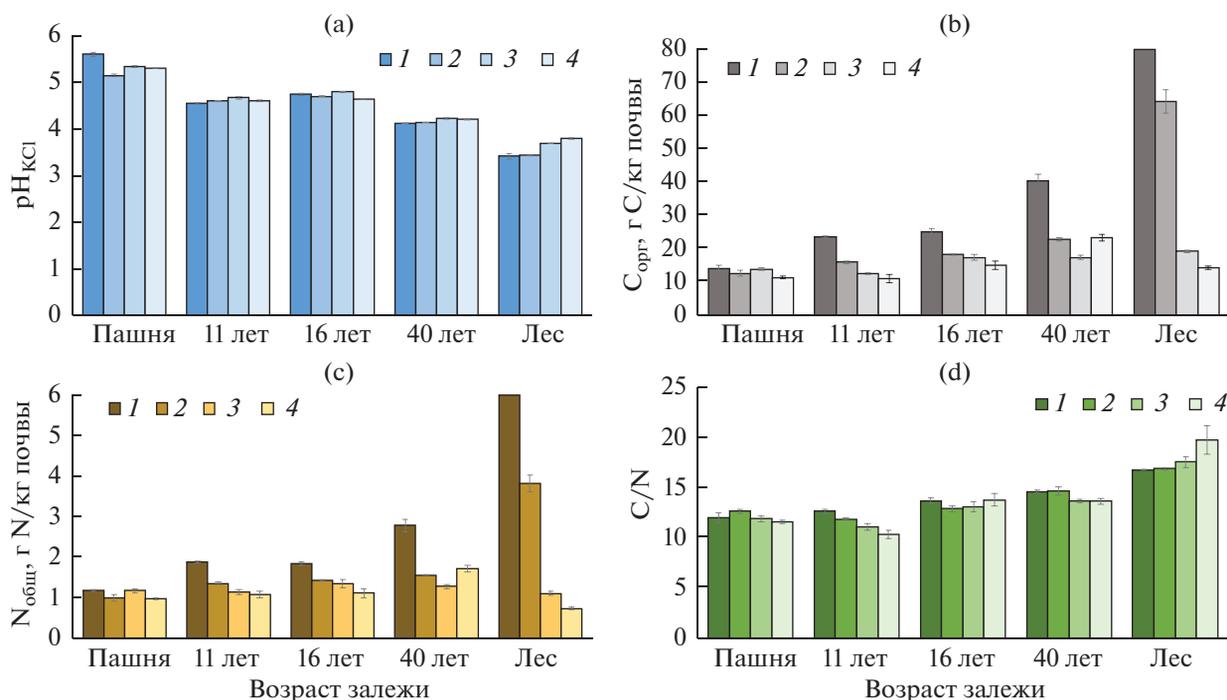


Рис. 1. Постагрогенная динамика величины pH_{KCl} (a), содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ (b), $\text{N}_{\text{общ}}$ (c) и соотношения C/N (d) на разных глубинах старопашотного горизонта агродерново-подзолов: 1 – 0–5 см, 2 – 5–10 см, 3 – 10–20 см, 4 – 20–30 см.

растном лесу почти в 10 раз больше, чем в молодом осиново-березовом древостое. Величина зольности верхнего горизонта подстилки, которая может служить косвенной характеристикой скорости минерализации поступающего опада, уменьшается в ходе сукцессии почти в 2 раза. Запасы $\text{C}_{\text{орг}}$ в слое 0–20 см уже на стадии 16-летней залежи в 1.5 раза превосходят запасы $\text{C}_{\text{орг}}$ в пахотной почве и остаются на том же уровне в почве молодого леса, что свидетельствует о восстановлении углерод-секвестрирующей функции почв на более поздних стадиях постагрогенного развития, благодаря постепенному возобновлению естественной растительности. В почве старовозрастного леса (слой 0–20 см) запасы $\text{C}_{\text{орг}}$ уже в 4 раза превышают таковые на пахотном участке. Таким образом, по мере восстановления естественной растительности емкость биологического круговорота, косвенно определяемая объемом растительной биомассы, увеличивается, а интенсивность биологического круговорота, которую можно косвенно охарактеризовать зольностью подстилки, уменьшается.

Постагрогенная динамика общих свойств почв.

В течение постагрогенной сукцессии в верхней части профиля увеличивается потенциальная кислотность почвы, что согласуется с данными, полученными другими авторами для лесных почв [11, 13]. В пределах старопашотного горизонта (0–30 см), наибольший градиент постагрогенного

подкисления выявлен для верхнего (0–5 см) слоя (рис. 1a), в котором уже через 10–11 лет после прекращения распашки величина pH_{KCl} уменьшается почти на единицу. В почвах лесных стадий сукцессии, когда образован сомкнутый древостой, значения pH_{KCl} практически не превышают 4.0 ед., что связано с резким уменьшением поступления травяного опада и формированием лесной подстилки, продукты разложения которой оказывают подкисляющее действие на почву. Уменьшение величины pH_{KCl} в ходе 40-летней постагрогенной сукцессии показывает линейный тренд ($p < 0.05$) на всех глубинах, кроме слоя 0–5 см (табл. 3). Скорость снижения значений pH_{KCl} максимальна в слое 0–5 см (–0.032 ед./год), а во всех других слоях она примерно одинакова и составляет –0.023...–0.025 ед./год.

Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в ходе постагрогенной сукцессии демонстрирует существенный рост, особенно выраженный в самой верхней части старопашотной толщи. Так, в слое 0–5 см за 11 лет залежного режима содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ по сравнению с пахотной почвой возрастает в 2 раза, на стадии мелколиственного леса – в 4 раза, а в березово-еловом лесу – в 7 раз. В слое 5–10 см содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ наиболее значительно изменяется при переходе от мелколиственного 40-летнего леса к смешанному старовозрастному (рис. 1b). В более глубоких слоях старопашотного горизонта (10–20 и 20–30 см) увеличение содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ происхо-

Таблица 3. Характеристики регрессионных линейных моделей, описывающих изменение величины pH_{KCl} , содержания $C_{орг}$, $N_{общ}$ и отношения C/N в течение 40 лет постагрогенной эволюции агродерново-подзолов. R^2 – коэффициент детерминации, p – уровень значимости, a – коэффициент регрессионной модели $y = ax + b$ (единицы измерения анализируемого свойства/год)

Свойство	Характеристика модели	Глубина слоя, см			
		0–5	5–10	10–20	20–30
pH_{KCl}	R^2	0.77	0.91	0.87	0.83
	p	0.12	0.04	0.07	0.09
	a	–0.032	–0.023	–0.025	–0.025
$C_{орг}$, г С/кг почвы	R^2	0.99	0.97	0.47	0.92
	p	0.00	0.02	0.31	0.04
	a	0.64	0.25	0.10	0.32
$N_{общ}$, г N/кг почвы	R^2	0.97	0.78	0.26	0.94
	p	0.02	0.12	0.49	0.03
	a	0.038	0.012	0.003	0.019
C/N	R^2	0.91	0.74	0.60	0.39
	p	0.05	0.14	0.23	0.37
	a	0.065	0.060	0.053	0.062

Примечание. Здесь и далее жирным шрифтом показаны значимые зависимости при $p < 0.05$.

дит только до стадии 40-летнего мелколиственного леса, а в почве старовозрастного леса оно либо не изменяется (слой 10–20 см), либо уменьшается (слой 20–30 см). Постагрогенная динамика содержания $N_{общ}$ показывает тенденции, сходные с теми, что были описаны выше для содержания $C_{орг}$ (рис. 1с). Соотношение C/N в ходе восстановительной постагрогенной сукцессии увеличивается почти на всех анализируемых глубинах, что говорит об уменьшении интенсивности разложения OB почв, особенно на более поздних стадиях сукцессии, соответствующих лесным сообществам.

Оценка линейных трендов изменения содержания $C_{орг}$ показывает, что за 40 лет постагрогенной сукцессии наблюдается его статистически значимое увеличение во всей старопашотной толще (за исключением слоя 20–30 см) с наибольшей скоростью прироста 0.64 г С/(кг почвы год) в верхнем слое (0–5 см). Значимый рост содержания $N_{общ}$ наблюдается в слоях 0–5 и 20–30 см с коэффициентами линейной регрессии 0.038 и 0.019 г N/(кг почвы год), соответственно. Как правило, в ходе восстановительной сукцессии прирост содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в более глубоких слоях становится менее выраженным. Для почв хронорядя выявлена отрицательная корреляция между содержанием $C_{орг}$, $N_{общ}$ и отношением C/N с величиной pH_{KCl} в слоях 0–5 и 5–10 см ($r = -0.75...-0.90$, $p < 0.05$) (табл. 4), что отмечалось и более ранних работах для почв изучаемого хронорядя [55].

Изменение стратификационных отношений $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в ходе постагрогенного развития. В пахотной

почве распределение $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в изучаемом слое 0–30 см достаточно равномерно и с глубиной изменяется незначительно (рис. 1b, 1с). По мере восстановления растительности наблюдается выраженное перераспределение OB в пределах старопашотного горизонта. Так, в почве под 11-летним лугом содержание $C_{орг}$ на глубине 0–5 и 20–30 см различается в 2 раза, а в почве под старовозрастным лесом – более чем в 4 раза. На ранних стадиях постагрогенной сукцессии это обусловлено обособлением дернового горизонта, а на более поздних – формированием органофилия, типичного для лесных почв, в котором грубогумусная верхняя часть профиля почвы почти сразу сменяется минеральными горизонтами, обедненными органическим веществом.

Используя стратификационные отношения (StO), мы количественно оценили особенности перераспределения содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в пределах старопашотного горизонта (рис. 2). Их постепенная стратификация начинается в слое 0–10 см: в пашне значения $StO(0 : 5-5 : 10)$ не превышают 1.2, а в почве мелколиственного леса составляют 1.8. В почве старовозрастного березово-елового леса, когда в самую верхнюю часть минерального профиля проникают органические вещества из подстилки, значение $StO(0 : 5-5 : 10)$ достигает 2.6. Величины $StO(0 : 10-10 : 20)$ и $StO(0 : 10-20 : 30)$ содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ изменяются сходным образом до стадии формирования 40-летнего мелколиственного леса. В почвах старовозрастного леса значения StO между слоем 0–10 см и более глубокими слоями достигают 6.0–8.1 и 6.3–9.5

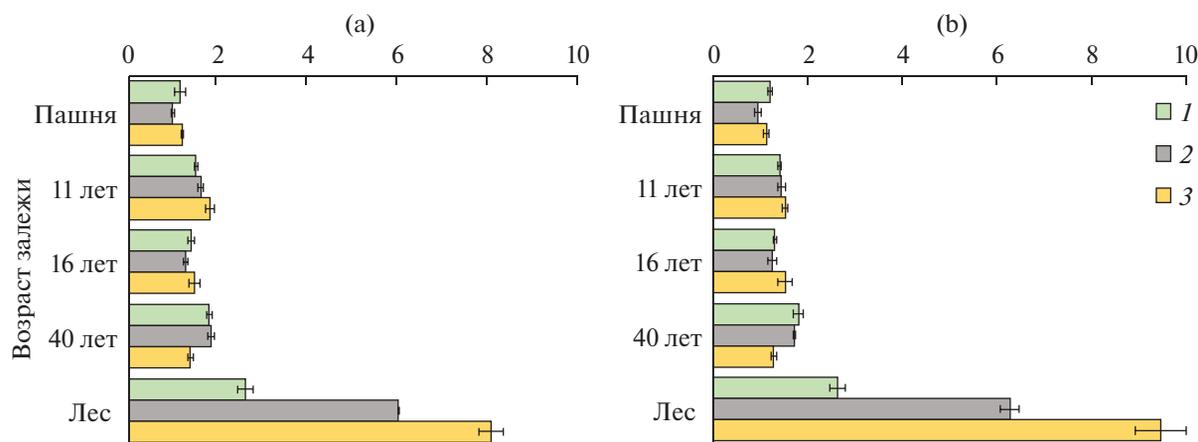


Рис. 2. Изменение стратификационных отношений (СтО) содержания $C_{орг}$ (а) и $N_{общ}$ (б) в различных слоях старопашотного горизонта в ходе постагрогенного развития агродерново-подзолов: 1 – СтО(0 : 5–5 : 10), 2 – СтО(0 : 10–10 : 20), 3 – СтО(0 : 10–0 : 30).

для содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ соответственно. Такое изменение профильного распределения ОВ в ходе сукцессии свидетельствует о постепенной дифференциации старопашотного горизонта и формировании подстилки в почвах под лесными насаждениями, сформировавшимися в ходе восстановительной сукцессии.

Под естественной растительностью ОВ почв, как правило, более стратифицировано по глубине по сравнению с пахотными почвами, поэтому при естественном лесовосстановлении величины СтО для $C_{орг}$ и $N_{общ}$ увеличивается, что свидетель-

ствует об улучшении экологического качества почв [49, 61]. Стратификационные отношения часто используют для оценки секвестрации углерода в почвах [63, 82]. Ранее, на примере двух залежных хронорядов Костромской области с использованием СтО (0–10 : 20–30) продемонстрирована постепенная дифференциация старопашотной толщи по содержанию и запасам $C_{орг}$, которая была максимально выражена в почвах субклимаксных смешанных лесов 90–100 лет [61]. Было также показано, при естественном лесовосстановлении наблюдается заметная стратификация верхней ча-

Таблица 4. Коэффициенты корреляции Пирсона между почвенными свойствами в слоях 0–5 и 5–10 см в исследованном хроноряде дерново-подзолов (корреляции, значимые при $p < 0.05$, выделены цветом: красным – положительные, синим – отрицательные)

Свойство*	$C_{орг}$	$N_{общ}$	C/N	pH _{KCl}	БД	$C_{мик}$	БД/ $C_{орг}$	qCO_2	ПФО	ПРО	ФСФ
$C_{орг}$	1										
$N_{общ}$	1.00	1									
C/N	0.78	0.76	1								
pH _{KCl}	-0.73	-0.72	-0.90	1							
БД	0.24	0.26	0.33	-0.38	1						
$C_{мик}$	-0.05	-0.03	0.08	-0.15	0.94	1					
БД/ $C_{орг}$	-0.48	-0.46	-0.31	0.18	0.69	0.82	1				
qCO_2	0.84	0.84	0.71	-0.74	0.38	0.04	-0.17	1			
ПФО	0.31	0.32	0.29	-0.52	0.68	0.58	0.42	0.41	1		
ПРО	0.50	0.51	0.56	-0.61	0.78	0.58	0.41	0.68	0.78	1	
ФСФ	0.99	0.99	0.75	-0.73	0.29	0.00	-0.42	0.83	0.39	0.56	1

* Свойства: Сорг – содержание органического углерода (г С/кг почвы), Nобщ – содержание общего азота (г N/кг почвы), C/N отношение Сорг к Nобщ, БД – скорость базального дыхания (мг С/(кг почвы сут)), Смик – содержание микробной биомассы (мг С/кг почвы), ПФО – активность полифенолоксидазы (мг БЗХ/(г почвы 30 мин)), ПРО – активность пероксидазы (мг БЗХ/(г почвы 30 мин)), ФСФ – активность фосфатазы (мг P2O5/(100 г почвы ч)).

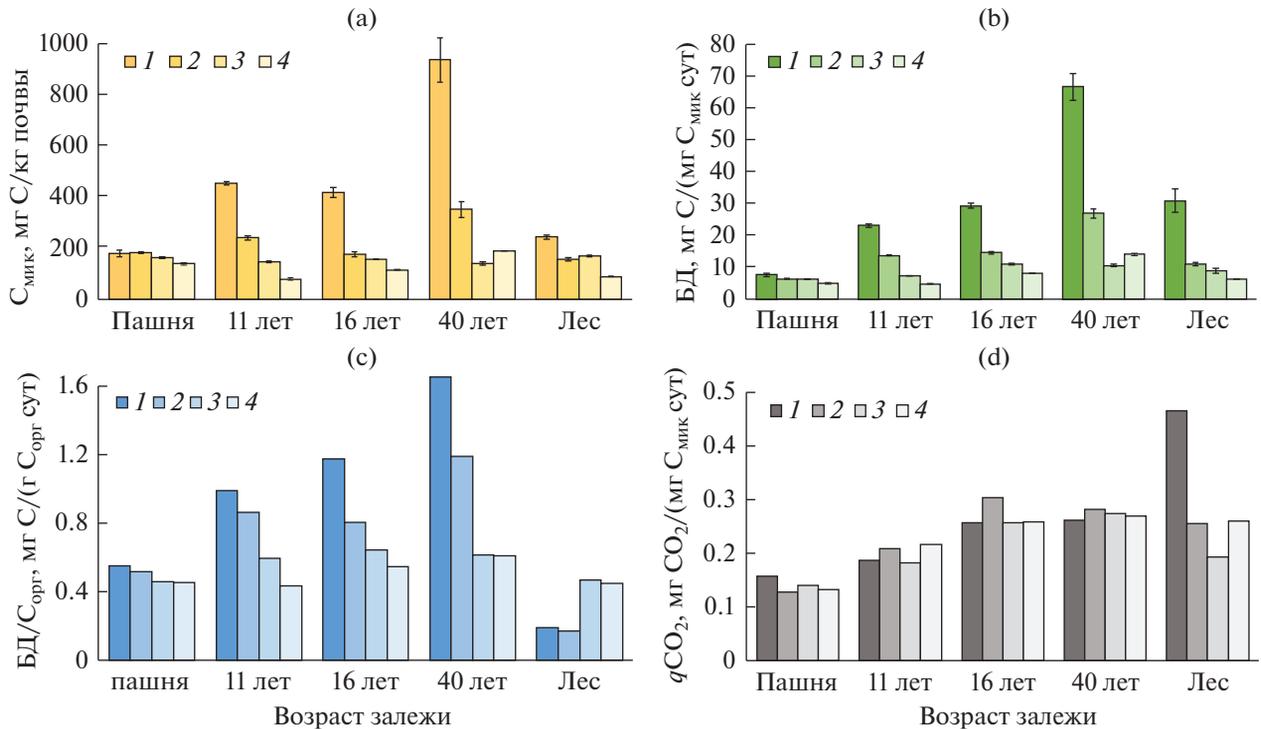


Рис. 3. Постагрогенная динамика содержания углерода микробной биомассы, $C_{\text{мик}}$ (а), скорости базального дыхания, БД (б), отношения БД/ $C_{\text{орг}}$ (с) и метаболического коэффициента $q\text{CO}_2$ (д) на разных глубинах старопашотного горизонта агродерново-подзолов: 1 – 0–5 см, 2 – 5–10 см, 3 – 10–20 см, 4 – 20–30 см.

сти старопашотного горизонта для всех почвенных характеристик, положительно связанных с содержанием $C_{\text{орг}}$ [55].

Постагрогенная динамика характеристик микробной активности почв. Показатели биологической активности почв, такие как *базальное дыхание и содержание микробной биомассы* наиболее быстро реагируют на изменение локальных экологических условий [25], в том числе характера растительности в процессе естественного постагрогенного лесовосстановления [51, 53, 56]. Вслед за увеличением запасов ОВ в почвах в ходе постагрогенной сукцессии, содержание $C_{\text{мик}}$ демонстрирует наиболее заметный рост в слое 0–5 см (рис. 3а). Пашотная почва характеризуется минимальным содержанием $C_{\text{мик}}$ во всех слоях старопашотного горизонта (140–180 мг С/кг почвы), где единственным источником ОВ является корневая биомасса, оставшаяся после уборки урожая сельскохозяйственных культур. Следовательно, в почве постоянно присутствует дефицит свежего легкоразлагаемого растительного материала, что не может не отражаться на состоянии микробного сообщества. Через 11 лет после прекращения распахивания и формирования лугового ценоза с богатым разнотравьем содержание $C_{\text{мик}}$ в слое 0–5 см увеличивается более чем вдвое, а через 40 лет, на стадии мелколиственного леса содержание $C_{\text{мик}}$ достигает максимального значения – 936 мг С/кг почвы. Возможно,

это обусловлено тем, что на этой стадии происходит существенное возрастание запасов поступающего в почву легко разлагаемого опада, характеризующегося относительно высоким содержанием зольных элементов (табл. 2). Вместе с тем кислотность опада и верхнего слоя почвы еще не настолько повышена, чтобы ингибировать активность почвенной микробиоты. Именно кислая реакция среды верхнего почвенного слоя и хвойно-лиственного опада в старовозрастном смешанном лесу послужила причиной резкого снижения содержания $C_{\text{мик}}$ в слое 0–5 см (до 245 мг С/кг почвы). Сходный характер постагрогенной динамики содержания $C_{\text{мик}}$ наблюдается и в других слоях старопашотного горизонта, но выраженность различий с глубиной сглаживается.

Постагрогенная динамика скорости БД во всех слоях старопашотного горизонта в общих чертах повторяет динамику содержания $C_{\text{мик}}$ (рис. 3б): минимальные значения БД в пашотной почве, затем трехкратный рост скорости БД на луговой стадии и максимальная величина БД на стадии мелколиственного леса. Наиболее заметные изменения скорости БД в почвах разных стадий сукцессии проявляются в верхнем (0–10 см) почвенном слое.

Оценка линейных трендов изменения микробных характеристик показывает, что за 40 лет постагрогенной сукцессии наблюдается статистиче-

Таблица 5. Характеристики регрессионных линейных моделей, описывающих изменение микробной и ферментативной активности в течение 40 лет постагрогенной эволюции агродерново-подзолов. R^2 – коэффициент детерминации, p – уровень значимости, a – коэффициент регрессионной модели $y = ax + b$ (единицы измерения анализируемого свойства/год)

Свойство	Характеристики модели	Глубина слоя, см			
		0–5	5–10	10–20	20–30
$C_{\text{мик}}$, мг С/кг почвы	R^2	0.97	0.76	0.70	0.43
	p	0.01	0.13	0.16	0.34
	a	18.51	4.19	–0.51	1.81
БД, мг С/(кг почвы сут)	R^2	1.00	0.99	0.57	0.91
	p	0.00	0.00	0.25	0.05
	a	1.48	0.50	0.11	0.24
БД/ $C_{\text{орг}}$, мг С/(г $C_{\text{орг}}$ сут)	R^2	0.96	0.93	0.42	0.77
	p	0.02	0.04	0.35	0.12
	a	0.027	0.016	0.003	0.004
ФСФ, мг P_2O_5 /(100 г почвы ч)	R^2	0.98	0.90	0.95	0.96
	p	0.01	0.05	0.02	0.02
	a	8.37	4.68	4.87	3.61
ПРО, мг БЗХ/(г почвы 30 мин)	R^2	0.90	0.56	0.92	0.79
	p	0.05	0.25	0.04	0.11
	a	1.27	0.98	0.79	0.82
ПФО, мг БЗХ/(г почвы 30 мин)	R^2	0.98	0.93	0.29	0.97
	p	0.01	0.04	0.46	0.01
	a	0.70	0.72	0.52	0.81

ски значимое увеличение содержания $C_{\text{мик}}$ в слое 0–5 см, а скорости БД – на всех глубинах старопашотного слоя за исключением глубины 10–20 см. Наиболее выраженный рост этих характеристик отмечается в слое 0–5 см и составляет 18.51 мг С/кг почвы/год для $C_{\text{мик}}$ и 1.48 мг С/кг почвы/сут/год для скорости БД (табл. 5), а длительность постагрогенного восстановления объясняет 97–99% дисперсии содержания $C_{\text{мик}}$ и скорости БД, соответственно. В слое 5–10 см величина прироста содержания $C_{\text{мик}}$ и величины БД уменьшается в 4.4 и 3 раза соответственно. Между скоростью БД и содержанием $C_{\text{мик}}$ (слои 0–5 и 5–10 см) выявлена значимая положительная корреляция ($r = 0.94$, $p < 0.05$) (табл. 4), что отмечается в ходе постагрогенной эволюции почв и в других биоклиматических зонах [51, 57].

Отношение БД/ $C_{\text{орг}}$ может служить индикатором доступности ОВ почв разложению [51, 52]. Анализ постагрогенной динамики БД/ $C_{\text{орг}}$ показывает, что в течение первых 40 лет восстановительной сукцессии в верхней части старопашот-

ной толщи (слои 0–5 и 5–10 см) этот показатель увеличивается в 2–4 раза (рис. 3с). Это свидетельствует о том, что доступность разложению вновь образованного в ходе постагрогенной сукцессии ОВ увеличивается за счет поступления легкоразлагаемого растительного опада. Следовательно, стабильность ОВ при прекращении распашки уменьшается, что отмечалось для почв изучаемого хроноряда и ранее [55]. В почве смешанного старовозрастного леса отношение БД/ $C_{\text{орг}}$ (слой 0–10 см) в 3 раза меньше, чем в пахотной почве, и, по-видимому, объясняется тем, что ОВ, сформированное за счет хвойно-лиственного опада, существенно труднее поддается разложению. Отмеченные закономерности в целом соответствуют данным, полученным ранее для хроноряда постагрогенных серых лесных почв [51, 53].

Оценка линейных трендов изменения отношения БД/ $C_{\text{орг}}$ за 40 лет постагрогенной сукцессии выявила статистически значимый рост этого показателя только в слоях 0–5 и 5–10 см, а длительность постагрогенного восстановления объясняла 93–96% дисперсии этого показателя (табл. 5).

Для слоев 0–5 и 5–10 см выявлена значимая взаимосвязь между отношением БД/ $C_{\text{орг}}$ и содержанием $C_{\text{мик}}$ ($r = 0.82$, $p < 0.05$) (табл. 4), что вполне ожидаемо.

Микробный метаболический коэффициент $q\text{CO}_2$, представляющий отношение скорости БД к содержанию $C_{\text{мик}}$ служит индикатором обогащенности среды субстратом, необходимым для жизнедеятельности микробиоты, то есть показывает, насколько доступным является ОВ почвенным микроорганизмам [3, 40]. Наименьшие значения $q\text{CO}_2$ (0.13–0.16 мг CO_2 /(мг $C_{\text{мик}}$ сут)) характерны для пахотной почвы, в которой микробное сообщество испытывает недостаток питательного субстрата, поскольку поступление растительного опада здесь чрезвычайно мало (табл. 3). В течение 40-летней восстановительной сукцессии бывших пахотных почв до стадии мелколиственного леса значения $q\text{CO}_2$ постепенно возрастают во всех слоях старопашотного горизонта (рис. 3д). И хотя в пределах слоя 0–30 см значения $q\text{CO}_2$, как правило, близки между собой, более высокие значения микробного метаболического коэффициента наблюдаются на глубине 5–10 см в почвах переходной к лесу 16-летней залежи и во вторичном 40-летнем лесу (0.28–0.30 мг CO_2 /(мг $C_{\text{мик}}$ сут)). Это связано не только с возрастанием запасов поступающего опада, доступного к быстрому разложению микроорганизмами, но и его высоким биохимическим разнообразием (листва деревьев, травянистые растения разных биоморфологических групп). Более высокие значения $q\text{CO}_2$ в слое 5–10 см и глубже на стадиях зарастания с богатым травянистым покровом могут объясняться также наличием в этих слоях легкодоступной корневой мортмассы. Максимальное значение $q\text{CO}_2$ (0.46 мг CO_2 /(мг $C_{\text{мик}}$ сут)) выявлено в слое 0–5 см в почве под смешанным старовозрастным лесом, по-видимому, благодаря высокому поступлению опада, в составе которого присутствуют соединения различной степени доступности. Для слоя 0–10 см выявлена тесная положительная корреляция ($r = 0.71$ – 0.84 , $p < 0.05$) значений $q\text{CO}_2$ с содержанием $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{общ}}$ и отношением C/N и отрицательная – с величиной pH_{KCl} ($r = -0.74$, $p < 0.05$) (табл. 4). Таким образом, относительно высокое содержание ОВ и достаточное поступление доступного для разложения растительного материала на средних стадиях сукцессии способствуют благоприятному экофизиологическому состоянию микробных сообществ и их активному функционированию в ходе постагрогенной сукцессии.

Постагрогенная динамика ферментативной активности почв. Ферментативная активность также является чувствительным индикатором постагрогенных изменений, обусловленных снятием сельскохозяйственной нагрузки [14, 56]. Активность

ферментов гидролитической группы, в том числе и фосфатазы, обусловлена в значительной степени запасами ОВ [20], поэтому в пахотной почве и в почвах молодых залежей ФСФ-активность не высока (рис. 4а). Наиболее существенный рост активности ФСФ в ходе постагрогенной эволюции наблюдается в слое 0–5 см на стадии мелколиственного леса, а в старовозрастном лесу ФСФ-активность достигает своего максимума. В слое 5–10 см выявленная закономерность изменения активности ФСФ сохраняется, но при более низких ее значениях. В нижней части старопашотного слоя (10–30 см), где содержание $C_{\text{орг}}$ невысоко, активность фосфатазы заметно снижена. Для слоя 0–10 см выявлена тесная положительная корреляция между ФСФ-активностью и содержанием $C_{\text{орг}}$ и $N_{\text{общ}}$ ($r = 0.99$, $p < 0.05$), а также с величиной метаболического коэффициента ($r = 0.83$, $p < 0.05$) (табл. 4). Вместе с тем активность ФСФ отрицательно коррелирует с величиной pH ($r = -0.73$, $p < 0.05$). Оценка линейных трендов изменения ФСФ активности за 40 лет постагрогенной сукцессии выявила статистически значимый рост этого показателя на всех глубинах старопашотного слоя (табл. 5). В слое 0–5 см ежегодный прирост активности ФСФ был более, чем в 2 раза интенсивнее, чем в других слоях старопашотного слоя, а длительность постагрогенного восстановления объясняла 90–98% дисперсии этого показателя.

Постагрогенная динамика оксиредуктаз отличается от динамики фосфатазы, так как активность ферментов этой группы связана прежде всего с трансформацией ОВ, а именно с соотношением процессов его минерализации и гумификации. По мере восстановления растительности пероксидазная активность в слоях 0–5 см демонстрирует постепенный рост, достигая своего максимума в почвах молодого мелколиственного и старовозрастного смешанного леса (рис. 4с). В более глубоких слоях старопашотного слоя активность ПРО в ходе постагрогенной эволюции также демонстрирует общую тенденцию роста, но в почве старовозрастного леса резко уменьшается. Это может быть связано с тем, что в более глубоких слоях подзола, сформированного под старовозрастным лесом, ОВ практически не накапливается. Более низкая активность ПРО в почвах пашни по сравнению залежами объясняется тем, что того пула поступающих с пожнивными остатками органических веществ явно не хватает для протекания активных минерализационных процессов. И только при переходе к 40-летнему мелколиственному лесу, по-видимому, накапливается достаточный запас ОВ и ПРО-активность резко увеличивается. Для слоев 0–5 и 5–10 см обнаружена положительная корреляция между ПРО-активностью со скоростью БД, величиной $q\text{CO}_2$ и ПФО-активностью ($r = 0.78$, $p < 0.05$)

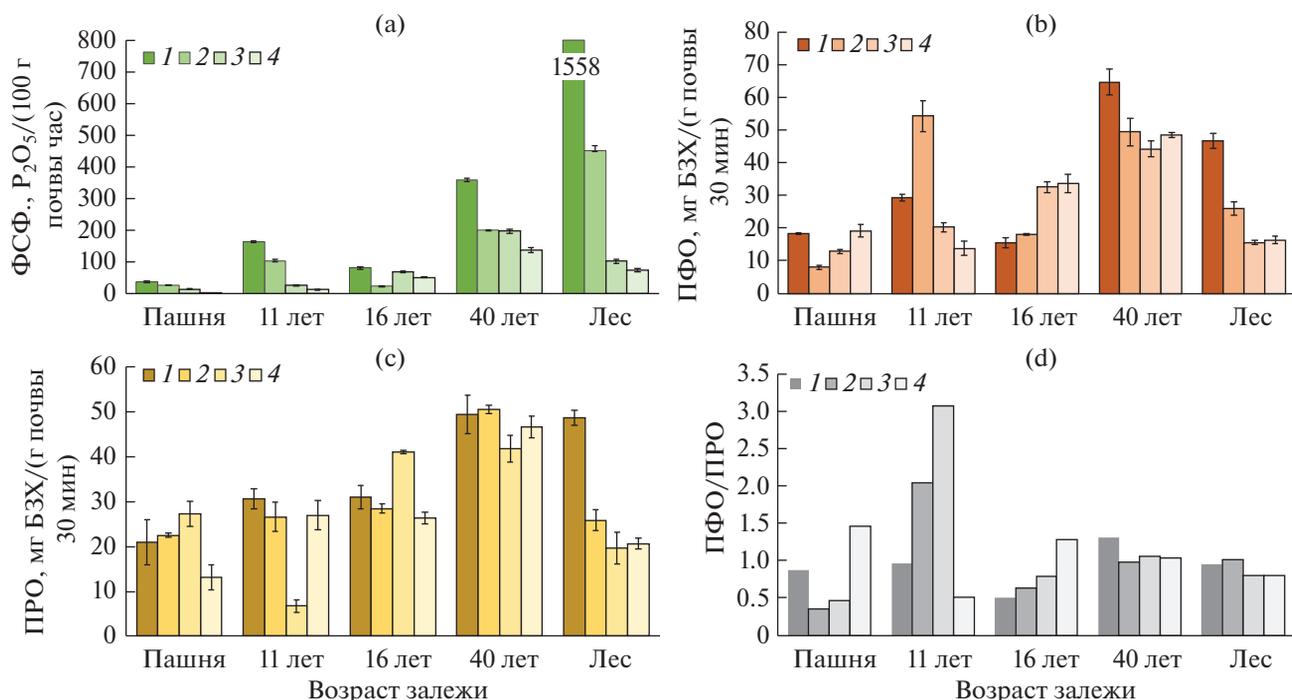


Рис. 4. Постагрогенная динамика активности ферментов (а – фосфатаза, ФСФ; б – полифенолоксидаза, ПФО; в – пероксидаза, ПРО; д – отношение ПФО/ПРО).

(табл. 4). Выявленные взаимосвязи, по-видимому, объясняются тем, что изменение вышеперечисленных параметров определяется общим фактором, которым скорее всего является количество поступающего в почву легкоразлагаемого субстрата.

Постагрогенная динамика активности ПФО более сложная, чем ПРО, при том что корреляция между ними достаточно тесная ($r = 0.78$, $p < 0.05$) (табл. 4). В ходе восстановительной сукцессии в слоях 0–5 и 5–10 см наблюдаются два существенных пика ПФО активности – на стадии молодого высокопродуктивного луга (11 лет) и на стадии мелколиственного леса (40 лет). Спад полифенолоксидазной активности в почве на залежи 16 лет обусловлен, по-видимому, неким временным разрывом между высокопродуктивным травяным фитоценозом и лесным фитоценозом, что создает некоторый дефицит поступления с опадом легкодоступных разложению веществ и снижает активность их трансформации. Кроме того, фенольные соединения, содержащиеся в листьях ивы, могут ингибировать процессы разложения опада [55].

Оценка линейных трендов изменения активности ПРО и ПФО за 40 лет постагрогенной сукцессии выявила статистически значимый рост этих показателей во всех слоях старопашотного горизонта за исключением глубины 10–20 см для ПФО-активности и 5–10 и 20–30 см для активности ПРО (табл. 5). Скорость увеличения ПРО-

активности была более высокой в слое 0–5 см, в то время как ПРО активность демонстрировала сходную скорость прироста во всей старопашотной толще.

По мнению некоторых исследователей [2, 8], отношение активностей полифенолоксидазы и пероксидазы (ПФО/ПРО) может служить индикатором степени преобладания процессов гумификации над минерализацией, то есть использоваться как коэффициент гумификации. В изучаемом хронологическом ряду четко выраженного тренда данного показателя не выявлено (рис. 4d), однако коэффициент ПФО/ПРО на глубине 0–5 см имеет минимальное значение (0.51) на стадии 16-летней залежи, а максимальное (1.31) – на стадии 40-летнего леса. На глубине 5–10 см минимальное значение ПФО/ПРО соответствует пашне, а максимальное (2.05) – залежи 11 лет. Для почвы старовозрастного леса на обеих глубинах отношение ПФО/ПРО составляет около 1.0. Это говорит о том, что при недостаточном поступлении опада процессы гумификации выражены сильнее, чем процесс минерализации, что может иметь место на пашне, где субстратом для разложения являются лишь пожнивные остатки. Максимальные величины отношения ПФО/ПРО показывает в слоях 5–10 и 10–20 см на стадии высокопродуктивного луга, что можно объяснить более активной гумификацией подземной фракции биомассы травяных растений, которая на этой стадии макси-

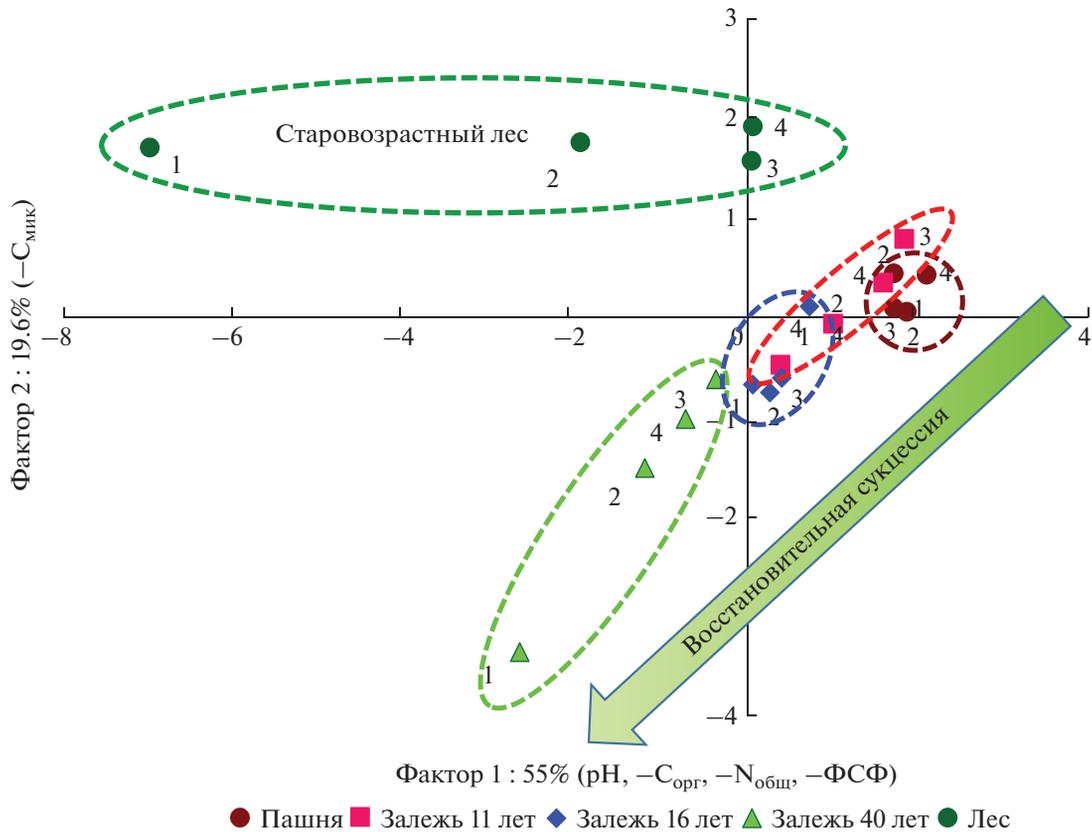


Рис. 5. Распределение объектов исследования по методу главных компонент с использованием значений различных почвенных характеристик на разных глубинах: 1 – 0–5 см, 2 – 5–10 см, 3 – 10–20 см, 4 – 20–30 см. Свойства: pH – потенциальная кислотность почв; $C_{\text{орг}}$ – содержание органического углерода, $N_{\text{общ}}$ – содержание общего азота, $C_{\text{мик}}$ – содержание микробной биомассы, ФСФ – активность фосфатазы ($\text{мг P}_2\text{O}_5/(\text{100 г почвы ч})$).

мальна (табл. 2). В почвах 16-летней залежи с древостоем из ивы козьей и довольно хорошо выраженным травяным ярусом, отношение ПФО/ПРО демонстрирует одни из самых низких значений (рис. 4d). Ранее, используя в качестве индекса гумификации величину NH_4^+ , оцененную с помощью спектров флуоресценции водных вытяжек из почв, мы получили в некоторой степени сходные закономерности [55]. Было показано, что индекс гумификации водорастворимого почвенного вещества в ходе естественного лесовосстановления снижается, принимая самые низкие значения на стадии, где сформировался древостой из ивы козьей, опад которой богат фенольными соединениями, способными ингибировать процессы активного преобразования органических субстратов. Наши результаты показали проблематичность и дискуссионность применения отношения ПФО/ПРО в качестве индекса гумификации. Необходимо применение других инструментальных методов, таких как твердофазная ^{13}C -ЯМР-спектроскопия, позволяющих более адекватно судить о степени преобразованности ОВ почв в ходе постагрогенного развития.

Чтобы интегрировать и визуализировать полученную в работе информацию по изменению широкого спектра свойств на четырех различных глубинах старопахотного горизонта в пяти объектах, составляющих хроноряд залежных почв, мы использовали метод главных компонент. С учетом всей совокупности изученных свойств отчетливо разделяется старовозрастный смешанный и молодой мелколиственный лес, а также пахотная почва и залежь 16 лет (рис. 5). Самая молодая 11-летняя залежь занимает промежуточное положение между пашней и 16-летней залежью. Фактор 1, который наиболее сильно коррелирует с содержанием $C_{\text{орг}}$ ($r = -0.91$) и $N_{\text{общ}}$ ($r = -0.90$), активностью фосфатазы ($r = -0.93$) и величиной pH ($r = 0.76$), описывает 55.0% общей информации, а ось ординат четко отделяет почвы лесов от почв пашни и более молодых залежей, на которых преобладает луговая растительность. Фактор 2, который наиболее тесно коррелирует с содержанием $C_{\text{мик}}$ ($r = -0.79$), ответственен только за 19.6% выявленных закономерностей. Таким образом в зоне южной тайги в ходе восстановительной залежной сукцессии в пределах всего старопахотного горизонта происходит последовательное увели-

чение содержания ОВ, и как следствие — усиление их микробной и ферментативной активности, которое наиболее выражено в верхнем (0–10 см) слое почвы старовозрастного леса, представляющего субклимаксную стадию постагрогенного лесовосстановления, находятся в состоянии динамического равновесия, для достижения которого постагрогенным почвам может потребоваться еще не один десяток лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Естественное лесовосстановление на бывших пахотных почвах в подзоне южной тайги сопровождается увеличением поступления растительного опада, что приводит к значительному росту содержания органического углерода и общего азота в верхней части старопахотного слоя с одновременным уменьшением значений pH_{KCl} . Наряду с этим, в ходе постагрогенной сукцессии наблюдается заметное усиление стратификации содержания $C_{орг}$ и $N_{общ}$ в слое 0–30 см, особенно выраженное на стадии образования сомкнутого древостоя и свидетельствующее о восстановлении углерод-секвестрирующей функции почв на более поздних стадиях постагрогенного развития. Самые высокие значения StO (0–5 : 5–10, 0–5 : 10–20 и 0–5 : 20–30) наблюдаются в почве старовозрастного леса, принципиально отличающегося строением органопрофиля.

Обогащение почв органическим веществом индуцирует заметное усиление микробной активности, которое выражается в увеличении скорости базального дыхания и содержания микробной биомассы. Наиболее заметные изменения этих показателей в ходе восстановительной сукцессии проявляются в верхнем (0–10 см) почвенном слое, а их максимальные значения наблюдаются в почве 40-летней залежи, соответствующей мелколиственному лесу, где легкоразлагаемый опад обеспечивает наличие большого запаса доступного субстрата для микробного сообщества. Микробный метаболический коэффициент также постепенно возрастает в течение 40-летней восстановительной сукцессии бывших пахотных почв, что связано не только с возрастанием запасов поступающего опада, доступного к быстрому разложению микроорганизмами, но и его высоким биохимическим разнообразием. Отношение базального дыхания к содержанию $C_{орг}$, характеризующее доступность ОВ разложению микроорганизмами, в верхнем (0–10 см) слое бывшего пахотного горизонта в течение первых 40 лет восстановительной сукцессии увеличивается в 2–4 раза и тесно коррелирует с содержанием $C_{мик}$.

Большую роль в трансформации органического вещества играют почвенные ферменты, как гидролитической группы, так и оксидоредуктазы.

Активность фосфатазы в ходе постагрогенного восстановления возрастает многократно, особенно в верхнем (0–10 см) слое пахотного горизонта, что в первую очередь связано с возрастанием содержания органического вещества и подтверждается тесной положительной корреляцией между этими показателями. Активность оксидоредуктаз в ходе постагрогенной сукцессии не имеет четко выраженного тренда, однако ее пики, соответствующие стадиям высокопродуктивного луга (пероксидаза) и молодого мелколиственного леса (фенолоксидазы), могут быть связаны с повышенным поступлением легкоразлагаемого растительного опада с разным биохимическим составом — травяного либо мелколиственного.

За 40 лет постагрогенной сукцессии наблюдается наиболее значительное увеличение практически всех рассматриваемых показателей в слое 0–5 см. В более глубоких слоях изменение анализируемых почвенных свойств в ходе восстановительной сукцессии, как правило, становится менее выраженным. Таким образом, предположения, которые мы выдвигали в начале работы полностью подтвердились.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ПНЦБИ РАН (рег. № 121040800126-5) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 075-15-2021-610) и Правительства Тюменской области (проект Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (1)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архив климатических данных [Электронный ресурс]. URL: <http://climatbase.ru/> дата обращения 04.06.2020.
2. Аюпов З.З., Сидорова Л.В., Анохина Н.С., Миннебаева И.Ф., Гареев Н.И. Органическое вещество и ферментативная активность чернозема выщелоченного в зависимости от приемов основной обработки почвы и удобрения // Вестник БГАУ. 2010. № 2. С. 11–16.
3. Благодатская Е.В., Ананьева Н.Д., Мякшина Т.Н. Характеристика состояния микробного сообщества по величине метаболического коэффициента // Почвоведение. 1995. № 2. С. 205–210.
4. Большов С.И., Фузеина Ю.Н. Физико-географические условия Костромского Заволжья. Геолого-геоморфологическое устройство // Костромское Заволжье: природа и человек. М., 2001. С. 36–60.
5. Замолодчиков Д.Г., Уткин А.И., Коровин Г.Н. Определение запасов углерода по зависимым от возраста

- та насаждений конверсионно-объемным коэффициентом // Лесоведение. 1998. № 3. С. 84–93.
6. *Иванова А.Е., Николаева В.В., Марфенина О.Е.* Изменение целлюлолитической активности городских почв в связи с изъятием растительного опада (на примере Москвы) // Почвоведение. 2015. № 5. С. 562–570.
 7. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 341 с.
 8. *Коваленко М.В., Марковская Г.К.* Влияние способов основной обработки почвы на ее ферментативную активность // Вестник Казанского ГАУ. 2013. № 1(27). С. 108–111.
 9. *Литвинович А.В., Павлова О.Ю., Плылова И.А.* Изменение состава растительного покрова, содержания и запасов гумуса окультуренной дерново-подзолистой глееватой суглинистой почвы в процессе постагрогенной эволюции // Изв. С.-Пб. гос. аграр. ун-та. 2011. № 22. С. 74–77.
 10. *Литвинович А.В., Павлова О.Ю., Чернов Д.В.* Изменение гумусового состояния дерново-подзолистой почвы при прекращении антропогенного воздействия // Доклады РАСХН. 2002. № 6. С. 26–28.
 11. *Литвинович А.В., Плылова И.А.* Изменение кислотно-основных свойств дерново-подзолистой суглинистой почвы в процессе постагрогенной эволюции // Научное обеспечение развития АПК в условиях реформирования. СПб., 2009. С. 160–164.
 12. *Люри Д.И., Горячкин С.В., Караваева Н.А., Денисенко Е.А., Нефедова Т.Г.* Динамика сельскохозяйственных земель России в XX веке и постагрогенное восстановление растительности и почв. М.: ГЕОС, 2010. 416 с.
 13. *Матинян Н.Н., Бахматова К.А., Алексеев С.С.* Постагрогенная трансформация почв, сформированных на контрастных по гранулометрическому составу породах // Гумус и почвообразование. СПб–Пушкин, 2007. С. 52–60.
 14. *Овсепян Л.А., Курганова И.Н., Мостовая А.С., Лопес де Гереню В.О., Личко В.И., Благодатская Е.В., Кузьяков Я.В.* Ферментативная активность постагрогенных серых лесных почв нагорной дубравы “Лес на Ворскле” // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2017. Т. 19. № 2. С. 151–158.
 15. *Огуреева Г.Н.* Ботанико-географическое районирование СССР. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. 76 с.
 16. *Романовская А.А., Коротков В.Н., Карабанов Р.Т., Смирнов Н.С.* Динамика элементов баланса углерода на неиспользуемых пахотных угодьях Валдайской возвышенности // Экология. 2012. № 5. С. 347–352.
<https://doi.org/10.1134/S106741361204011X>
 17. *Рыжова И.М., Ерохова А.А., Подвезенная М.А.* Изменение запасов углерода в постагрогенных экосистемах в результате естественного восстановления лесов в Костромской области // Лесоведение. 2015. № 4. С. 307–317.
 18. *Семенов В.М., Когут Б.М.* Почвенное органическое вещество. М.: ГЕОС, 2015. 233 с.
 19. *Телеснина В.М., Богатырев Л.Г., Бенедиктова А.И., Земсков Ф.И., Маслов М.Н.* Динамика поступления растительного опада и некоторых свойств лесных подстилок при постагрогенном лесовосстановлении в условиях южной тайги // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2019. № 4. С. 3–10.
 20. *Хазиев Ф.Х.* Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 2005. 251 с.
 21. *Хомутова Т.Э., Демкина Т.С., Каширская Н.Н., Демкин* Фосфатазная активность современных и погребенных каштановых почв Волго-Донского междуречья // Почвоведение. 2012. № 4. С. 478–483.
 22. *Шеин Е.В., Карпачевский Л.О.* Теории и методы физики почв. М.: Гриф и К, 2007. 616 с.
 23. *Якушев А.В., Кузнецова И.Н., Благодатская Е.В., Благодатский С.А.* Зависимость активности полифенолоксидаз и полифенолоксидаз в современных и погребенных почвах от температуры // Почвоведение. 2014. № 5. С. 1–7.
 24. *Anderson J.P.E., Domsch K.H.* A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils // Soil Biol. Biochem. 1978. V. 10. № 3. P. 215–221.
 25. *Anderson T.-H.* Physiological analysis of microbial communities in soil: Applications and limitations // Beyond the Biomass. London: Wiley-Sayce Publication, 1994. P. 67–76.
 26. *Anderson T.-H., Domsch K.H.* The metabolic quotient for CO₂ (*q*CO₂) as a specific activity parameter to assess the effects of environmental conditions, such as pH, on the microbial biomass of forest soils // Soils Biol. Biochem. 1993. V. 25. P. 393–395.
[https://doi.org/10.1016/0038-0717\(93\)90140-7](https://doi.org/10.1016/0038-0717(93)90140-7)
 27. *Aponte H., Medina J., Butler B., Meier S., Cornejo P., Kuzuyakov Y.* Soil quality indices for metal(loid) contamination: An enzymatic perspective // Land Degradation & Development. 2020. V. 31. P. 2700–2719.
 28. *Azarenko M.A., Kazeev K.Sh., Yermolaeva O.Yu., Kolesnikov S.I.* Changes in the plant cover and biological properties of Chernozems in the postagrogenic period // Eurasian Soil Science. 2020. № 11. P. 1645–1654.
<https://doi.org/10.1134/S1064229320110034>
 29. *Badiane N.N.Y., Chotte J.L., Pate E., Masse D., Rouland C.* Use of soil enzyme activities to monitor soil quality in natural and improved fallows in semiarid tropical regions // Applied Soil Ecology. 2001. V. 18. P. 229–238.
 30. *Bollag J.M., Dec J., Huang P.M.* 1998. Formation mechanisms of complex organic structures in soil habitats // Adv. Agron. V. 63. P. 237–265.
 31. *Burns R.G., DeForest J.L., Marxsen J., Sinsabaugh R.L., Stromberger M.E., Wallenstein M.D., Weintraub M.N., Zoppini A.* Soil enzymes in a changing environment: Current knowledge and future directions // Soil Biology and Biochemistry. 2013. V. 58. P. 216–234.
 32. *Dick R.P., Myrold D.D., Kerle E.A.* Microbial Biomass and Soil Enzyme Activities in Compacted and Rehabilitated Skid Trail Soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1988. V. 52. P. 512–516.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200020038x>
 33. *Duarte-Guardia S., Peri P., Amelung W., Thomas E., Borchard N., Baldi G., Cowie A., Ladd B.* Biophysical and socioeconomic factors influencing soil carbon stocks: a global assessment // Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. 2020. V. 25(6).
<https://doi.org/10.1007/s11027-020-09926-1>

34. *Eivazi F., Tabatabai M.A.* Factors affecting glucosidase and galactosidase activities in soils // *Soil Biology and Biochemistry*. 1990. V. 22. P. 891–897.
[https://doi.org/10.1016/0038-0717\(90\)90126-K](https://doi.org/10.1016/0038-0717(90)90126-K)
35. *Falkengren-Grerup U., ten Brink D.-J., Brunet J.* Land use effects on soil N, P, C and pH persist over 40–80 years of forest growth on agricultural soils // *Forest Ecol. Manag.* 2006. V. 225. № 1–3. P. 74–81.
<https://doi.org/10.1016/j.foreco.2005.12.027>
36. *Floch C., Alarcon-Gutiérrez E., Criquet S.* ABTS assay of phenol oxidase activity in soil // *J. Microbiological Methods*. 2007. V. 71. P. 319–324.
37. *German D.P., Marcelo K.R.B., Stone M.M., Allison S.D.* The Michaelis-Menten kinetics of soil extracellular enzymes in response to temperature: a cross-latitudinal study // *Global Change Biology*. 2012. V. 18. P. 1468–1469.
38. *Guillaume T., Muhammad D., Kuzyakov Y.* Losses of soil carbon by converting tropical forest to plantations: Erosion and decomposition estimated by $\delta^{13}C$ // *Global Change Biology* 2015. V. 21. P. 3548–3560.
39. *Guo L.B., Gifford R.M.* Soil carbon stocks and land use change: a metaanalysis // *Global Change Biology*. 2002. V. 8. P. 345–360.
<https://doi.org/10.1046/j.1354-1013.2002.00486x>
40. *Ivashchenko K.V., Ananyeva N.D., Vasenev V.I., Kudryarov V.N., Valentini R.* Biomass and respiration activity of soil microorganisms in anthropogenically transformed ecosystems (Moscow region) // *Eurasian Soil Science*. 2014. V. 47. № 9. P. 892–903.
<https://doi.org/10.1134/S1064229314090051>
41. *Johnsen A.R., Jacobsen O.S.* A quick and sensitive method for the quantification of peroxidase activity of organic surface soil from forests // *Soil Biology & Biochemistry*. 2008. V. 40. P. 814–821.
42. *Kalinina O., Chertov O., Dolgikh A.V., Goryachkin S.V., Lyuri D.I., Vormstein S., Giani L.* Self-restoration of post-agrogenic Albeluvisols: Soil development, carbon stocks and dynamics of carbon pools // *Geoderma*. 2013. V. 207–208. P. 221–233.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.05.019>
43. *Kalinina O., Goryachkin S.V., Karavaeva N.A., Lyuri D.I., Giani L.* Dynamics of carbon pools in post-agrogenic sandy soils of southern taiga of Russia // *Carbon Balance and Management*. 2010. V. 5. № 1. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1186/1750-0680-5-1>
44. *Kalinina O., Goryachkin S.V., Lyuri D.I., Giani L.* Post-agrogenic development of vegetation, soils, and carbon stocks under self-restoration in different climatic zones of European Russia // *Catena*. 2015. V. 129. P. 18–29.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.02.016>
45. *Kalinina O., Goryachkin S.V., Karavaeva N.A., Lyuri D.I., Najdenko L., Giani L.* Self-restoration of post-agrogenic sandy soils in the southern Taiga of Russia: Soil development, nutrient status, and carbon dynamics // *Geoderma*. 2009. V. 152. P. 35–42.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.05.014>
46. *Kalinina O.Yu., Chertov O., Frolov P., Goryachkin S., Kuner P., Küper J., Giani L.* Alteration process during the post-agricultural restoration of Luvisols of the temperate broad-leaved forest in Russia // *Catena*. 2018. V. 171. P. 602–612.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.08.004>
47. *Kämpf I., Hölzel N., Störrle M., Broll G., Kiehl K.* Potential of temperate agricultural soils for carbon sequestration: A meta-analysis of land-use effects // *Science of the Total Environment*. 2016. V. 566–567. P. 428–435.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.067>
48. *Kechaikina I.O., Ryumin A.G., Chukov S.N.* Postagrogenic transformation of organic matter in soddy-podzolic soils // *Eurasian Soil Science*. 2011. V. 44. № 10. P. 1077–1089.
<https://doi.org/10.1134/S106422931100061>
49. *Kooch Y., Ehsanib S., Akbarinia M.* Stratification of soil organic matter and biota dynamics in natural and anthropogenic ecosystems // *Soil and Tillage Research*. 2020. V. 200. P. 104621.
<https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104621>
50. *Kurganova I., Lopes de Gerenyu V., Kuzyakov Y., Six J.* Carbon cost of collective farming collapse in Russia // *Global Change Biology*. 2014. V. 20. № 3. P. 938–947.
<https://doi.org/10.1111/gcb.12379>
51. *Kurganova I., Merino A., Lopes de Gerenyu V., Barros N., Kalinina O., Giani L., Kuzyakov Y.* Climate dependent mechanisms of carbon sequestration and stabilization by restoration of arable soils after abandonment // *Geoderma*. 2019. V. 354. P. 113882.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113882>
52. *Kurganova I.N., Lopes de Gerenyu V.O., Gallardo Lancha J.F., Oehm C.T.* Evaluation of the rates of soil organic matter mineralization in forest ecosystems of temperate continental, Mediterranean, and tropical monsoon climates // *Eurasian Soil Sci.* 2012. V. 45. № 1. P. 68–79.
<https://doi.org/10.1134/S1064229312010085>
53. *Kurganova I.N., Lopes de Gerenyu V.O., Mostovaya A.S., Ovsepyan L.A., Telesnina V.M., Lichko V.I., Baeva Y.I.* The Effect of Reforestation on Microbial Activity in Post-Agrogenic Soils in European Part of Russia // *Contemporary Problem of Ecology*. 2018. № 7. P. 7–17.
<https://doi.org/10.1134/S1995425518070089>
54. *Kurganova I.N., Semenov V.M., Kudryarov V.N.* Climate and Land Use as Key Factors of the Stability of Organic Matter in Soils // *Doklady Biological Sciences*. 2019. V. 489. P. 189–192.
55. *Kurganova I.N., Telesnina V.M., Lopes de Gerenyu V.O., Lichko V.I., Karavanova E.I.* The Dynamics of Carbon Pools and Biological Activity of Retic Albic Podzols in Southern Taiga during the Postagrogenic Evolution // *Eurasian Soil Science*. 2021. V. 54. № 3. P. 337–351.
<https://doi.org/10.1134/S1064229321030108>
56. *Ovsepyan L., Kurganova I., Lopes de Gerenyu V., Kuzyakov Ya.* Conversion of cropland to natural vegetation boosts microbial and enzyme activities in soil // *Science of the Total Environment*. 2020. V. 743. 140829
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140829>
57. *Ovsepyan L., Kurganova I., Lopes de Gerenyu V., Kuzyakov Ya.* Recovery of organic matter and microbial biomass after abandonment of degraded agricultural soils: the influence of climate // *Land Degr. Dev.* 2019. V. 30. P. 1861–1874.
<https://doi.org/10.1002/ldr.3387>
58. *Ovsepyan L.A., Kurganova I.N., Lopes de Gerenyu V.O., Rusakov A.V., Kuzyakov Ya.V.* Changes in the Fractional Composition of Organic Matter in the Soils of the Forest–Steppe Zone during Their Postagrogenic Evolu-

- tion // Eurasian Soil Science. 2020. V. 53. № 1. P. 50–61. <https://doi.org/10.1134/S1064229320010123>
59. *Poehlau C., Don A., Vesterdal L., Leifeld J., Van Wese-mael B., Schumacher J., Gensior A.* Temporal dynamics of soil organic carbon after land-use change in the temperate zone – carbon response functions as a model approach: soil organic carbon and land-use change // *Glob. Change Biol.* 2011. V. 17. P. 2415–2427. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02408.x>
 60. *Post W.M., Kwon K.C.* Soil carbon sequestration and land-use change: processes and potential // *Global change biology.* 2000. V. 6. P. 317–328. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2000.00308.x>
 61. *Ryzhova I.M., Telesnina V.M., Sitnikova A.A.* Dynamic of soil properties and carbon stock structure in post-agrogenic ecosystems of Southern taiga during natural reforestation // *Eurasian Soil Science.* 2020. V. 53. № 2. P. 230–243. <https://doi.org/10.1134/S0032180X20020100>
 62. *Ryzhova I.M., Erokhova A.A., Podvezennaya M.A.* Dynamics and Structure of Carbon Storage in the Post-agrogenic Ecosystems of the Southern Taiga // *Eurasian Soil Science.* 2014. V. 47. № 12. P. 1207–1215. <https://doi.org/10.1134/S1064229314090117>
 63. *Sá J.C.M., Lal R.* Stratification ratio of soil organic matter pools as an indicator of carbon sequestration in a tillage chronosequence on a Brazilian Oxisol // *Soil and Tillage Research.* 2009. V. 103. № 1. P. 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.still.2008.09.003>
 64. *Smith P.* Land use change and soil organic carbon dynamics // *Nutr Cycl Agroecosyst.* 2008. V. 81. P. 169–178. <https://doi.org/10.1007/s10705-007-9138-y>
 65. *Soussana J.-F., Loiseau P., Vuichard N., Ceschia E., Balesdent J., Chevallier T., Arrouays D.* Carbon cycling and sequestration opportunities in temperate grasslands // *Soil Use and Management.* 2004. V. 20. P. 219–230.
 66. *Spohn M., Novák T.J., Incze J., Giani L.* Dynamics of soil carbon, nitrogen, and phosphorus in calcareous soils after land-use abandonment – A chronosequence study // *Plant and Soil.* 2016. V. 401. № 1–2. P. 185–196. <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2513-6>
 67. *Stockmann U., Padarian J., McBratney A., Minasny B., de Brogniez D., Montanarella L., Hong S.Y., Rawlins B.G., Field D.J.* Global soil organic carbon assessment // *Glob Food Sec.* 2015. V. 6. P. 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2015.07.001>
 68. *Stolnikova E.V., Ananyeva N.D., Chernova O.V.* The Microbial Biomass and Its Activity and Structure in the Soils of Old Forests In the European Russia // *Eurasian Soil Science.* 2011. V. 44. № 4. P. 437–452. <https://doi.org/10.1134/S1064229311040107>
 69. *Susyan E.A., Wirth S., Ananyeva N.D., Stolnikova E.V.* Forest succession on abandoned arable soils in European Russia – Impacts on microbial biomass, fungal-bacterial ratio, and basal CO₂ respiration activity // *Eur. J. Soil Biol.* 2011. V. 47. P. 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2011.04.002>
 70. *Swift M.J., Heal O.W., Anderson J.M.* Decomposition in terrestrial ecosystems, Studies in ecology. University of California Press, Berkeley, 1979.
 71. *Telesnina V.M., Kurganova I.N., Lopes de Gerenyu V.O., Ovsepyan L.A., Lichko V.I., Yermolaev A.M., Mirin D.M.* Dynamics of soil properties and plant composition during postagrogenic evolution in different bioclimatic zones // *Eurasian Soil Science.* 2017. V. 50. № 12. P. 1515–1534. <https://doi.org/10.1134/S1064229317120109>
 72. *Telesnina V.M., Vaganov I.E., Karlsen A.A., Ivanova A.E., Zhukov M.A., Lebedev S.M.* Specific features of the morphology and chemical properties of coarse-textured postagrogenic soils of the southern taiga, Kostroma oblast // *Eurasian Soil Science.* 2016. V. 49. № 1. P. 102–115. <https://doi.org/10.1134/S1064229316010117>
 73. *Telesnina V.M., Zhukov M.A.* The Influence of Agricultural Land Use on the Dynamics of Biological Cycling and Soil Properties in the Course of Postagrogenic Succession (Kostroma Oblast) // *Eurasian Soil Science.* 2019. V. 52. № 9. P. 1114–1129. <https://doi.org/10.1134/S1064229319070135>
 74. *Titlyanova A.A., Bulavko G.I., Kudryashova S.Ya., Naumov A.V., Smirnov V.V., Tanasienko A.A.* Stocks and losses of organic carbon in soils of Siberia // *Eurasian Soil Sci.* 1998. V. 1. P. 51–59.
 75. *Titlyanova A.A., Naumov A.V.* Carbon losses from soils of Western Siberia under agriculture // *Eurasian Soil Sci.* 1995. V. 11. P. 1357–1362.
 76. *Vladychenskii A.S., Telesnina V.M., Rumyantseva K.A., Chalaya T.A.* Organic Matter and Biological Activity of Postagrogenic Soils in the Southern Taiga Using the Example of Kostroma Oblast // *Eurasian Soil Science.* 2013. V. 46. № 5. P. 518–529. <https://doi.org/10.1134/S1064229313050141>
 77. *Wallenstein M.D., McMahon S.K., Schimel J.P.* Seasonal variation in enzyme activities and temperature sensitivities in Arctic tundra soils // *Global Change Biol.* 2009. V. 15. P. 1631–1639. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2008.01819.x>
 78. *Wang B., Liu G.B., Xue S., Zhu B.* Changes in soil physicochemical and microbiological properties during natural succession on abandoned farmland in the Loess Plateau // *Environmental Earth Sciences.* 2011. V. 62. № 5. P. 915–925. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0577-4>
 79. *Wiesmeier M., Urbanski L., Hobbey E., Lang B., von Lützw M., Marin-Spiotta E., van Wesemael B., Rabot E., Ließ M., Garcia-Franco N., Wollschläger U., Vogel H.J., Kögel-Knabner I.* Soil organic carbon storage as a key function of soils – a review of drivers and indicators at various scales // *Geoderma.* 2019. V. 333. P. 149–162. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.026>
 80. *Zavarzina A.G.* Heterophase synthesis of humic acids in soils by immobilized phenol oxidases // *Soil Enzymology.* 2011. Springer Verlag Berlin Heidelberg. P. 207–228.
 81. *Zhang L., Chen W., Burger M., Yang L., Gong P., Wu Z.* Changes in Soil Carbon and Enzyme Activity As a Result of Different Long-Term Fertilization Regimes in a Greenhouse Field // *PLoS ONE.* 2015. V. 10. e0118371. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0118371>
 82. *Zhao F., Yang G., Han X., Feng Y., Ren G.* Stratification of Carbon Fractions and Carbon Management Index in Deep Soil Affected by the Grain-to-Green Program in China // *PLoS ONE.* 2014. V. 9. № 6. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0099657>

Change in Organic Matter Stocks, Microbial and Enzymatic Activity of Retic Albic Podzol of the Southern Taiga during Postagrogenic Evolution

I. N. Kurganova^{1, *}, V. M. Telesnina², V. O. Lopes de Gerenyu¹, V. I. Lichko¹, and L. A. Ovsepyan^{1, 3}

¹ *Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science, Russian Academy of Sciences, ul. Institutskaya 2, Pushchino, Moscow oblast, 142290 Russia*

² *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

³ *Tyumen State University, st. Volodarsky, 6, Tyumen, 625003 Russia*

*e-mail: ikurg@mail.ru

Soil organic matter (OM) largely regulates the ecosystem functions of the soil and it is a source of energy and a nutrient substrate for the soil microbial community as well. The postagrogenic dynamics of OM stock, general soil properties, indicators of soil microbial and enzymatic activity were analyzed for the chronosequence of Retic Albic Podzol (southern taiga zone, Kostroma region, Russia). The different plots of chronosequence were withdrawn from agricultural use 11, 16 and 40 years ago. The stratification ratios (SR) (0–5 : 5–10; 0–10 : 10–20, and 0–10 : 20–30 layers) for the soil organic carbon content (Corg) and total nitrogen content (Ntot) were also estimated. It is shown a substantial increase in the content of Corg and Ntot during the postagrogenic succession in the topsoil layer of the old arable horizon (layers 0–5 and 5–10 cm), as well as an increase in the stratification of their distribution within the old arable horizon. It is especially remarkable after the formation of a tree layer continuum on former arable soils. Postagrogenic succession promotes an increase in the soil basal respiration rate and the content of microbial biomass, the maximum values of which were most often recorded in the soil under 40-year-old small-leaved forest. During the natural reforestation of the former arable lands, a remarkable increase in phosphatase activity was revealed within the entire old arable horizon. The peaks of the oxidoreductase activity correspond to the stages of succession with the maximum uptake of easily decomposable plant litter. Over 40 years of postagrogenic succession, a statistically significant increase in all analyzed parameters (excepting pH_{KCl}) is observed at all considered depths of the old arable layer. However, their greatest annual increase is noted in the 0–5 cm layer, which is the most enriched in organic matter.

Keywords: Organic matter, soil basal respiration, microbial biomass, phosphatase, oxidoreductases, stratification ratio, postagrogenic soils, natural reforestation, Retic Albic Podzol

ФАКТОРЫ И ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ И ГУМИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

УДК 631.41

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ЛАККАЗОЙ В ПРОТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ СУБСТРАТА

© 2022 г. А. Г. Заварзина^а, *, В. В. Демин^а, О. В. Белова^б, А. А. Леонтьевский^б, А. В. Лисов^б

^аФакультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бПушкинский научный центр биологических исследований РАН, Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина, Пушкино, 142290 Россия

*e-mail: zavarzina@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2021 г.

После доработки 08.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Гуминовыми веществами (ГВ) называют совокупность гетерогенных и полидисперсных соединений, образующихся при трансформации органических остатков в почвах и других природных средах. Роль свободнорадикальных реакций конденсации (вторичного синтеза) в образовании ГВ является предметом дискуссий. Изучена возможность синтеза ГВ из мономеров в динамических условиях и при низких концентрациях веществ в присутствии лакказы гриба *Coprinus comatus* F-2940. Лакказу иммобилизовывали на каолините, модифицированном гидроксидом алюминия. Исследованы некоторые свойства фермента, субстратная специфичность в отношении фенольных кислот-предшественников ГВ, влияние природы аминокислот на способность к образованию комплексов с фенольными кислотами в присутствии лакказы. При иммобилизации лакказы рН оптимум с 2,6-диметоксифенолом (2,6-ДМФ) смещался с рН 6,0 в кислую область (рН 4,4), уменьшалась термостабильность фермента, кинетические параметры окисления 2,6-ДМФ не менялись. По реакционной способности (процент конверсии кислот свободной лакказой) индивидуальные фенольные кислоты образовывали ряд: кофейная (72) > феруловая (53) > галловая = сиреневая (43) > протокатеховая (5,5) > ванилиновая = *n*-гидроксibenзойная (0). В смеси кислот наиболее эффективно окислялась галловая кислота (50%), остальные кислоты в сопоставимых количествах (13–17%). Конверсия фенольных кислот в их смеси увеличивалась в присутствии лизина. При пропускании смеси галловой, протокатеховой, сиреневой, феруловой кислот (0,01 мМ каждой) и лизина (0,02 мМ) через проточную микроколонку иммобилизованная лакказа эффективно окисляла фенольные кислоты, продукты реакции связывались с минеральной фазой, окрашивая ее в темный цвет. По данным высокоэффективной жидкостной хроматографии молекулярные массы веществ, экстрагированных с поверхности минерала, составляли 270–900 Да, то есть образовывались низкомолекулярные вещества типа фульвокислот. Установлена важная роль свободнорадикальных гетерофазных реакций в формировании молекулярного состава жидкой фазы и органо-минеральных комплексов.

Ключевые слова: органическое вещество почв, гумус, природное органическое вещество, гуминовые кислоты, фульвокислоты, свободнорадикальные реакции, фенолоксидаза

DOI: 10.31857/S0032180X22070140

ВВЕДЕНИЕ

Почвы являются главным резервуаром органического вещества в наземных экосистемах. Запасы углерода в почвенном гумусе (1500 Гт С) втрое превышают таковые в биомассе (550 Гт С) [19]. Гумус обуславливает плодородие почв и их функции в биосфере [9]. Процессы образования и деструкции веществ гумуса во многом сформировали и определяют современный климат, однако их природа и состав, а также механизмы стабилизации остаются предметом дискуссий [1, 10, 29, 37, 47].

Традиционно считается, что основу гумуса составляют гуминовые вещества (ГВ) — гетерогенная совокупность веществ, образующихся *de novo* (вне живых организмов) в процессе разложения и трансформации биомолекул органических остатков (гумификации) [5, 8]. Согласно гипотезам, важную роль в образовании ГВ почв играют реакции конденсации [5, 8, 20, 65]. Эта точка зрения отражена в одном из определений ГВ как “серии относительно высокомолекулярных веществ от желтой до темной окраски, образующихся в результате вторичного синтеза” [65]. По принципу

растворимости в щелочах ГВ принято делить на гуминовые кислоты (ГК, растворимы в щелочных условиях, осаждаются при $\text{pH} < 2$), фульвокислоты (ФК, растворимы при всех значениях pH) и гумин (нерастворимый остаток). Гуминовые и фульвокислоты обогащены полярными функциональными группами и считаются наиболее реакционноспособными компонентами гумуса [8, 65].

Ранее ГВ описывали как относительно высокомолекулярные (5–100 кДа) темноокрашенные вещества, устойчивые к биодеструкции [8, 9]. В настоящее время это представление пересматривается [47]. Практически общепринята теория о ГВ как надмолекулярных ассоциатах небольших молекул (около 2–6 кДа) [59, 66]. Предложена модель почвенного континуума, согласно которой органическое вещество почв рассматривается как совокупность биомолекул на разных стадиях деструкции [47]. Реакции вторичного синтеза отрицаются, равно как и существование ГВ как массовых продуктов этого процесса [47]. Международным обществом по изучению гуминовых веществ (IHSS) ГВ в настоящее время определены как “комплексная и гетерогенная смесь полидисперсных материалов, образующихся в результате биохимических и химических реакций в процессе деструкции и трансформации растительных и микробных остатков (гумификации)” (www.humic-substances.org, 2020).

В результате возобновившейся дискуссии о природе гумуса опубликован ряд обзоров в защиту ГВ как специфических соединений почв и других природных сред [28, 37, 56], а также реакций вторичного синтеза как играющих важную роль в образовании этих соединений [29]. Классическим примером таких реакций, лежащим в основе конденсационной теории гумификации [5, 65], является окисление фенольных соединений до фенокси-радикалов и хинонов с последующими спонтанными свободнорадикальными реакциями при участии азотистых и других предшественников [5, 20, 65]. Окисление фенолов – каталитический процесс, который осуществляется в присутствии внеклеточных ферментов – фенолоксидаз и пероксидаз микроорганизмов [5, 21, 36] или абиогенных катализаторов – например, ионов Fe^{3+} , Mn^{4+} в составе почвенных минералов [41]. Образование темноокрашенных ГК-подобных веществ из мономерных фенольных и азотистых предшественников показано во многих работах, в частности *in vitro* в присутствии пероксидазы [5, 14], лакказы [52, 75], тирозиназы [55] или почвенных минералов [41, 43]. Образование ГК-подобных темноокрашенных веществ из грибных фенольных метаболитов и азотистых соединений показано *in vivo* в жидкофазных культурах микроскопических грибов *Epicoccum nigrum*, *Stachybotrys atra*, *S. chartarum*, *Aspergillus sydowi* (работы Haider and Martin, 1967; Martin and Haider, 1969; Haider and Martin, 1970; цит.

по [61]). Ферментативный катализ реакций конденсации эффективнее абиогенного, молекулярные массы продуктов выше [12, 21, 58, 55].

Процессам конденсации способствует наличие границы раздела фаз. В присутствии глинистых минералов увеличивается количество ГК-подобных веществ, образующихся в культурах грибов (Martin et al., 1972; цит по [61]); в присутствии иммобилизованной лакказы образуются более высокомолекулярные продукты из низкомолекулярных фенольных и азотистых предшественников, чем в гомогенной системе [75, 76]. Показано образование ГК-подобных веществ при твердофазном культивировании базидиомицета белой гнили [73], а также ре-полимеризация продуктов деструкции ГК на грибном мицелии при погруженном культивировании лигнолитического гриба [77].

Существенным ограничением лабораторных экспериментов по вторичному синтезу является то, что они проводятся в замкнутых системах и при высоких концентрациях предшественников. Концентрация мономеров составляет обычно 1–10 мг/мл [5, 64], что соответствует 5–50 мМ при молекулярной массе предшественников (фенольных кислот, аминокислот) около 200 г/моль. Это на несколько порядков больше, чем концентрации фенольных кислот в почвенных растворах, составляющие от долей до десятков микромолей [7, 57]. На свободные аминокислоты в почвенных растворах приходится менее 1% от растворенного органического азота, их концентрации обычно составляют 0.1–50 мкМ [46, 74]. Возникает вопрос о возможности протекания биокаталитических реакций вторичного синтеза при низких концентрациях субстрата и о степени полимеризации предшественников в таких условиях.

Скорость и эффективность биокатализа определяется природой фермента. К биокатализаторам свободнорадикальных реакций, распространенным в почвах, относятся лакказы, тирозиназа, пероксидаза [23, 63]. Лакказа (КФ 1.10.3.2, бензендиол : кислород оксидоредуктаза) принадлежит семейству медьсодержащих оксидаз, содержит 4 атома меди в активном центре и катализирует окисление широкого ряда фенольных субстратов и ароматических аминов молекулярным кислородом, который восстанавливается до воды [33, 45]. Фенокси-радикалы и хиноны, образующиеся при каталитическом окислении субстратов, могут подвергаться реакциям спонтанной конденсации с образованием олигомеров и полимеров [45, 72]. Лакказа продуцируется аскомицетами, базидиомицетами и дейтеромицетами [16, 72], лакказоподобные ферменты обнаружены в бактериях [45]. Фермент проявляет высокую активность в подстилках и гумусовых горизонтах почв [17, 30], что предполагает его участие в гетерофазных реакциях при гумификации.

Цель настоящей работы – изучить особенности биотрансформации фенольных кислот лакказой и возможность синтеза макромолекулярных гуминоподобных веществ в динамических условиях при низких концентрациях предшественников. В качестве продуцента фермента взят почвенный базидиомицет *Coprinus comatus* F-2940. Лакказу иммобилизовали на каолините, модифицированном гидроксидом алюминия. Ранее установлено, что при иммобилизации лакказы на этом сорбенте образуются более высокомолекулярные продукты из низкомолекулярных предшественников, чем при иммобилизации на “чистых” глинистых минералах [75, 76]. Изучены некоторые свойства свободного и иммобилизованного фермента, субстратная специфичность в отношении фенольных кислот – предшественников, влияние природы аминокислот на способность к образованию комплексов с фенольными соединениями. Эксперимент по синтезу ГВ в присутствии иммобилизованной лакказы проводили в проточной микроколоне. Нами показана эффективность ее использования для изучения сорбции фенольных кислот модифицированным каолинитом при низких концентрациях веществ [3, 4].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Минерал. В работе использовали каолинит (Просьяновское месторождение, Украина), модифицированный аморфной гидроокисью алюминия (каоал- $\text{Al}(\text{OH})_x$) в количестве 2.5 ммоль $\text{Al}/\text{г}$. Некоторые физико-химические свойства минерала описаны ранее [3].

Фенольные кислоты и аминокислоты. Использовали галловую (GAL), протокатеховую (PCAT), *n*-гидроксibenзойную (HDB), ванилиновую (VAN), феруловую (FER) и сиреневую (SYR) кислоты (Sigma-Aldrich, США). Некоторые свойства кислот описаны ранее [4]. В качестве аминокислот использовали тирозин, L-ДОФА, глицин, лизин, аргинин, триптофан. Все эксперименты с кислотами проводили в 5 mM Na-ацетатном буфере (pH 4.5) – буфер А.

Лакказа. Штамм *Coprinus comatus* VKM F-2940 был взят во Всероссийской коллекции микроорганизмов (VKM, <http://vkm.ru/>). Лакказа гриба *C. comatus* 2940 была наработана и очищена до электрофоретически гомогенного состояния. Для наработки фермента инокулят выращивали 7 дней на среде (г/л): пептон – 2; дрожжевой экстракт – 2; MgSO_4 – 0.2; KH_2PO_4 – 0.3; глюкоза – 2%. Инокулят вносили в колбы на 750 мл, содержащие 200 мл среды Кирка с высоким азотом в 20 mM тартратном буфере (pH 4.5) (г/л): CaCl_2 – 0.01; MgSO_4 – 0.1; KH_2PO_4 – 0.3; глюкоза – 1%; Твин 80 – 0.05%; α -аспарагин – 0.9; NH_4NO_3 – 0.5 и индукторы лакказы – ионы Cu^{2+} (0.1 mM) и

Mn^{2+} (0.5 mM). На 10 сутки культуральную жидкость отделяли и проводили очистку фермента.

Стадии очистки следующие: 1 – *высаливание*. Фермент осаждали из культуральной жидкости $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 90% насыщения с последующим центрифугированием при 15000 g 30 мин. Осадок растворяли в 20 mM Na-ацетатном буфере pH 5.0 (буфер В) и диализовали против этого буфера (мембрана 10 кДа); 2 – *ионообменная хроматография* (на DEAE-Toyorearl). Белковый препарат наносили на колонку, уравновешенную буфером В, промывали тремя объемами этого буфера и элюировали со скоростью 1 мл/мин градиентом NaCl 0–1 M; 3 – *гель-фильтрация* на HiLoad 26/60 Superdex 200 column (GE Healthcare, USA). На колонку, уравновешенную буфером В, содержащим 0.1 M NaCl, наносили белковый препарат и элюировали со скоростью 1 мл/мл. Активные фракции диализовали против буфера А; 4 – *ионообменная хроматография* на колонке UNOQ6 (Bio-Rad, Hercules, CA, США). Диализованный препарат наносили на колонку, уравновешенную буфером В, промывали тремя объемами буфера и элюировали линейным градиентом 0–1 M NaCl в буфере В. Очищенный препарат диализовали против буфера В и использовали в дальнейшей работе.

Молекулярная масса белка (SDS-ПААГ) составляла 71.3 кДа; концентрация белка в полученном препарате (по Бредфорд) – 0.03 мг/мл. Активность фермента определяли спектрофотометрически (спектрофотометр Shimadzu 1800, Япония) по скорости окисления субстрата АБТС (2,2-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфонат) в буфере А при 420 нм. Коэффициент экстинкции АБТС – $\epsilon_{420} = 36.000/\text{M}/\text{см}$ [38]. За единицу активности лакказы (ЕД) принимали количество фермента, катализирующего окисление 1 микромоля АБТС в минуту.

Иммобилизация лакказы. Лакказу иммобилизовывали путем добавления аликвоты фермента в буфер А к навеске минерала. Минерал предварительно уравновешивали с буфером А, встряхивая суспензию 5 мин при 1400 об./мин на термощейкере (TS-100С, Biosan, Латвия). Смесь центрифугировали 1 мин при 18000 g (центрифуга Elmi CM-50, Латвия). Надосадочный раствор заменяли 0.5 мл буфера А, содержащего ферментный препарат, и встряхивали на шейкере в течение 1 ч при 25°C. Далее измеряли активность в равновесном растворе в условных единицах ($\Delta A_{420}/(\text{мин мл})$) с 1 mM АБТС в буфере А. Минерал промывали 1 мл буфера А и оценивали активность в промывке. Эффективность иммобилизации (%) определяли как:

$$\frac{(\text{активность в исходном растворе} - (\text{активность в равновесном растворе} + \text{промывке})) \times 100}{\text{активность в исходном растворе}}$$

При характеристике свойств иммобилизованного фермента использовали навеску минерала 2 мг, в эксперименте в проточной колонке – 20 мг. При количествах белка 0.08 мкг/2 мг минерала и 0.71 мкг/20 мг эффективность иммобилизации составляла 90–100%.

Активность иммобилизованной лакказы измеряли, добавляя 1.5 мл 1.0 мМ АБТС в буфере А к минералу с ферментом. Смесь встряхивали на термощейкере (2 мин), центрифугировали (1 мин), отбирали пробу супернатанта (100 мкл) и процедуру повторяли трижды. Пробы супернатанта разбавляли в 900 мкл буфера и измеряли оптическую плотность при 420 нм. Активность оценивали по линейному приросту оптической плотности и рассчитывали в ЕД/навеску минерала, взятую для эксперимента.

Свойства лакказы. Все реакции проводили в буфере А. рН оптимум свободного и иммобилизованного фермента определяли с фенольным субстратом 2.6 диметоксифенолом (2.6-ДМФ) – 2 мМ в 5 мМ Na-ацетатном буфере в диапазоне рН 4.0–5.8. Термостабильность определяли, инкубируя фермент при заданной температуре 30 мин на термощейкере (1400 rpm, 25°C) и измеряя активность с 1 мМ АБТС. Кинетические константы определяли с 2.6-ДМФ в буфере А при рН 4.5.

Окисление индивидуальных фенольных кислот свободной лакказой. Субстратную специфичность в отношении фенольных кислот определяли для свободного фермента по убыли субстрата (% от исходного). Реакционные смеси объемом 1 мл содержали 2 мМ кислот и 0.05 ЕД лакказы. Реакцию проводили 1, 3 и 5 ч, затем останавливали с помощью 10 мМ NaN₃. Концентрацию кислот определяли методом обратнотазовой жидкостной хроматографии (RP-HPLC) как описано ниже.

Окисление смеси фенольных кислот свободной лакказой *S. comatus* в присутствии и отсутствии аминокислот. Эксперименты проводили в буфере А. Готовили контрольную смесь фенольных кислот – галловой, протокатеховой, ванилиновой, феруловой, сиреновой по 2 мМ каждой. Также готовили аналогичную смесь фенольных кислот с добавлением аминокислоты в концентрации 2 мМ – тирозина, глицина, L-ДОФА, лизина, аргинина, или триптофана. В 1 мл смеси вносили 0.08 ЕД лакказы и инкубировали 1 час при 25°C. Фенольные кислоты до и после эксперимента определяли методом RP-HPLC. Влияние аминокислот на трансформацию фенольных кислот лакказой оценивали

по убыли фенольных кислот в системах с аминокислотами по сравнению с контролем.

Трансформация фенольных кислот в присутствии иммобилизованной лакказы в проточной микроколонке. Использовали тефлоновую микроколонку внутренним диаметром 7 мм, высотой 28 мм, объемом 1 мл. Принципиальная схема колонки приведена в работе [1]. Для удерживания образца минерала в колонке использовали двойные фильтры “синяя лента” (Апекслаб, Россия) на входе и выходе с колонки. Колонку подключали к хроматографической системе низкого давления Bio-Logic LP (BioRad, США) с коллектором фракций (Model 2110, BioRad, США).

Для приготовления исходного раствора фенольных кислот (галловой, протокатеховой, сиреновой, феруловой) навески кислот в эппендорфах растворяли в 200 мкл этанола и количественно переносили в мерную колбу на 100 мл, объем доводили буфером А. Также готовили исходный раствор лизина 0.2 мМ в 100 мл буфера А. Аликвоты исходных растворов использовали для приготовления рабочих растворов (в 200 мл буфера А). Рабочий раствор смеси фенольных кислот содержал 0.01 мМ каждой кислоты в буфере А; рабочий раствор смеси кислот с лизином содержал 0.01 мМ каждой кислоты и 0.02 мМ лизина в буфере А.

В проточном эксперименте 20 мг минерала, содержащего 0.03 ЕД активного фермента (24 мкл препарата, соответствующего 0.72 мкг белка) или то же количество инактивированной лакказы (фермент инактивировали перед иммобилизацией нагреванием 30 мин при 80°C), помещали в колонку, и промывали 3 мл буфера А. Далее раствор откачивали и прокачивали через колонку 50 мл раствора фенольных кислот на скорости 0.1 мл/мин. На выходе из колонки собирали фракции по 2 мл и определяли в них концентрацию кислот методом RP-HPLC. Некоторые фракции объединяли.

Суммарную убыль фенольных кислот в растворе, прошедшем через колонку (нмоль), рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} \text{Убыль вещества (нмоль)} &= \\ &= \sum (C_{\text{исх}} - C_{\text{элюат}}) \cdot V_{\text{фракции}}, \end{aligned}$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация (0.01 мМ = 10 нмоль/мл), $C_{\text{элюат}}$ – концентрация в элюате (нмоль/мл), V – объем фракции (мл).

По окончании проточного эксперимента остатки раствора откачивали из колонки и проводили десорбцию кислот при скорости 0.5 мл/мин сначала

ла 16 мл буфера А, затем 24 мл 50 мМ Na-ацетатного буфера (рН 4.5). Перед сменой буфера раствор откачивали из колонки. Собирали фракции по 2 мл. После эксперимента по десорбции минерал количественно извлекали из колонки. Суспензию центрифугировали (2 мин, 18000 g), супернатант отделяли. Проводили экстракцию веществ, связанных с минералом, сначала 1 мл 0.1 М HCl (30 мин, 1400 об./мин, термошейкер) и затем 1 мл 0.1 М NaOH в атмосфере азота (30 мин, 1400 об./мин, термошейкер). К экстрактам добавляли 20 мг NaF для связывания в комплекс ионов Al. В экстрактах определяли концентрацию кислот методом RP-HPLC и молекулярно-массовые распределения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) как описано ниже.

Анализ фенольных кислот. Кислоты определяли с помощью RP-HPLC на хроматографе Agilent 1100 с диодно-матричным детектором, насосом (QuatPump), термостатом для колонок и инжектором (Rheodyne, Cotati, США). Для разделения фенольных кислот использовали колонку SunerGiHydro-RP (150 × 4.6 мм, 4 мкм, Phenomenex, США). Стартовый раствор (раствор А) содержал 90% H₂O, 5 об. % ацетонитрила и 5 об. % (0.1 мас. %) 3-фторуксусной кислоты. Градиент создавали раствором В, содержащим 95% ацетонитрила и 5 об. % 0.1 мас. % 3-фторуксусной кислоты: 0–20 мин – 5–15% В, 20–30 мин – 15–40% В, 30–40 мин – 40% В. Скорость элюирования составляла 0.5 мл/мин, объем пробы – 20 мкл. Температура колонки – 30°C. Кислоты количественно определяли по площадям хроматографических пиков [3].

Молекулярно-массовые распределения продуктов реакции, сорбированных на минерале. Анализ щелочных экстрактов проводили на хроматографической системе высокого давления Agilent 1100 (см. выше) и колонке TSK-2000 SW, используя 0.1 М фосфатный буфер (рН 7.0) с добавлением 0.1% SDS и 0.05% NaN₃. Скорость потока составляла 0.5 мл/мин. Перед нанесением на колонку, реакцию рН в щелочных пробах доводили до 7.0 путем добавления микроколичеств HCl (15%) и контролируя рН микроэлектродом HI 1330 (Hanna Instruments, США). Колонку калибровали по глобулярным белкам – цитохром (12.5 кДа), рибонуклеаза А (17.8 кДа), химотрипсिनоген А (25 кДа), овальбумин (45 кДа), бычий сывороточный альбумин (67 кДа) (Sigma, США), а также полистиролсульфоновым кислотам (ПСК) с массами 6.8, 10, 17, 32, 77 кДа (Sigma-Aldrich, США). Свободный объем колонки (V₀) определяли по голубому декстрану (2000 кДа), конечный объем (V_i) – по обратному пику растворителя. Молекулярные массы (MW) веществ (кДа) находили по уравнениям:

$$\begin{aligned} \text{калибровка по ПСК: } \lg MW &= \\ &= -2.14V_e/V_0 + 6.96, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{калибровка по белкам: } \lg MW &= \\ &= -2.74V_e/V_0 + 7.55. \end{aligned}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Иммобилизация лакказы *Coprinus comatus* и свойства фермента. Ферменты в почвах в основном связаны с твердой фазой [23], реакции протекают в гетерогенных системах. Распространенными неорганическими сорбентами ферментов являются глинистые минералы, а также слабоокристаллизованные гидроксиды, которые могут существовать как дискретные фазы или осажаться на поверхности минералов [42]. Каолинит, модифицированный гидроксидом алюминия, может поэтому служить приемлемой моделью комплексных минеральных фаз. При модификации каолинита увеличивается площадь поверхности [3], и она приобретает положительный заряд за счет гидроксида алюминия (PZC 8.0–9.2 [40]). Это способствует сорбции лакказы (рI 3–3.5; www.brenda-enzymes.org), фенольных кислот [4], и продуктов их окисления [76].

Эффективность иммобилизации лакказы *C. comatus* на минерале составляла 90–100%. Ранее было показано, что при иммобилизации лакказы гриба *Panus tigrinus* на данном сорбенте и чистом каолините сорбция на первом была на порядок выше [76], таким образом, лакказа связывается преимущественно с гидроксидом алюминия. Высокое сродство к гидроксиду алюминия (изотермы сорбции Н-типа) показано и для лакказы *Trametes villosa* [13].

Оптимум окисления фенольного субстрата 2.6-ДМФ для свободной лакказы находится в области рН 6.0 (табл. 1), что согласуется с литературными данными [18, 34]. У иммобилизованного фермента рН-оптимум смешался в кислую область (рН 4.4). Смещение рН-оптимума – известное явление [49], связанное с возможными конформационными изменениями фермента при сорбции и изменением степени ионизации составляющих его аминокислот [32]. Иммобилизация часто приводит к уменьшению чувствительности фермента к высоким температурам [31, 50], однако термостабильность свободной лакказы *C. comatus* была больше, чем иммобилизованной. Фермент полностью терял активность за 30 мин при 80°C. При иммобилизации ферментов каталитическая активность может уменьшаться или увеличиваться вследствие конформационных изменений белка при сорбции, влияющих на активный центр [31, 72]. Кинетические параметры окисления 2.6-ДМФ при иммобилизации практически не менялись, что было показано также для лакказы *T. villosa* при иммобилизации на гидроксиде алюминия [13]. В настоящей работе это может быть связано со смещением рН-оптимума

Таблица 1. Некоторые свойства свободной и иммобилизованной лакказы *C. comatus* 2940

Лакказа	рН оптимум, 2,6-ДМФ	Термостабильность, %*			Кинетические константы, 2,6-ДМФ		
		40°C	50°C	60°C	K_m , мМ	V_{max} , ЕД/мг	k_{cat} , с ⁻¹
Свободная	6.0	92	83	62	0.23 ± 0.02	22.59 ± 1.11	27.84 ± 0.69
Иммобилизованная	4.4	84	62	14	0.22 ± 0.04	22.71 ± 0.81	26.99 ± 0.96

* Процент от активности при 30°C при инкубации 30 мин при заданной температуре.

при иммобилизации. Кинетические константы были измерены при рН 4.5, что близко к оптимуму иммобилизованного фермента (рН 4.4), тогда как у свободной лакказы при этом рН активность составляла 70% от максимальной (данные не показаны).

Таким образом, лакказа *C. comatus* при иммобилизации на минеральном сорбенте сохраняет высокую каталитическую активность, рН-оптимум смещается в область значений, характерных для кислых почв, что должно благоприятствовать участию фермента в биокаталитических процессах в таких почвах.

Субстратная специфичность лакказы *C. comatus* в отношении фенольных кислот – предшественников ГВ. Фенольные кислоты, изученные в работе, являются типичными продуктами деструкции лигнина и считаются предшественниками гумусовых кислот [65]. Реакционная способность этих соединений во многом определяет состав образующихся гуминовых веществ.

По скорости окисления свободной лакказой *C. comatus* индивидуальные фенольные кислоты образовывали ряд: CAF > FER > GAL = SYR > PCAT > VAN = HDB (рис. 1а). Наиболее эффективно окислялись коричневые кислоты – кофейная и феруловая (72 и 53% за 1 ч), затем гидроксibenзойные – галловая и сиреневая (43%). Ванилиновая кислота реагировала очень слабо (6% через 5 ч инкубации), *n*-гидроксibenзойная кислота изученной лакказой не окислялась.

Скорость-лимитирующей стадией окисления субстратов лакказами является перенос $1e^-$ от субстрата на медь Т1-центра фермента [27]. Реакционная способность лакказы определяется разностью окислительно-восстановительных потенциалов (E°) Т1 центра фермента и субстрата [54], а также стерическими факторами [70]. Окислительно-восстановительный потенциал Т1-центра у лакказ из разных продуцентов составляет 0.4–0.8 В. Наиболее высоким редокс-потенциалом обладают лакказы грибов белой гнили древесины (0.78 В), средним – лакказы почвенных базидиомицетов и аскомицетов (0.47–0.71 В), низким (0.42 В) – лакказы бактерий [27, 54]. Окислительно-восстановительный потенциал фенольных со-

единений находится в диапазоне 0.5–1.2 В [33]. Небольшие электронодонорные заместители (ОН-, NH₂-, Cl-, ОСН₃- СН₃-), особенно в орто-положении, повышают электронную плотность на фенокси-группе и облегчают процесс окисления [67, 70]; стерические факторы у таких заместителей играют небольшую роль [70]. Электроноакцепторные заместители (СООН, СОН, СОR, NO₂) оттягивают на себя электронную плотность и замедляют окисление [26, 70]. Наличием двух электронодонорных ОН-групп в галловой кислоте и двух ОСН₃ групп в сиреневой кислоте в орто-положении к фенокси-группе можно объяснить их высокую скорость окисления по сравнению с протокатеховой и ванилиновой кислотами (рис. 1а). Отсутствие электроноакцепторной СООН-группы, непосредственно связанной с бензольным кольцом, а также позитивный эффект $\alpha=C\beta$ связи на делокализацию электронов [26] способствует эффективному окислению кофейной и феруловой кислот. Лакказа *C. comatus* очень слабо окисляла ванилиновую кислоту, которая является типичным субстратом лакказ грибов белой гнили [24]. Это скорее всего связано с низким редокс-потенциалом лакказ *C. comatus* [34].

Трансформации каждой из фенольных кислот лакказой в их смеси (рис. 1б) значительно отличалась от реакций лакказы с индивидуальными кислотами (рис. 1а). В смеси порядок был следующий (% конверсии за 1 ч): GAL (49.9) > FER (16.9) > SYR (14.7) > PCAT (13.5) > VAN (13.0) (рис. 1б). По величинам окислительно-восстановительных потенциалов (В), определенных разными методами, кислоты образуют ряды: CAF (0.53) < SYR (0.75) < FER (0.82) < VAN (0.88) [39]; GAL (0.26) < CAF (0.31) < FER (0.53) (vs. Ag/AgCl, [26]); CAF (0.45) < SYR (0.49) < VAN (0.73) [62]. Преимущественное окисление галловой кислоты в смеси поэтому можно объяснить ее более низким окислительно-восстановительным потенциалом по сравнению с другими кислотами. В смеси кислот окислялась и ванилиновая кислота, что может быть связано с действием остальных кислот, как редокс-медиаторов [24].

Влияние природы аминокислот на взаимодействие с фенольными кислотами в присутствии лакказы *C. comatus*. Конденсация аминокислот с фе-

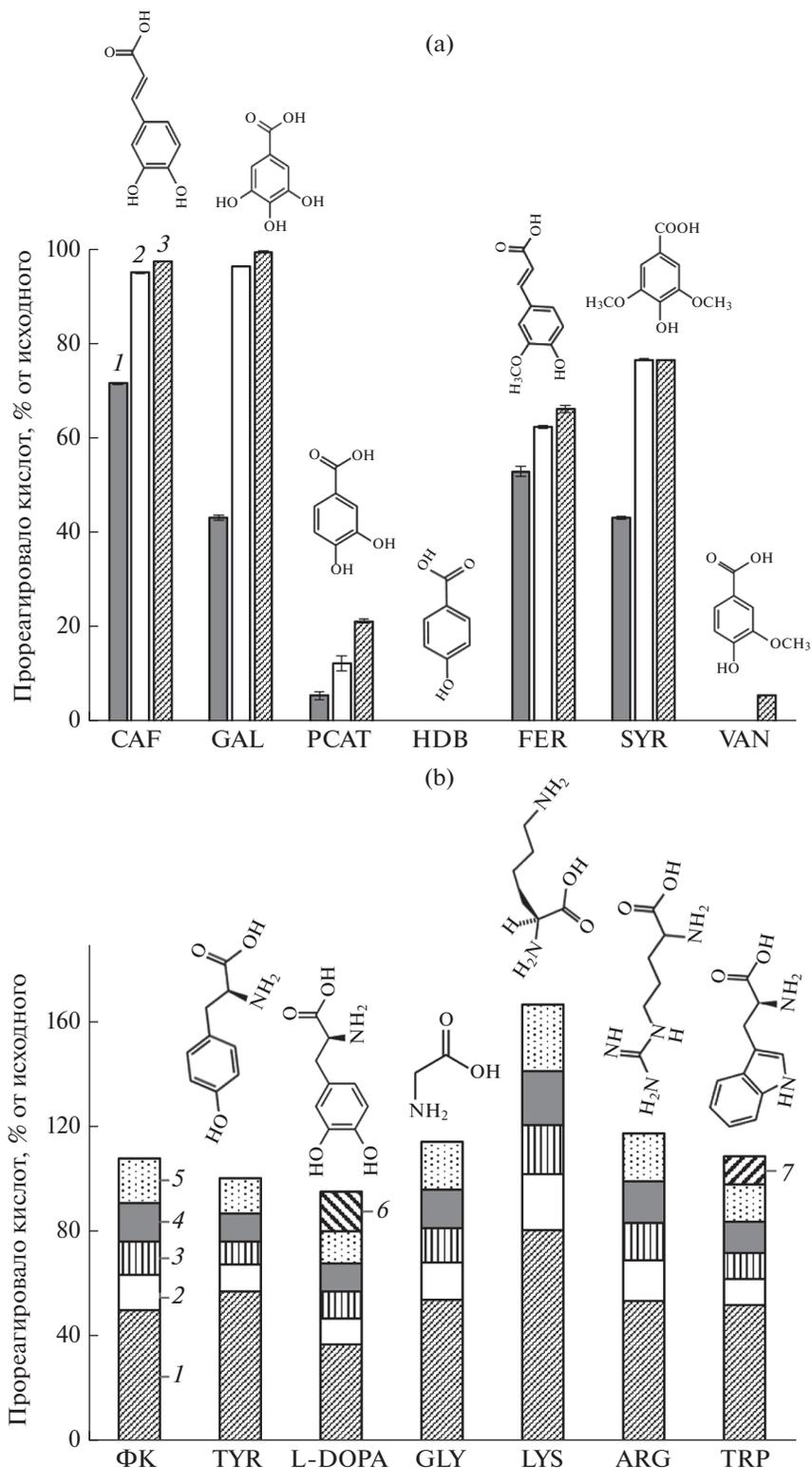


Рис. 1. Трансформация фенольных кислот свободной лакказой *C. comatus* в 5 мМ Na-ацетатном буфере (рН 4.5): (а) окисление индивидуальных фенольных кислот (2 мМ каждой) лакказой (0.05 ЕД активности): 1 – 1 ч реакции; 2 – 3 ч; 3 – 5 ч; (б) окисление фенольных кислот (ФК) лакказой в отсутствие и присутствии аминокислот (2 мМ каждого вещества, 0.08 ЕД лакказы). Реакции проводили на термошейкере (25 С, 1100 rpm) в инкубационных смесях объемом 1 мл. Кислоты: 1 – галловая; 2 – протокатеховая; 3 – ванилиновая; 4 – сиреневая; 5 – феруловая. Аминокислоты: 6 – L-ДОФА; 7 – триптофан.

нольными соединениями считается одним из механизмов включения азота в структуру гумусовых кислот [5, 65]. В качестве модельных аминокислот были взяты алифатическая нейтральная – глицин, алифатические основные – лизин и аргинин, ароматические кислоты – тирозин, триптофан и L-ДОФА (дигидроксифенилаланин). Все эти кислоты обнаруживаются в почвенных растворах [25, 68, 69]. Лизин, аргинин и триптофан относятся к наиболее реакционноспособным, так как они содержат свободные аминогруппу ($-\text{NH}_2$), гуанидиновую группу ($-\text{C}(\text{NH}_2)_2$) и индольное кольцо. Эти группы легко вступают в реакции с карбонильной группой ($\text{C}=\text{O}$) альдегидов, кетонных и липидов, образуя темноокрашенные конденсаты (реакция Майяра) [6], или в реакции с хинонной группой, образуя N-содержащие гетерокомплексы (ГК и ФК-подобные соединения). L-ДОФА является предшественником меланинов – пигментов, сходных с ГВ по свойствам.

Способность аминокислот к взаимодействию с фенольными кислотами оценивали косвенно по увеличению конверсии фенольных кислот лакказой в смесях с аминокислотами по сравнению с контролем без них (рис. 1б). Лакказа *S. comatus* окисляла L-ДОФА и триптофан. В присутствии всех изученных аминокислот за исключением лизина и L-ДОФА количество окисляемых лакказой фенольных кислот значимо не менялось. В присутствии L-ДОФА существенно снижалось количество метаболизированной галловой кислоты (в 1.4 раза). В присутствии лизина степень конверсии каждой из фенольных кислот увеличивалась примерно в 1.5 раза по сравнению с контролем без аминокислот. Это свидетельствует о том, что лизин вступает в реакцию со всеми фенольными кислотами в смеси. Высокая реакционная способность лизина при взаимодействии с фенольными субстратами была показана и ранее [35]. Глицин, часто используемый при моделировании конденсационных реакций гумификации [43, 65], не реагировал с фенольными кислотами в их смеси.

Динамический проточный эксперимент. В динамическом эксперименте использовали кислоты, которые хорошо окислялись лакказой *S. comatus* в гомогенной системе, а также лизин, так как в его присутствии существенно увеличивалась конверсия кислот лакказой (рис. 1б).

В варианте с инактивированным ферментом кислоты образовывали следующий ряд по убыли в растворе, прошедшем через колонку: $\text{GAL} > \text{PCAT} \gg \text{FER} > \text{SYR}$ (табл. 2, рис. 2). Убыль кислот была связана с их сорбцией минералом. Активная сорбция галловой и протокатеховой кислот модифицированным каолинитом показана нами ранее [3, 4] и обусловлена скорее всего образованием хелатных комплексов этих кислот с Al.

В данной работе возможна также сорбция кислот на поверхности иммобилизованного белка [60]. Феруловая и сиреневая кислоты очень слабо сорбировались минералом в присутствии орто-дифенольных кислот, что обусловлено конкуренцией за места связывания [3, 4].

В варианте с активной лакказой убыль фенольных кислот в растворе, прошедшем через колонку, связана с: 1) сорбцией исходных веществ; 2) их окислением/конденсацией с образованием растворимых конъюгатов; 3) сорбцией продуктов окисления. Лакказа эффективно окисляла фенольные кислоты в динамических условиях, несмотря на низкие концентрации веществ. В присутствии лакказы существенно уменьшалось количество сиреневой и феруловой кислот в элюате – в 7.0 и 3.2 раза соответственно по сравнению с контролем с инактивированным ферментом (табл. 2). В наименьшей степени присутствие лакказы было выражено для протокатеховой кислоты, что хорошо согласуется с субстратной специфичностью свободного фермента (рис. 1а).

Для всех кислот, кроме галловой, эффект присутствия биокатализатора наблюдали уже в первой фракции элюата. Убыль галловой кислоты в начале эксперимента была в основном связана с ее сорбцией, о чем свидетельствуют близкие значения потери этого вещества в вариантах с активной и инактивированной лакказой. Сорбция уменьшала концентрацию галловой кислоты в растворе и, соответственно, скорость ее окисления лакказой. Негативное влияние сорбции на окисление галловой кислоты снижалось при заполнении активных центров минерала. С другой стороны, удаление галловой кислоты из реакционной смеси, а также заполнение сорбционных центров минерала способствовало эффективному окислению сиреневой и феруловой кислот уже в первых порциях раствора, проходящего через колонку. В гомогенной системе присутствие галловой кислоты мешало окислению сиреневой и феруловой кислот (рис. 1б). Таким образом, высокое сродство субстрата к минеральной фазе [3], оказывает существенное влияние на гетерофазный ферментативный катализ, определяя состав продуктов реакции.

Вклад лакказы в трансформацию кислот с учетом сорбции оценивали по разности между общей убылью фенольных кислот в варианте с активным ферментом и контроле с инактивированной лакказой. По степени конверсии лакказой в проточных условиях кислоты образовывали ряд $\text{GAL} > \text{FER} > \text{SYR} > \text{PCAT}$ (табл. 2), который согласуется с закономерностями, установленными в гомогенной системе, однако при низких концентрациях субстрата разница в скорости окисления галловой кислоты и остальных кислот была не столь существенной, как при высоких (рис. 1б), что обусловлено причинами, о которых говори-

Таблица 2. Убыль фенольных соединений (ФС) в растворе, прошедшем через колонку, и количество кислот, десорбированных с поверхности минерала (нмоль)

Вариант опыта	Состав смеси	Количество вещества, нмоль			
		GAL*	PCAT	SYR	FER
Убыль кислот в растворе, прошедшем через колонку в первой порции элюата (2 мл)					
Лакказа	ФС	11.49 ± 0.05**	7.56 ± 0.09	4.21 ± 0.31	4.89 ± 0.26
	ФС + лизин	11.98 ± 0.05	7.53 ± 0.09	3.55 ± 0.37	4.89 ± 0.25
Инактивированная лакказа	ФС	10.92 ± 0.04	9.34 ± 0.11	1.28 ± 0.11	2.20 ± 0.12
	ФС + лизин	12.66 ± 0.05	10.51 ± 0.12	0.80 ± 0.07	2.21 ± 0.11
Всего (в 50 мл)					
Лакказа	ФС	133.97 ± 8.76	56.90 ± 7.14	34.79 ± 9.52	47.52 ± 1.54
	ФС + лизин	157.78 ± 10.11	52.78 ± 6.58	41.61 ± 11.32	58.36 ± 1.88
Инактивированная лакказа	ФС	77.17 ± 5.32	36.75 ± 5.29	4.96 ± 1.46	14.84 ± 0.89
	ФС + лизин	70.13 ± 5.00	35.23 ± 4.88	3.15 ± 0.65	12.32 ± 0.68
Конверсия кислот лакказой***					
	ФС	56.80	20.15	29.84	32.68
	ФС + лизин	87.65	17.55	38.46	48.03
Десорбция кислот, связанных с минералом 5 мМ Na-ацетатный буфер					
Лакказа	ФС	1.00	2.09	0.42	2.83
	ФС + лизин	0.56	2.31	0.51	1.97
Инактивированная лакказа	ФС	5.70	7.85	1.87	3.13
	ФС + лизин	4.08	4.02	1.46	3.88
50 мМ Na-ацетатный буфер					
Лакказа	ФС	0.00	2.95	0.00	1.16
	ФС + лизин	0.21	2.27	0.25	1.30
Инактивированная лакказа	ФС	12.41	13.29	0.00	0.78
	ФС + лизин	9.16	11.52	0.28	1.65
Экстракция 0.1 М HCl					
Лакказа	ФС	4.21	6.70	0.15	0.03
	ФС + лизин	3.60	5.16	0.29	0.09
Инактивированная лакказа	ФС	21.11	9.54	0.12	0.09
	ФС + лизин	26.27	12.85	0.06	0.06
Всего десорбировано и экстрагировано кислот					
Лакказа	ФС	5.21 (4)****	11.74 (21)	0.57 (2.0)	4.02 (8)
	ФС + лизин	4.37 (3)	9.74 (18)	1.05 (2.5)	3.36 (6)
Инактивированная лакказа	ФС	39.22 (51)	30.68 (83)	1.99 (40)	4.00 (27)
	ФС + лизин	39.51 (56)	28.39 (81)	1.80 (57)	5.59 (45)

* GAL – галловая кислота, PCAT – протокатеховая, SYR – сиреневая, FER – феруловая.

** Среднее ± стандартное отклонение.

*** Конверсия рассчитана как разность между общей убылью фенольных кислот в смесях с активным ферментом и контролем с инактивированным ферментом.

**** В круглых скобках процент от общей убыли мономеров в растворе, прошедшем через колонку.

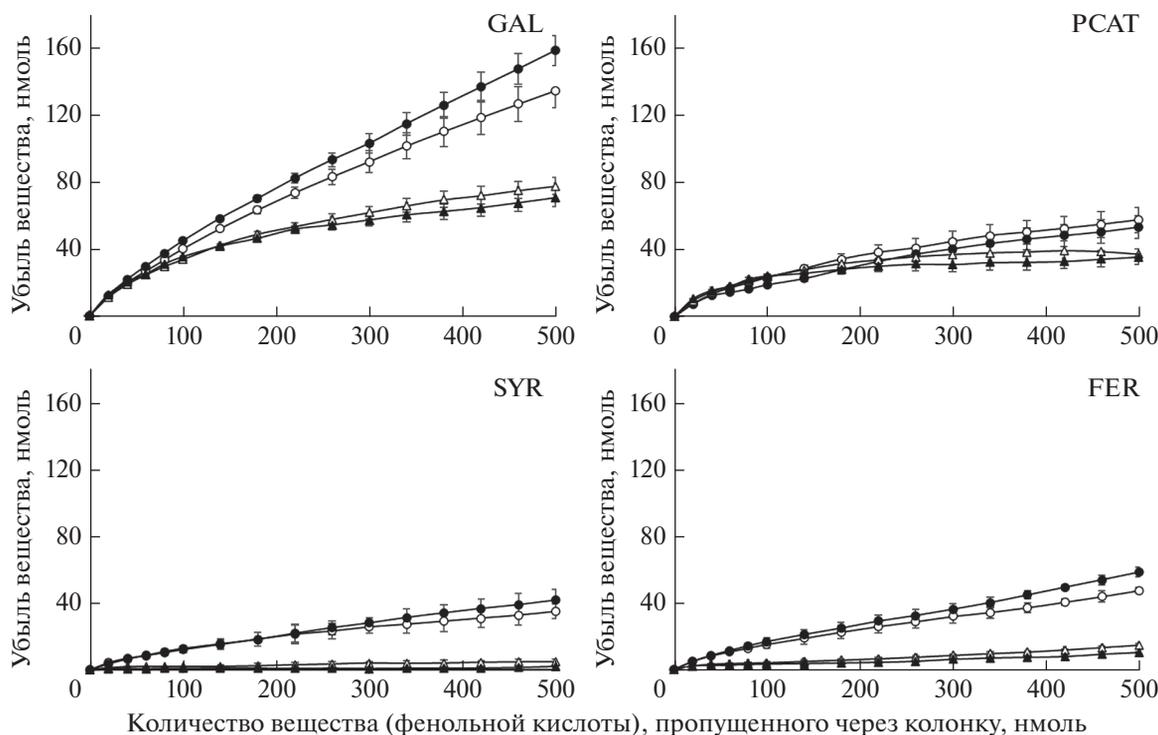


Рис. 2. Трансформация фенольных кислот (0.01 мМ каждой) иммобилизованной лакказой *C. comatus* в отсутствие (открытые символы) и присутствии (темные символы) лизина (0.02 мМ) в проточной микроколонке. Круглые символы – активный фермент (0.03 ЕД, 0.7 мкг белка), треугольные – контроль с инактивированным ферментом (0.7 мкг белка). GAL – галловая кислота, PCAT – протокатеховая кислота, SYR – сиреневая кислота, FER – феруловая кислота. Общую убыль вещества в элюате (нмоль) рассчитывали как $\sum(C_{\text{исх}} - C_{\text{элюат}}) \cdot V_{\text{фракции}}$, где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация кислоты (0.01 мМ = 10 нмоль/мл), $C_{\text{элюат}}$ – концентрация кислоты на выходе из колонки (нмоль/мл), V – объем фракции (мл).

лось выше. Степень конверсии всех фенольных кислот, кроме протокатеховой, увеличивалась в присутствии лизина. Таким образом, свободно-радикальные реакции взаимодействия азотистых и фенольных соединений могут осуществляться в условиях промывного режима и при низких концентрациях веществ, характерных для почв.

Десорбция фенольных кислот и состав органо-минеральных комплексов. Об образовании продуктов свободнорадикальной конденсации и их составе можно косвенно судить по количеству и составу мономеров, десорбированных с поверхности минерала в вариантах с активным и инактивированным ферментом. Для этого проводили десорбцию ацетатным буфером возрастающей концентрации и затем экстракцию 0.1 М HCl. 5 мМ буфер предположительно десорбирует кислоты, связанные электростатическими и водородными связями, 50 мМ буфер десорбирует кислоты, образующие внутрисферные комплексы [4]. В присутствии HCl происходит растворение гидроксида алюминия, которым модифицирована поверхность каолинита, и переход в раствор связанных с ним веществ.

Феруловая и сиреневая кислоты в основном десорбировались 5 мМ ацетатным буфером, галловая и протокатеховая – 50 мМ буфером и 0.1 М HCl (рис. 3, табл. 2), что согласуется с данными, полученными ранее [4]. Количество кислот, десорбированных с поверхности минерала ацетатным буфером, было существенно ниже в вариантах с активной лакказой (рис. 3а, 3б, табл. 2) по сравнению с контролем с инактивированным ферментом (рис. 3с, 3д). Та же тенденция наблюдалась и в кислых экстрактах. Общее количество галловой, сиреневой и феруловой кислот извлеченных с поверхности минерала в варианте с инактивированным ферментом составляло 27–56% от их убыли в растворе, протокатеховой кислоты – около 80% (рис. 4). В варианте с активной лакказой эти величины резко уменьшались, составляя 5–8% для галловой, сиреневой и феруловой кислот и 30–40% для протокатеховой, что соответствует субстратной специфичности фермента. Наблюдаемую разницу можно считать косвенным показателем конденсации фенольных кислот и сорбции продуктов конденсации минералом. Можно предполагать, что среди последних преобладали продукты окисления галловой кис-

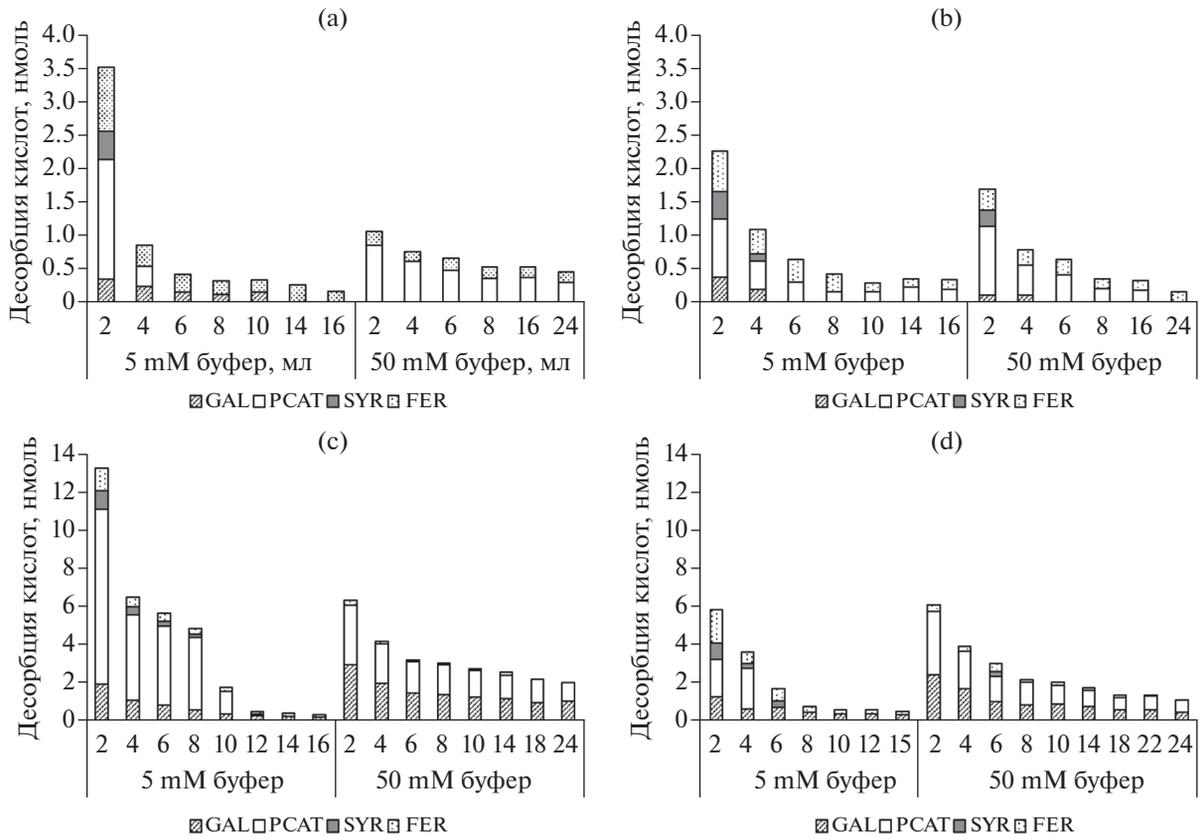


Рис. 3. Десорбция кислот, сорбированных на минерале, 5 и 50 мМ ацетатным буфером в проточном эксперименте: (а) смесь кислот без лизина, лакказы 0.08 ЕД; (б) смесь кислот с лизином, лакказы 0.08 ЕД; (с) смесь кислот без лизина, инактивированная лакказа; (д) смесь кислот с лизином, инактивированная лакказа.

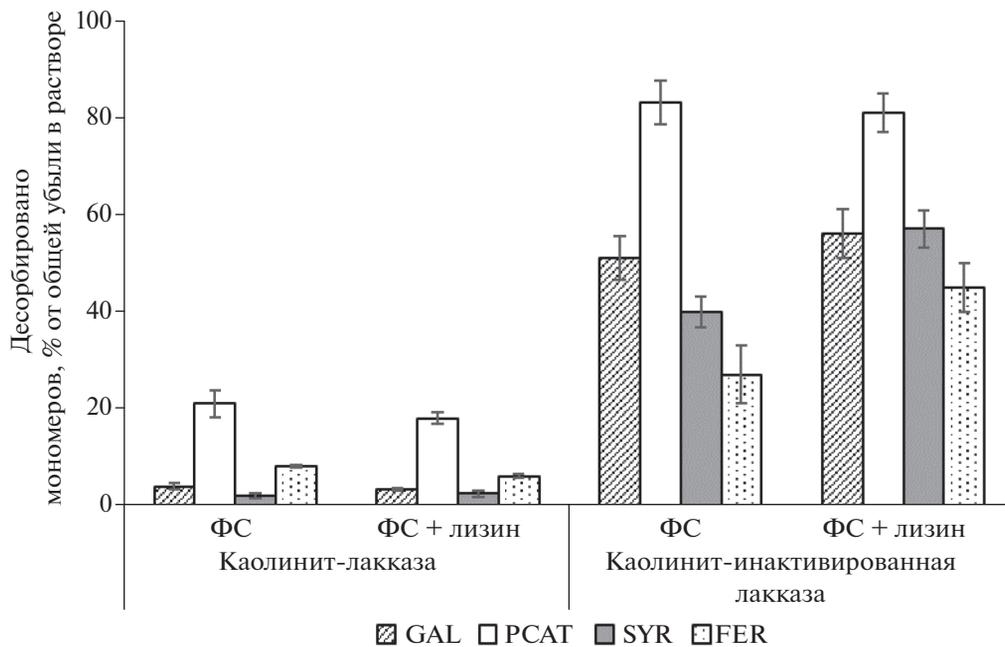


Рис. 4. Количество фенольных мономеров, извлеченных (десорбированных ацетатным буфером и экстрагированных 0.1 М HCl) с поверхности минерала в опыте в проточной микроколонке в вариантах с активной и инактивированной лакказой (% от общей убыли в растворе, прошедшем через колонку).

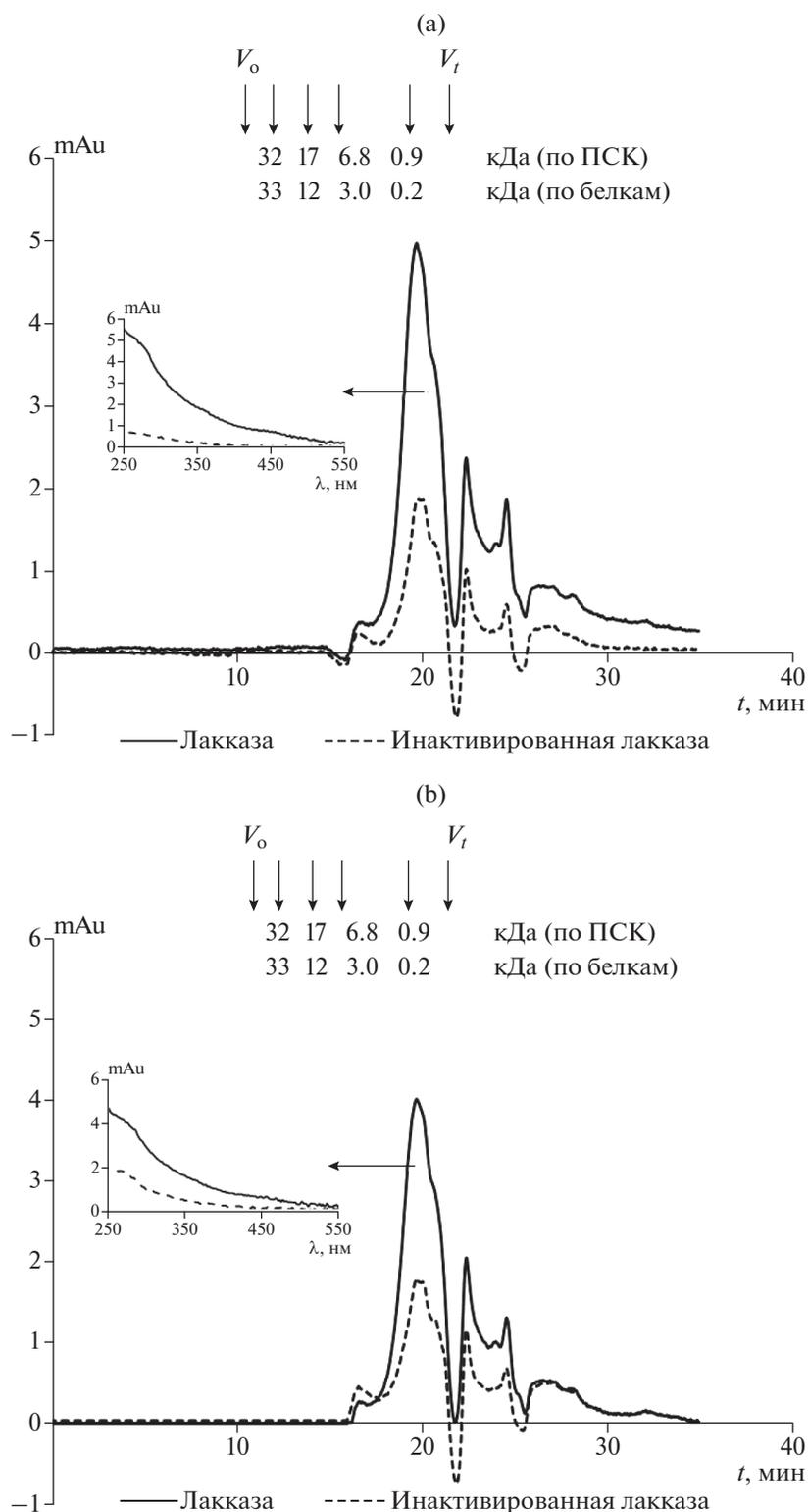


Рис. 5. Молекулярно-массовые распределения веществ, связанных с поверхностью минерала и десорбированных 0.1 М NaOH после экстракции 0.1 М HCl: (a) – варианты без лизина, (b) – с лизином. Хроматографическая система высокого давления Agilent 1100, колонка TSK-2000 SW, 0.1 М фосфатный буфер (pH 7.0) с добавлением 0.1% SDS и 0.05% NaN₃.

лоты, о чем свидетельствует убыль ее в растворе, относительно малое количество мономеров, десорбированных с поверхности минерала (рис. 3, табл. 2), а также окрашивание поверхности минерала в темный цвет.

Молекулярно-массовые распределения продуктов реакции, связанных с поверхностью минерала. На хроматограммах щелочных экстрактов, полученных для вариантов с активной лакказой и инактивированным ферментом, присутствовали основной пик, выходящий близко к общему объему колонки, а также ряд “сорбционных” пиков, выходящих за разделяющим объемом колонки (рис. 5а, 5б) и принадлежащих, судя по спектрам, мономерам феруловой и сиреневой кислот (данные не показаны). Молекулярную массу основного пика оценить было трудно в связи с его положением близко к разделяющему объему колонки. При калибровке по глобулярным белкам она составляла около 270 Да, при калибровке по ПСК — 900 Да. Спектр веществ основного пика в варианте с активной лакказой существенно отличался как от спектров мономеров, так и от спектра основного пика в варианте с инактивированным ферментом значительным увеличением поглощения в видимой области (см. вставку на рис. 5). Это может свидетельствовать об образовании темноокрашенных олигомеров. Для фенольных соединений, в том числе ванилиновой и сиреневой [48], галловой [11], феруловой [22], кофейной [15] кислот хорошо известно образование димеров и тримеров (включая хинон-димеры) посредством С–С и С–О–С связей при их окислении лакказой и пероксидазой, а также димеризация с образованием сопряженных двойных связей [53]. В настоящей работе об образовании димеров/олигомеров и их связывании с твердой фазой свидетельствует существенная разница между количеством десорбированных мономеров в смесях с активным и инактивированным ферментом (рис. 4, табл. 2).

Ранее [75] нами показано образование полимерных ГК-подобных веществ (с массами 10–75 кДа, гель-фильтрация) в статических условиях в присутствии лакказы гриба белой гнили *Panus tigrinus*, иммобилизованной на модифицированном каолините. Смесь предшественников содержала кофейную, галловую, ванилиновую, феруловую, *n*-гидроксibenзойную кислоты (0.15 мг или 0.8 мМ каждой), аминокислоты триптофан (0.10 мг или 0.5 мМ), фенилаланин (0.1 мг или 0.6 мМ) и аргинин (0.05 мг или 0.3 мМ) и 0.08 ЕД лакказы. Эффективная полимеризация могла быть обусловлена несколькими причинами: 1) более высокой концентрацией субстратов; 2) высокой реакционной способностью фермента — лакказа *P. tigrinus* окисляет фенольные кислоты эффективнее, чем лакказа *S. comatus* (данные не показаны); 3) составом фенольных и азотистых мономеров, вклю-

чая кофейную кислоту, которая окисляется быстрее, чем галловая (рис. 1а); 4) более длительным временем взаимодействия.

В проточном эксперименте фактором, ограничивающим полимеризацию, может быть низкая концентрация субстрата, определяющая скорость ферментативной реакции. Концентрация 0.01 мМ была на 1–2 порядка меньше значений K_m (0.13–10 мМ) для лакказ при окислении фенольных соединений [70]. Тем не менее, даже в этих условиях происходит эффективная конверсия галловой, сиреневой и феруловой кислот лакказой (рис. 2, 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в проточных условиях, моделирующих промывной режим почв гумидного климата, при концентрациях мономеров в пределах значений, характерных для почвенных растворов и в присутствии иммобилизованной лакказы почвенного продуцента образуются низкомолекулярные вещества типа фульвокислот. Показана важная роль гетерофазных реакций в формировании состава жидкой фазы и органо-минеральных комплексов. В отсутствие лакказы ведущую роль в распределении фенольных кислот между твердой и жидкой фазой играет структура кислот. Ортодифенолы (галловая, протокатеховая кислоты) значительно эффективнее взаимодействуют с минеральной фазой, содержащей гидроксид алюминия, чем метоксизамещенные соединения (сиреневая и феруловая кислоты). В присутствии иммобилизованной лакказы распределение кислот между твердой и жидкой фазами определяется как способностью кислот к окислению, зависящей от окислительно-восстановительного потенциала, так и взаимодействиями с минеральной фазой. При свободных сорбционных центрах на минерале и низких концентрациях субстрата селективная сорбция одного из субстратов может мешать (в случае галловой кислоты), так и способствовать (в случае феруловой и сиреневой кислот) ферментативному катализу в гетерогенной системе, определяя состав продуктов реакции. Наибольшей реакционной способностью в смеси кислот обладала галловая кислота, затем сиреневая и феруловая кислоты. Установлена важная роль лизина в формировании конъюгатов с фенольными соединениями в присутствии лакказы как в статических, так и проточных условиях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-14-01207 (эксперименты с лакказой) и госзадания № 121040800154-8 (сорбция кислот минералом с инактивированной лакказой). Работа выполнена в рамках Междисциплинарной научно-образовательной

школы МГУ имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермолин М.С., Федюнина Н.Н., Карандашев В.К., Федотов П.С. Изучение подвижности наночастиц оксида церия в почвах с использованием динамического экстрагирования в микроколонке и вращающейся спиральной колонке // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 624–633. <https://doi.org/10.1134/S1061934819080070>
2. Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В., Артемьева З.С., Козут Б.М. Гуминовые вещества – гипотезы и реальность (обзор) // Почвоведение. 2021. № 8. С. 1449–1480.
3. Заварзина А.Г., Ермолин М.С., Демин В.В., Федотов П.С. Взаимодействие смеси фенольных кислот с модифицированным каолинитом в статических и динамических условиях // Почвоведение. 2018. № 8. С. 1004–1013. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18080129>
4. Заварзина А.Г., Ермолин М.С., Демин В.В., Федотов П.С. Влияние уксусной кислоты и ацетатионов на сорбцию–десорбцию смеси фенольных кислот модифицированным каолинитом // Почвоведение. 2020. № 8. С. 948–958. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20080171>
5. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 315 с.
6. Космачевская О.В. Вездесущая реакция Майяра // Химия и жизнь. 2012. № 2. <https://hij.ru/read/92/>
7. Малинина М.С., Иванилова С.В. Фенольные соединения в растворах различных типов почв Центрального лесного заповедника // Почвоведение. 2008. № 4. С. 421–430. <https://doi.org/10.1134/S1064229308040030>
8. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
9. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 258 с.
10. Семенов В.М., Тулина А.С., Семенова Н.А., Иванникова Л.А. Гумификационные и негумификационные пути стабилизации органического вещества в почве (обзор) // Почвоведение. 2013. № 4. С. 393–407. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13040114>
11. Ahn B.J., Gaikwad K.K., Lee Y.S. Characterization and properties of LDPE film with gallic-acid-based oxygen scavenging system useful as a functional packaging material // J. App. Pol. Sci. 2016. V. 133(43). <https://doi.org/10.1002/app.44138>
12. Ahn M.Y., Martinez C.E., Archibald D.D., Zimmerman A.R., Bollag J.M., Dec J. Transformation of catechol in presence of a laccase and birnessite // Soil Biol Biochem. 2006. V. 38. P. 1015–1020. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.08.016>
13. Ahn M.Y., Zimmerman A.R., Martinez C.E., Archibald D.D., Bollag J.M., Dec J. Characteristics of *Trametes villosa* laccase adsorbed on aluminum hydroxide // Enz. Microb. Technol. 2007. V. 41. P. 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.12.014>
14. Alexandrova L.N., Arshavskay T.Th., Dorfman F.M., Lyuzin M.F., Yurlova O.V. Humus acids and their organo-mineral derivatives in soil // Int. Soil Sci. Congr. Trans. 1968. V. 3(9). P. 143–152.
15. Arakawa R., Yamaguchi M., Hotta H., Osakai T., Kimoto T. Product analysis of caffeic acid oxidation by on-line electrochemistry/electrospray ionization mass spectrometry // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2004. V. 15(8). P. 1228–1236. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2004.05.007>
16. Baldrian P. Fungal laccases-occurrence and properties // FEMS Microbiol. Rev. 2006. V. 30. P. 215–242. <https://doi.org/10.1111/j.1574-4976.2005.00010.x>
17. Baldrian P., Snajdr J. Lignocellulose-degrading enzymes in soil // Soil Enzymology. V. 22. Soil Biology. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 167–186.
18. Bao S., Teng Z., Ding S. Heterologous expression and characterization of a novel laccase isoenzyme with dyes decolorization potential from *Coprinus comatus* // Molecular Biology Reports. 2012. V. 40(2). P. 1927–1936. <https://doi.org/10.1007/s11033-012-2249-9>
19. Batjes N.H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world // Eur. J. Soil Sci. 2014. V. 65. P. 4–21. https://doi.org/10.1111/ejss.12114_2
20. Bollag J.M., Dec J., Huang P.M. Formation mechanisms of complex organic structures in soil habitats // Adv. Agron. 1997. V. 63. P. 237–265. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60245-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60245-X)
21. Bollag J.M., Meyers C., Pal S., Huang P.M. The Role of Abiotic and Biotic Catalysts in the Transformation of Phenolic Compounds // Environmental Impact of Soil Component Interactions. Lewis, Boca Raton, 1995. P. 299–310.
22. Bunzel M., Ralph J., Brüning P., Steinhart H. Structural identification of dehydrotriferulic and dehydrotetraferulic acids isolated from insoluble maize bran fiber // J. Agr. Food Chem. 2006. V. 5(17). P. 6409–6418. <https://doi.org/10.1021/jf061196a>
23. Burns R.G., DeForest J.I., Marxsen J., Sinsabaugh R.I., Stromberger M.E., Wallenstein M.D., Weintraub M.N., Zoppini A. Soil enzymes in a changing environment: current knowledge and future directions // Soil Biol. Biochem. 2013. V. 58. P. 216–234. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.11.009>
24. Cañas A.I., Camarero S. Laccases and their natural mediators: biotechnological tools for sustainable eco-friendly processes // Biotechnol Adv. 2010. V. 28. P. 694–705. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.05.002>
25. Cao X., Ma Q., Zhong C., Yang X., Zhu L., Zhang J. et al. Elevational Variation in Soil Amino Acid and Inorganic Nitrogen Concentrations in Taibai Mountain, China // PLoS ONE. 2016. V. 11. e0157979. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0157979>

26. *Chiorcea-Paquim A., Enache T.A., De Souza Gil E., Oliveira-Brett A.M.* Natural phenolic antioxidants electrochemistry: towards a new food science methodology // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2020. P. 1–47. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12566>
27. *Christenson A., Dimcheva N., Ferapontova E.E. et al.* Direct Electron Transfer Between Ligninolytic Redox Enzymes and Electrodes // *Electroanalysis.* 2004. V. 16. № 1314. P. 1074–1092. <https://doi.org/10.1002/elan.200403004>
28. *Dou S., Shan J., Song X., Cao R., Wu M., Li Ch., Guan S.* Are humic substances soil microbial residues or unique synthesized compounds? A perspective on their distinctiveness // *Pedosphere.* 2020. V. 30(2). P. 159–167. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(20\)60001-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(20)60001-7)
29. *De Nobili M., Bravo C., Chen Y.* The spontaneous secondary synthesis of soil organic matter components: a critical examination of the soil continuum model theory // *Appl. Soil Ecol.* 2020. V. 154. P. 10365. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103655>
30. *Eichlerová I., Šnajdr J., Baldrian P.* Laccase activity in soils: considerations for the measurement of enzyme activity // *Chemosphere.* 2012. V. 88. P. 1154–1160. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.019>
31. *Fernández-Fernández M., Sanromán M.Á., Moldes D.* Recent developments and applications of immobilized laccase // *Biotechnol. Adv.* 2013. V. 31. P. 1808–1825. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.013>
32. *Frankenberger W.T., Jr., Johanson J.B.* Effect of pH on enzyme stability in soils // *Soil Biol Biochem.* 1982. V. 14. P. 433–437. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(82\)90101-8](https://doi.org/10.1016/0038-0717(82)90101-8)
33. *Giardina P., Faraco V., Pezzella C., Piscitelli A., Vanhulle S., Sannia G.* Laccases: a never-ending story // *Cell. Mol. Life Sci.* 2009. V. 67(3). P. 369–385. <https://doi.org/10.1007/s00018-009-0169-1>
34. *Gu C., Zheng F., Long L., Wang J., Ding S.* Engineering the Expression and Characterization of Two Novel Laccase Isoenzymes from *Coprinus comatus* in *Pichia pastoris* by Fusing an Additional Ten Amino Acids Tag at N-Terminus // *PLoS ONE.* 2014. V. 9(4). P. e93912. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0093912>
35. *Haider K., Frederick L.R., Flaig W.* Reactions between amino acid compounds and phenols during oxidation // *Plant Soil.* 1965. V. 22. P. 49–64. <https://www.jstor.org/stable/42932090>
36. *Haider K., Schäffer A.* Soil biochemistry. Science Publishers, Jersey, Plymouth, 2009. P. 132.
37. *Hayes M.H.B., Swift R.S.* Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water // *Adv. Agronomy.* 2020. V. 163. Ch. 1. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.05.001>
38. *Heinfling A., Martinez A.T., Martinez M.J. et al.* Purification and characterization of peroxidases from the dye-decolorizing fungus *Bjerkandera adusta* // *FEMS Microbiol. Lett.* 1998. V. 428. P. 43–50. [https://doi.org/10.1016/S0014-5793\(98\)00512-2](https://doi.org/10.1016/S0014-5793(98)00512-2)
39. *Hradkova I., Filip V.* Antioxidant Stability of Phenolic Acids and Their Esters // *Czech J. Food Sci.* 2009. V. 27. P. 41–44.
40. *Hsu P.H.* Aluminum hydroxides and oxyhydroxides // *Minerals in soil environments.* SSSA Book Series No. 1. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1989. P. 331.
41. *Huang P.M.* Abiotic Catalysis. Handbook of Soil Science. CRC, Boca Raton, FL, 2000. P. 303–334.
42. *Huang P.M.* The role of short-range ordered mineral colloids in abiotic transformation of organic compounds in the environment // *Environmental impact of soil component interactions. 1. Natural and Anthropogenic Organics.* Boca Raton, FL: CRC/Lewis Publishers, 1995. P. 135.
43. *Huang P.M., Hardie A.G.* Formation Mechanisms of Humic Substances in the Environment // *Biophysico Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems.* Ch. 2. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. P. 84–98.
44. International Humic Substances Society (IHSS). 2021. What are humic substances? Available online at <http://humic-substances.org/what-arehumic-substances-2/>
45. *Janusz G., Pawlik A., Swiderska-Burek U., Polak J., Sulej J., Jarosz-Wilkołazka A., Paszczyński A.* Laccase properties, physiological functions, and evolution // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21(3). P. 966. <https://doi.org/10.3390/ijms21030966>
46. *Jones D.L., Owen A.G., Farrar J.F.* Simple method to enable the high resolution determination of total free amino acids in soil solutions and soil extracts // *Soil Biol Biochem.* 2002. V. 34. P. 1893–1902. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00203-1](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00203-1)
47. *Lehmann J., Kleber M.* The contentious nature of soil organic matter // *Nature.* 2015. V. 528. P. 60–68. <https://doi.org/10.1038/nature16069>
48. *Leonowicz A., Edgehill R.U., Bollag J.M.* The effect of pH on the transformation of syringic and vanillic acids by the laccases of *Rhizoctonia praticola* and *Trametes versicolor* // *Arch Microbiol.* 1984. V. 137. P. 89–96. <https://doi.org/10.1007/BF00414446>
49. *Leonowicz A., Sarkar J.M., Bollag J.M.* Improvement in stability of an immobilized fungal laccase // *Appl Microbiol Biotechnol.* 1988. V. 29. P. 129–135.
50. *Li Na., Xia Q., Niu M., Ping Q., Xiao H.* Immobilizing laccase on different species wood biochar to remove the chlorinated Biphenyl in Wastewater // *Scientific Reports.* 2018. V. 8. P. 13947. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32013-0>
51. *Lisov A., Belova O., Zavarzina A., Konstantinov A., Leontievsky A.* The role of laccase from zygomycetous fungus *Mortierella elasson* in humic acids degradation // *Agron.* 2021. V. 11. P. 2169. <https://doi.org/10.3390/agronomy11112169>
52. *Liu S.Y., Freyer A.J., Minard R.D., Bollag J.M.* Enzyme-catalyzed complex formation of amino acid esters and phenolic humus constituents // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1985. V. 49. P. 337–342. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900020013x>
53. *Magario I., García Einschlag F.S., Rueda E.H., Zygadlo J., Ferreira M.L.* Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using different Fe-based catalytic systems // *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2012. V. 352. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.006>

54. *Morozova O.L., Shumakovich G.P., Gorbacheva M.A., Shleev S.V., Yaropolov A.I.* "Blue" laccases // *Biokhimiya*. 2007. V. 72. № 10. P. 1396–1412. <https://doi.org/10.1134/s0006297907100112>
55. *Naidja A., Huang P.M., Dec J., Bollag J.M.* Comparison of the reaction products from the transformation of catechol catalyzed by birnessite or tyrosinase // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1998. V. 62. P. 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.08.016>
56. *Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M. et al.* Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters // *J. Environ. Qual.* 2019. V. 48. P. 217–232. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041>
57. *Olofsson M.A., Norström S.H., Bylund D.* Evaluation of sampling and sample preparation procedures for the determination of aromatic acids and their distribution in a podzol soil using liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Geoderma*. 2014. V. 23. P. 373–380. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.06.005>
58. *Pal S., Bollag J.M., Huang P.M.* Role of abiotic and biotic catalysts in the transformation of phenolic compounds through oxidative coupling reactions // *Soil Biol. Biochem.* 1994. V. 26. P. 813–820. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(94\)90297-6](https://doi.org/10.1016/0038-0717(94)90297-6)
59. *Piccolo A.* The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil sciences // *Adv. Agron.* 2002. V. 75. P. 57–134. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)75003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)75003-7)
60. *Sęczyk Ł., Świeca M., Kapusta I., Gawlik-Dziki U.* Protein–Phenolic Interactions as a Factor Affecting the Physicochemical Properties of White Bean Proteins // *Molecules*. 2009. V. 24(3). P. 408. <https://doi.org/10.3390/molecules24030408>
61. *Schaeffer A., Nannipieri P., Kästner M., Schmidt B., Böttnerweck J.* From humic substances to soil organic matter—microbial contributions. In honor of Konrad Haidler and James P. Martin for their outstanding research contribution to soil science // *J. Soils Sediments*. 2015. V. 15. P. 1865–1881. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1177-4>
62. *Simić A., Manojlović D., Šegan D., Todorović M.* Electrochemical behavior and antioxidant and prooxidant activity of natural phenolics // *Molecules*. 2007. V. 12. P. 2327–2340. <https://doi.org/10.3390/12102327>
63. *Sinsabaugh R.L.* Phenol oxidase, peroxidase and organic matter dynamics of soil // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 391–404. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.10.014>
64. *Shindo H., Huang P.M.* Catalytic effects of manganese(IV), iron(III), aluminum and silicon oxides on the formation of phenolic polymers // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1984. V. 48. P. 927–934. <https://doi.org/10.2136/sssaj1984.03615995004800040045x>
65. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions. N.Y.: John Wiley & Sons, 1994. 512 p.
66. *Sutton R., Sposito G.* Molecular structure in humic substances: The new view // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 9009–9015. <https://doi.org/10.1021/es050778q>
67. *Tadesse M.A., D'Annibale A., Galli C., Gentili P., Sergi F.* An assessment of the relative contributions of redox and steric issues to laccase specificity towards putative substrates // *Org. Biomol. Chem.* 2008. V. 6. P. 868–878. <https://doi.org/10.1039/B716002J>
68. *Warren C.R., Taranto M.T.* Temporal variation in pools of amino acids, inorganic and microbial N in a temperate grassland soil // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.11.017>
69. *Werdin-Pfisterer N.R., Kielland K., Boone R.D.* Soil amino acid composition across a boreal forest successional sequence // *Soil Biol. Biochem.* 2009. V. 41. P. 1210–1220. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.03.001>
70. *Xu F.* Oxidation of phenols, anilines, and benzenethiols by fungal laccases: correlation between activity and redox potentials as well as halide inhibition // *Biochem.* 1996. V. 35. P. 7608–7614. <https://doi.org/10.1021/bi952971a>
71. *Xu F.* Effects of redox potential and hydroxide inhibition on the pH activity profile of fungal laccases // *J. Biol. Chem.* 1997. V. 272. P. 924–928. <https://doi.org/10.1074/jbc.272.2.924>
72. *Yang J., Li W., Ng T.B., Deng X., Lin J., Ye X.* Laccases: Production, Expression Regulation, and Applications in Pharmaceutical Biodegradation // *Front. Microbiol.* 2017. V. 8. P. 832. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00832>
73. *Yavmetdinov I.S., Stepanova E.V., Gavrilova V.P., Lokshin B.V., Perminova I.V., Koroleva O.V.* Isolation and characterization of humin-like substances produced by wood-degrading white-rot fungi // *Appl. Biochem. Microbiol. Moscow*. 2003. V. 39. P. 257–264.
74. *Yu Z., Zhang Q., Kraus T.E.C., Dahlgren R.A., Anastasio C., Zasoski R.J.* Contribution of amino compounds to dissolved organic nitrogen in forest soils // *Biogeochemistry*. 2002. V. 61. P. 173–198. <https://www.jstor.org/stable/1469810>
75. *Zavarzina A.G.* A mineral support and biotic catalyst are essential in the formation of highly polymeric soil humic substances // *Eurasian Soil Sci.* 2006. V. 39. P. S48–S53. <https://doi.org/10.1134/S1064229306130096>
76. *Zavarzina A.* Heterophase synthesis of humic acids in soils by immobilized phenol oxidases // *Soil Enzymology*. V. 22. Soil Biology. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 207–228. https://doi.org/10.1007/978-3-642-14225-3_10
77. *Zavarzina A.G., Lisov A.V., Leontievsky A.A.* The role of ligninolytic enzymes laccase and a versatile peroxidase of the white-rot fungus *Lentinus tigrinus* in biotransformation of soil humic matter: comparative in vivo study // *J. Geophys. Res. Biogeosciences*. 2018. V. 123. P. 1–16. <https://doi.org/10.1029/2017JG004309>
78. *Zavarzina A., Lisov A., Leontievsky A., Zavarzin A.* Fungal oxidoreductases and humification in forest soils // *Soil Enzymology*. V. 22. Soil Biology. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 187–205. https://doi.org/10.1007/978-3-642-14225-3_11

Heterophase Synthesis of Humic Substances at Low Substrate Concentrations and Flow-Through Conditions

A. G. Zavarzina^{1, *}, V. V. Demin¹, O. V. Belova², A. A. Leontievsky², and A. V. Lisov²

¹ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119992 Russia*

² *FRC "Puschino scientific centre of biological research RAS", Skryabin Institute of biochemistry and physiology of microorganisms, Puschino, 142290 Russia*

**e-mail: zavarzina@mail.ru*

Humic substances (HS) are defined as heterogeneous and polydisperse compounds formed in soils, sediments and waters during the decay and transformation of organic residues (the process called humification). The role of free-radical condensation reactions (secondary synthesis) in the formation of HS is a subject of debate. In this work we have studied the formation of HS from a mixture of monomers under dynamic conditions and at low substrate concentrations in the presence of laccase from the fungus *Coprinus comatus* F-2940. The laccase was immobilized on kaolinite modified with aluminum hydroxide. We have studied some properties of the enzyme, reactivity of phenolic acids and the ability of amino acids to form complexes with phenolic acids in the presence of laccase. The pH optimum with 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) shifted from pH 6.0 to the acidic region (pH 4.4) upon laccase immobilization, the thermal stability decreased, however the kinetic parameters of 2,6-DMP oxidation were not changed. In terms of reactivity (% of substrate conversion by free laccase) the individual phenolic acids formed a series: caffeic (72) > ferulic (53) > gallic = syringic (43) > protocatechuic (5.5) > vanillic = p-hydroxybenzoic (0). In the mixture of phenolic acids, gallic acid was most efficiently oxidized (50%), while the other acids were oxidized in comparable amounts (13–17%). The conversion of phenolic acids increased in the presence of lysine. When a mixture of gallic, protocatechuic, syringic, ferulic acids (0.01 mM each) and lysine (0.02 mM) was passed through a flow-through microcolumn, the immobilized laccase effectively oxidized the phenolic acids, the reaction products bound to the mineral phase, staining it dark. According to high performance liquid chromatography, the molecular weights of compounds extracted from the mineral surface were 270–900 Da, i.e. fulvic acid-like compounds were formed. We have shown that free-radical heterophasic reactions largely determine the molecular composition of the liquid phase and organo-mineral complexes under the conditions simulating those in natural soil environment.

Keywords: soil organic matter, humus, natural organic matter, humic acids, fulvic acids, oxidative coupling reactions, phenoloxidase

**ФАКТОРЫ И ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ
И ГУМИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ**

УДК 631.417.2

**ЗАВИСИМОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ
И РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЛАЖНОСТИ
В ДЛИТЕЛЬНЫХ ИНКУБАЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ¹**

© 2022 г. В. М. Семенов^{а, *}, Т. Н. Лебедева^а, Н. Б. Зинякова^а, Д. П. Хромычкина^а,
Д. А. Соколов^а, В. О. Лопес де Гереню^а, И. К. Кравченко^б, Х. Ли^с, М. В. Семенов^д

^аИнститут физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН – обособленное подразделение ФИЦ
“Пушкинский научный центр биологических исследований РАН”,
ул. Институтская, 2, Пушкино, Московской области, 142290 Россия

^бФундаментальные основы биотехнологии РАН,
проспект 60-летия Октября, 7, корп. 2, Москва, 117312 Россия

^сИнститут прикладной экологии Академии наук КНР, Шеньян, 110016 Китай

^дПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

*e-mail: v.m.semenov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2021 г.

После доработки 07.12.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Температура и влажность являются главными внешними факторами, контролирующими разложение и минерализацию органического вещества в почве. В двух многомесячных опытах исследовали влияние температуры (8 и 22°C) и влажности (15, 30 и 45 мас. %) серой лесной почвы (Luvisc Retis Greyzemic Phaeozems (Loamic)) на разложение остатков деревьев (листья, мелкие ветви, тонкие корни) и сельскохозяйственных культур (надземная масса и корни клевера, солома и корни ячменя). Грубоизмельченные (2–10 мм) растительные остатки добавляли в почву в сухом виде в количестве 1% от массы почвы. Разложение органического вещества почвы и растительных остатков оценивали по количеству выделившегося из почвы C–CO₂. Эффективность и скорость разложения органического вещества почвы и растительных остатков больше зависели от вида разлагаемого материала, чем от уровней температуры и влажности. Преимущественное разложение легкоразлагаемых компонентов скрадывало температурный отклик устойчивых соединений и низкокачественных растительных остатков. Медленно разлагаемые растительные остатки были более чувствительными к увлажнению почвы. Температурные коэффициенты Q₁₀ минерализации органического вещества почвы и растительных остатков равнялись в среднем 1.66 ± 0.41 и 1.39 ± 0.06 соответственно, а влажностные коэффициенты W₁₀ в диапазонах гравиметрической влажности 15–30 и 30–45% составляли для почвы 1.22 ± 0.09 и 1.21 ± 0.05 соответственно, а для растительных остатков – 1.29 ± 0.20 и 1.25 ± 0.13.

Ключевые слова: органический углерод, минерализация, диоксид углерода, температурный коэффициент Q₁₀, влажностный коэффициент W₁₀

DOI: 10.31857/S0032180X22070085

ВВЕДЕНИЕ

Мировые запасы почвенного углерода примерно в 3 раза больше атмосферного пула углерода, поэтому даже незначительные нарушения целостности почвенного органического вещества (ПОВ) могут сопровождаться ростом концентрации CO₂ в атмосфере и повышением температуры приземного слоя воздуха. Глобальное потепление становится одним из доминирующих факторов

воздействия на биосферу, а обусловленные изменением климата потери почвенного углерода происходят во многих экосистемах, демонстрируя в глобальном масштабе прогрессирующий тренд [10]. Считается, что микробное разложение органического вещества более чувствительно к глобальному потеплению, чем фотосинтез [33, 34, 39]. Если гетеротрофное дыхание контролируется главным образом температурой и влажностью почвы, то скорость фотосинтеза лимитируется более широким числом факторов, включая свет, концентрацию CO₂ и доступность питательных веществ. Поэтому существующее равновесие

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0032180X22070085 для авторизованных пользователей.

между фиксацией и потерями углерода в экосистемах может измениться при более теплом климате в сторону резкого увеличения потока CO_2 из почвы в атмосферу [16, 19]. Засуха, как одно из проявлений глобального потепления, оказывает воздействие на все звенья почвенного цикла углерода, включая продуктивность растений (NPP), поступление углерода в почву с растительным опадом и ризодепозитами, разложение растительных остатков в почве, почвенные пулы углерода и почвенную эмиссию CO_2 [20]. В засушливых условиях уменьшаются потери почвенного углерода, поскольку разложение органического вещества замедляется сильнее, чем ограничивается поступление растительного углерода в почву [12, 50]. Однако секвестрирующий эффект засухи не стабилен и не продолжителен из-за быстрого отклика микробного сообщества на увлажнение [30, 44]. В свою очередь, накопление в почве органического вещества может уменьшить риск засухи в сельском хозяйстве [31].

Температура и влажность почвы являются основными внешними детерминантами почвенного дыхания [4]. Обнаруживаемый отклик гетеротрофного дыхания микроорганизмов и разложения органического вещества на изменение температуры при прочих постоянных условиях характеризует температурную чувствительность организмов-деструкторов и органического вещества [15, 19, 21, 22]. Температурная чувствительность разложения органического вещества проявляется по-разному в зависимости от природы вещества (растительные остатки или ПОВ), типа растительных остатков (надземная биомасса или корни), биохимического качества разлагаемого материала, доступности (защищенности) субстрата, структуры и функционального профиля микробного сообщества, влажности, аэрации, питательных свойств и pH почвы, уровня температуры [8, 15, 17, 19, 21, 24, 26, 27, 32, 36, 38, 42, 43]. По литературным данным различия в скорости разложения листового опада и тонких корней в разных биомах на 95 и 86% объяснялись среднегодовой температурой почвы [47].

Влажность почвы является вторым после температуры ключевым фактором, контролирующим микробное разложение почвенного органического углерода [41]. Основные механизмы влияния влажности на разложение органического вещества почвы и растительных остатков — это контроль подвижности и транспорта субстратов и ферментов, физиологической активности микроорганизмов, потоков газов в поровом пространстве, разрушение физических барьеров между порами, заселенными микроорганизмами, и органическими субстратами, сорбция воды растительными остатками из окружающих микронзон и ее удержание [37]. Недостаток влаги ограничивает диффузию суб-

стратов и ферментов в почвенной массе, уменьшает физиологическую и метаболическую активность микроорганизмов, что в итоге приводит к ослаблению почвенного дыхания [45]. Увеличение влажности до полевой влагоемкости после кратковременной засухи повышало вклад разложения листовой подстилки в общее почвенное дыхание с 5 до 37% [14]. При переувлажнении почвы нарушается газообмен, а поровое пространство становится непригодным из-за дефицита кислорода для жизнедеятельности аэробных микроорганизмов [41, 46]. Таким образом, отклик гетеротрофного дыхания на изменения влажности почвы не является монотонным; дыхание почвы возрастает от низкой до средней влажности почвы, достигает плато при оптимальной влажности и снова снижается при высокой влажности почвы [4, 18, 48]. Хотя общие закономерности влияния уровня влажности на разложение органического вещества и почвенное дыхание известны, до сих пор нет единого мнения о выраженности отклика на влажность и атмосферные осадки [14, 37, 48]. Среди причин расхождения выводов — различия в водоудерживающей способности, текстуре и структуре исследуемых почв [28], а также маскирующие эффекты температуры [18].

Цель исследования — оценить чувствительность разложения органического вещества почвы и разных видов растительных остатков к изменению температуры и влажности и определить температурные и влажностные коэффициенты для быстро и медленно разлагаемых органических материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Характеристика органических материалов и условия проведения опытов. Исследования проводили с образцами серой лесной почвы (Luvic Retic Greyzemic Phaeozems (Loamic)), лесной растительности и сельскохозяйственных культур. Почва была отобрана в сентябре на территории мелколистного леса (54°8341' N 37°5729' E) и под посевом ячменя (54°8240' N 37°5641' E). Из проб, отобранных в нескольких точках верхнего (0–20 см) слоя, готовили смешанные образцы целинной и пахотной почвы. Во время высушивания на открытом воздухе массу почвы просеивали через сито 2 мм, удаляя крупные фрагменты растительных остатков >2 мм. Образцы лесной растительности (опавшие листья осины, опавшие мелкие ветви деревьев диаметром <10 мм, тонкие корни деревьев диаметром <10 мм) отбирали в октябре, сельскохозяйственных культур (надземная масса и корни клевера, солома и корни ячменя) — в первой декаде сентября. Все органические материалы высушивали при температуре 65°C и измельчали до частиц 10–2 мм, просеивая через сито с диаметром отверстий 2 мм. Величины содержания

углерода и азота в органическом веществе почв и растительных остатков приведены в табл. S1. Надземная масса и корни клевера были отнесены к быстро(сильно)разлагаемым, листья осины — к умеренно(средне)разлагаемым, а солома и корни ячменя, тонкие корни и мелкие ветви деревьев — к медленно(слабо)разлагаемым [3].

Опыт 1 с инкубацией растительных остатков с почвой при разных температурах. Воздушно-сухие навески растительных остатков массой 0.1 г смешивали с 10 г сухой почвы, помещали во флаконы объемом 100 мл, добавляли дистиллированную воду до влажности почвы 30 мас. %, закрывали силиконовыми пробками и инкубировали при температуре 8 и 22°C на протяжении 278 сут. Остатки лесной растительности инкубировались с почвой из-под леса, остатки сельскохозяйственных культур — с пахотной почвой. Контролями были образцы почвы из-под леса и с пашни без растительных остатков. Постоянную влажность инкубируемых образцов поддерживали регулярным добавлением дистиллированной воды до постоянной массы. Повторность — трехкратная. За весь период инкубации произведено 43 отбора газовых проб, в которых измеряли концентрацию C—CO₂.

Опыт 2 с инкубацией растительных остатков с почвой при разных уровнях влажности почвы. Процедура подготовки опыта 2 была той же, что и для опыта 1. Флаконы с лесной и пахотной почвой с растительными остатками и без растительных остатков увлажняли до 15, 30 и 45 мас. % (приблизительно 32, 65 и 100% полной полевой влагоемкости), закрывали силиконовыми пробками и инкубировали при температуре 22°C на протяжении 249 сут. Исходные уровни влажности поддерживались на протяжении всего периода инкубации. Повторность — трехкратная. За весь период инкубации произведено 46 отборов газовых проб, в которых измеряли концентрацию C—CO₂.

Определение скорости эмиссии и кумулятивной продукции C—CO₂ инкубируемой почвой. Концентрацию C—CO₂ в газовых пробах определяли на газовом хроматографе КристалЛюкс 4000М. Первое измерение газовой фазы проводили через 3–4 ч после первого увлажнения. В течение первой недели — ежедневно, затем — три раза в неделю. В течение второго месяца инкубации измерения C—CO₂ проводили 2 раза в неделю, начиная с третьего месяца инкубации — 1 раз в 7 или 10 сут. После каждого срока отбора газовых проб флаконы с инкубируемыми образцами проветривали в течение 20 мин в вытяжном шкафу и закрывали силиконовой пробкой до следующего измерения. Кумулятивную величину продукции C—CO₂ получали прибавлением количества выделившегося углерода в каждый срок измерения к сумме за предыдущие сроки. Чистое образование C—CO₂

из растительных остатков устанавливали путем вычета C—CO₂, выделившегося на контроле из почвы без добавления остатков.

Определение эффективности разложения органического вещества почвы и растительных остатков. Эффективность разложения органического вещества устанавливалась по кумулятивному количеству C—CO₂, выделившегося на единицу массы образца, или в процентах к исходному содержанию органического углерода (C_{орг}) в соответствующем образце. Константу скорости разложения исследуемых образцов почвы и органических остатков в разные периоды инкубации и за весь исследуемый период рассчитывали по уравнению (1):

$$k = -[\ln(C_{t2}) - \ln(C_{t1})]/t, \quad (1)$$

где: k — константа скорости разложения, сут⁻¹; C_{t1} и C_{t2} — содержание углерода (% от исходного) в образце в начале и в конце наблюдений; t — продолжительность разложения, сут.

Потенциально-минерализуемое органическое вещество (C₀) в почве и растительных остатках рассчитывали по кумулятивному количеству минерализационных потерь органического вещества в виде C—CO₂, используя однокомпонентное уравнение кинетики первого порядка (2):

$$C_t = C_0(1 - \exp(-kt)), \quad (2)$$

где: C_t — сумма минерализационных потерь C—CO₂ за время t , % от исходного C_{орг}; C_0 — содержание углерода потенциально-минерализуемого органического вещества, % от C_{орг} в образце; k — константа скорости минерализации, сут⁻¹.

Температурный коэффициент разложения (Q₁₀) вычисляли по формуле Вант Гоффа (3):

$$Q_{10} = (R_2/R_1)^{10/(T_2-T_1)}, \quad (3)$$

где: R_1 — кумулятивная величина или скорость эмиссии C—CO₂ при нижнем уровне температуры T_1 (°C), R_2 — то же при верхнем уровне температуры T_2 (°C).

Влажностный коэффициент (W₁₀), показывающий изменение продукции C—CO₂ с увеличением влажности почвы на 10 мас. % [6], рассчитывали по формулам (4) и (5):

$$R_{W1+10} = R_{W1} + (R_{W2} - R_{W1}) \times 10 / (W_2 - W_1), \quad (4)$$

$$W_{10} = R_{W1+10} / R_{W1}, \quad (5)$$

где: R_{W1} — кумулятивная величина или скорость эмиссии C—CO₂ при нижнем уровне влажности W_1 (мас. %); R_{W2} — то же при верхнем уровне влажности W_2 (мас. %); R_{W2} — кумулятивная величина или скорость эмиссии C—CO₂ при увеличении влажности на 10 мас. %.

Содержание общего углерода и общего азота в почве и растительных остатках определяли с помощью CNHS-анализатора (Leco 932, США). Вы-

числение биокинетических параметров минерализации C_0 и k (уравнение (2)) проводили методом нелинейной оценки программы Statistica 10. Коэффициенты уравнения (2) с уровнем значимости $P > 0.05$ отвергались. Для расчетов температурного и влажностного коэффициентов, статистического анализа данных и графической иллюстрации экспериментального материала использовали программу MS Excel. Экспериментальные данные приведены в виде средних величин и их стандартных отклонений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры и влажности на динамику разложения растительных остатков в почве. В опыте 1 наиболее существенные различия в эмиссии $C-CO_2$ при разных температурах проявлялись на протяжении 1–2 недель с начала инкубации (рис. S1). При умеренной температуре $22^\circ C$ наибольшая скорость выделения CO_2 из почвы приходилась на первые трое суток с начала инкубации, после чего резко уменьшалась. При пониженной температуре ($8^\circ C$) требовалось от 3 до 7 сут, чтобы достичь самой высокой для этой температуры скорости выделения CO_2 , которая при этом была меньше, чем при $22^\circ C$. По мере адаптации микроорганизмов к существующей температуре и израсходования легкоразлагаемых субстратов размеры выделения $C-CO_2$ из почвы, инкубируемых при 8 и $22^\circ C$, выравнивались. Тем не менее, даже по истечении девяти месяцев инкубации более теплые условия стимулировали эмиссию $C-CO_2$ из почвы, особенно в вариантах с растительными остатками.

Замедленное разложение и иной вид динамики разложения при пониженной температуре хорошо иллюстрируются долей минерализационных потерь углерода на разных стадиях инкубации (рис. S2). Если при низкой температуре $8^\circ C$ за начальные 30 сут инкубации выделилось в зависимости от вида растительных остатков 18–53% от всего учтенного $C-CO_2$, то при умеренной температуре $22^\circ C$ – 21–70% соответственно. Наоборот, в течение последующих двух месяцев между 30 и 90-и сутками процент минерализационных потерь $C-CO_2$ был выше при низкой температуре, чем при умеренной (24–36 и 17–25% соответственно). На конечном этапе наблюдений между 180–276 сутками, когда разложению в основном подвергаются исходно прочные компоненты растительных остатков, процент минерализационных потерь вновь был выше при высокой температуре, за исключением видов с узким отношением C/N (листья и корни клевера).

В отличие от влияния температуры динамика выделения $C-CO_2$ при разных уровнях увлажнения была однотипной (рис. S3). При всех трех

уровнях увлажнения наблюдалось экспоненциальное уменьшение скорости эмиссии диоксида углерода с течением времени без каких-либо пиков, и чем выше была исходная влажность, тем эквивалентно больше образовывалось $C-CO_2$. На фоне трех уровней влажности более значимым фактором динамики выделения $C-CO_2$ был вид разлагаемого материала. Например, при трех испытываемых уровнях влажности за первый месяц разложения листьев осины, корней деревьев, надземной массы клевера и корней ячменя выделилось 50–52, 44–45, 64–66 и 31–32% соответственно от всего учтенного $C-CO_2$ за весь период инкубации (рис. S4). В конце инкубации между 180 и 249 сутками независимо от уровня влажности разложение этих видов растительных остатков давало соответственно 10–11, 14–15, 5–7 и 19% кумулятивной эмиссии $C-CO_2$. Таким образом, изменение температуры отражается как на динамике, так и на размерах продукции $C-CO_2$ разлагаемым органическим веществом, тогда как изменение влажности почвы – только на размерах разложения.

Эффективность минерализации органического вещества почвы и растительных остатков. В опыте 1 потенциально-минерализуемый пул органического вещества пахотной и лесной почвы составлял соответственно 2.6–6.5 и 5.5–8.0% от $C_{орг}$, остатков древесных растений – от 21 до 42%, а остатков сельскохозяйственных культур – от 31 до 72% (табл. 1). В опыте 2 с разными уровнями влажности потенциальная минерализация органического вещества почвы, остатков деревьев и сельскохозяйственных культур варьировала в пределах 3.8–9.4, 9–41 и 14–75% соответственно (табл. 2). Минерализационная способность органического вещества почвы была в среднем в 6 раз меньше, чем растительных остатков. Величины потенциальной минерализации органического вещества почвы и растительных остатков при стандартных условиях температуры ($22^\circ C$) и влажности (30 мас. %) были идентичны величинам, полученным в предыдущих исследованиях [3].

В более раннем исследовании вклад температуры в потенциальную минерализацию органического вещества трех разных почв составлял 71–86% [6]. В опыте 1 при температуре $22^\circ C$ фактическая эффективность минерализации органического вещества почвы за 278 суток была в 1.6–2.6 раза больше, чем при $8^\circ C$, древесных остатков – в 1.6–1.7 раза, растительных остатков сельскохозяйственных культур – в 1.4–1.6 раза. Минерализация растительных остатков при $22^\circ C$ теснее коррелировала с отношением C/N ($r = -0.971$, $P < 0.001$), чем при температуре $8^\circ C$ ($r = -0.941$, $P = 0.002$). Различия по эффективности разложения между разными растительными остатками достигали 39–54% от

Таблица 1. Потенциально-минерализуемое органическое вещество почвы и растительных остатков при разной температуре инкубации

Номер образца	Температура инкубации, °С	Потенциально-минерализуемый углерод (C ₀), % от добавленного	Константа скорости минерализации, сут ⁻¹
1. Почва из-под леса без растительных остатков	8	5.5 ± 0.1	0.013 ± 0.000
	22	8.0 ± 0.1	0.018 ± 0.000
2. Опавшие листья осины	8	30.0 ± 0.7	0.010 ± 0.001
	22	41.8 ± 0.3	0.017 ± 0.001
3. Опавшие мелкие ветви деревьев	8	21.8 ± 0.9	0.006 ± 0.001
	22	30.4 ± 0.7	0.007 ± 0.000
4. Тонкие корни деревьев	8	21.3 ± 1.3	0.004 ± 0.000
	22	27.0 ± 0.4	0.006 ± 0.000
5. Пахотная почва без растительных остатков	8	2.6 ± 0.2	0.010 ± 0.000
	22	6.5 ± 0.0	0.011 ± 0.001
6. Надземная масса клевера	8	37.9 ± 0.5	0.025 ± 0.002
	22	58.4 ± 0.0	0.052 ± 0.000
7. Корни клевера	8	52.2 ± 5.1	0.020 ± 0.000
	22	72.1 ± 0.4	0.055 ± 0.002
8. Солома ячменя	8	30.8 ± 0.1	0.011 ± 0.000
	22	45.5 ± 0.4	0.009 ± 0.000
9. Корни ячменя	8	31.3 ± 0.6	0.004 ± 0.000
	22	46.5 ± 4.6	0.004 ± 0.001
Среднее для почвы	8	4.1 ± 2.0	0.011 ± 0.002
	22	7.3 ± 1.0	0.014 ± 0.005
Среднее для растительных остатков	8	32.2 ± 10.5	0.011 ± 0.008
	22	46.0 ± 15.6	0.021 ± 0.022

Примечание. Константы скорости рассчитаны по формуле (2).

внесенного, а при разных температурах — 9–24% от внесенного.

По литературным данным вклад влажности почвы в потенциальную минерализацию органического вещества почвы составляет 8–18%, а эффективность разложения растительного опада в условиях засухи уменьшается на 12.7% [6, 20]. Величины минерализации и ассимиляции микробами кукурузной соломы в почве при 55% водоудерживающей способности (WHC) были на 31 и 17% соответственно выше, по сравнению с таковыми при 25% WHC [13]. В опыте 2 при влажности 15 мас. % фактическая минерализация медленно разлагаемых растительных остатков за 249 суток была в 1.5–2.0 раза меньше, чем при средней влажности 30 мас. %, а быстро- и умеренноразлагаемых остатков — в 1.1–1.3 раза. Доведение влажности с 30 до 45 мас. % способствовало увеличению минерализации медленно разлагаемых остатков в 1.2–1.3 раза, а быстроразлагаемых — только в 1.1 раза. Прирост минерализации органического веще-

ства почвы в интервалах влажности от 15 до 30 и с 30 до 45 мас. % составлял соответственно 1.2–1.4 и 1.1–1.2 раза. Минерализация растительных остатков одинаково тесно коррелировала с отношением C/N ($r = -0.980$, $P < 0.001$; $r = -0.971$, $P \leq 0.001$; $r = -0.970$, $P \leq 0.001$) при всех трех уровнях увлажнения почвы. Различия по эффективности разложения при разных уровнях влажности составляли 5–14% от внесенного, а между разными растительными остатками — 52–54% от добавленного в почву. Это свидетельствует о том, что вид и качество растительных остатков более значимый фактор их способности к минерализации, чем изменение уровня увлажнения. Органическое вещество пахотной почвы было более чувствительно к увлажнению, чем необрабатываемой почвы из-под леса.

В зависимости от вида растительных остатков и температуры инкубации константа скорости минерализации в начале разложения варьировала от 0.002 до 0.048 сут⁻¹ (время существования от 20

Таблица 2. Потенциально-минерализуемое органическое вещество почвы и растительных остатков при разной влажности инкубации

Номер образца	Влажность почвы, мас. %	Потенциально-минерализуемый углерод (C ₀), % от добавленного	Константа скорости минерализации, сут ⁻¹
1. Почва из-под леса без растительных остатков	15	6.5 ± 0.1	0.016 ± 0.000
	30	8.1 ± 0.1	0.016 ± 0.000
	45	9.4 ± 0.1	0.016 ± 0.000
2. Опавшие листья осины	15	28.1 ± 0.5	0.036 ± 0.002
	30	36.3 ± 0.6	0.035 ± 0.002
	45	41.3 ± 1.0	0.039 ± 0.002
3. Опавшие мелкие ветви деревьев	15	12.4 ± 0.1	0.044 ± 0.002
	30	19.0 ± 0.1	0.038 ± 0.001
	45	24.2 ± 0.2	0.033 ± 0.001
4. Тонкие корни деревьев	15	9.0 ± 0.3	0.053 ± 0.004
	30	15.9 ± 0.2	0.038 ± 0.001
	45	21.5 ± 0.5	0.031 ± 0.001
5. Пахотная почва без растительных остатков	15	3.8 ± 0.0	0.011 ± 0.000
	30	5.5 ± 0.0	0.011 ± 0.000
	45	6.6 ± 0.0	0.011 ± 0.000
6. Надземная масса клевера	15	50.9 ± 0.1	0.060 ± 0.001
	30	57.3 ± 0.2	0.063 ± 0.001
	45	65.0 ± 0.4	0.073 ± 0.000
7. Корни клевера	15	60.1 ± 2.4	0.068 ± 0.001
	30	69.9 ± 3.0	0.070 ± 0.001
	45	75.2 ± 3.2	0.071 ± 0.001
8. Солома ячменя	15	26.6 ± 0.1	0.017 ± 0.000
	30	36.2 ± 0.2	0.017 ± 0.000
	45	42.5 ± 0.1	0.016 ± 0.000
9. Корни ячменя	15	14.3 ± 0.0	0.010 ± 0.000
	30	28.3 ± 0.2	0.009 ± 0.000
	45	36.1 ± 0.1	0.010 ± 0.000
Среднее для почвы	15	5.2 ± 1.9	0.014 ± 0.004
	30	6.8 ± 1.8	0.013 ± 0.004
	45	8.0 ± 2.0	0.013 ± 0.004
Среднее для растительных остатков	15	28.8 ± 19.8	0.041 ± 0.022
	30	37.6 ± 19.7	0.039 ± 0.022
	45	43.7 ± 19.9	0.039 ± 0.025

Примечание. Константы скорости рассчитаны по формуле (2).

до 500 сут), а в конце — от 0.0003 до 0.002 сут⁻¹ (время существования 1.4–9.1 лет) (табл. 3). Самая высокая скорость разложения была свойственна биомассе клевера, самая низкая — ветвям и корням деревьев, корням ячменя. Повышение температуры по-разному влияло на скорость разложения сильно- и слабо разлагаемых растительных остатков в течение инкубации. В течение

быстрой фазы константы скорости разложения листьев осины, надземной массы и корней клевера (сильно разлагаемые остатки) при температуре 22°C были в среднем в 3.6 раз больше, чем при температуре 8°C, а в течение медленной — в 2.2 раза. Наоборот, в первую неделю инкубации слабо разлагаемые остатки (ветви и корни деревьев, солома и корни ячменя) слабее реагировали на повы-

Таблица 3. Константы скорости разложения органического вещества почвы и растительных остатков в начале и в конце инкубации при разной температуре по формуле (1), сут⁻¹

Вариант	0–7 сут		18–276 сут	
	8°C	22°C	8°C	22°C
1. Почва из-под леса без растительных остатков	0.001	0.003	0.0001	0.0002
2. Листья осины	0.005	0.009	0.0004	0.001
3. Тонкие ветви деревьев	0.003	0.003	0.0003	0.001
4. Тонкие корни деревьев	0.002	0.002	0.0004	0.0009
5. Пахотная почва без растительных остатков	0.001	0.001	0.0001	0.0001
6. Надземная масса клевера	0.011	0.039	0.0004	0.0008
7. Корни клевера	0.011	0.048	0.0009	0.002
8. Солома ячменя	0.003	0.006	0.0006	0.002
9. Корни ячменя	0.002	0.003	0.0006	0.001

Таблица 4. Константы скорости разложения органического вещества почвы и растительных остатков в начале и в конце инкубации при разных уровнях влажности почвы по формуле (1), сут⁻¹

Вариант	15 мас. %		30 мас. %		45 мас. %	
	1	2	1	2	1	2
1. Почва из-под леса без растительных остатков	0.0015	0.0001	0.0019	0.0002	0.0022	0.0002
2. Листья осины	0.0119	0.0006	0.0154	0.0010	0.0193	0.0010
3. Тонкие ветви деревьев	0.0058	0.0004	0.0085	0.0009	0.0102	0.0009
4. Тонкие корни деревьев	0.0047	0.0004	0.0073	0.0010	0.0092	0.0010
5. Пахотная почва без растительных остатков	0.0008	0.0001	0.0011	0.0002	0.0013	0.0002
6. Надземная масса клевера	0.0382	0.0007	0.0450	0.0007	0.0564	0.0007
7. Корни клевера	0.0448	0.0009	0.0545	0.0016	0.0600	0.0016
8. Солома ячменя	0.0061	0.0008	0.0083	0.0015	0.0097	0.0015
9. Корни ячменя	0.0018	0.0005	0.0038	0.0015	0.0050	0.0015

Примечание. 1 – 0–7 сут, 2 – 180–249 сут.

шение температуры, чем на заключительном этапе. Увеличение константы скорости разложения этих остатков от повышения температуры с 8 до 22°C в начале и в конце инкубации составляло 1.4 и 2.6 раза соответственно.

Недостаточное увлажнение при 15 мас. % влажности существенно ограничивало скорость разложения растительных остатков на протяжении всего периода наблюдений (табл. 4). Увеличение влажности сопровождалось пропорциональным ростом константы скорости разложения, главным образом в течение быстрой фазы (0–7 сут). Если при 15% влажности константа скорости разложения составляла в среднем для разных видов 0.016 сут⁻¹, то при трехкратном увеличении влажности – 0.024 сут⁻¹. Наиболее заметное ускорение разложения с повышением уровня влажности проявлялось для быстроразлагаемых остатков клевера. На поздней стадии инкубации, когда остаются преимущественно устойчивые соединения,

разложение лимитируется лишь осязательным недостатком влаги, как это имело место в варианте с 15% уровнем влажности, а при умеренной и высокой обеспеченности влагой (30 и 45 мас. % соответственно) константа скорости разложения оставалась постоянной. Согласно распространенному мнению, уменьшение количества осадков приведет в долгосрочной перспективе к увеличению содержания углерода в почве лесных экосистем из-за более низкого разложения и более высокой химической стойкости органического вещества в результате изменений в составе подстилки [12]. Однако, как показывают результаты нашего опыта, сохранившийся или накопленный в течение засухи углерод, скорее всего, будет потерян при увеличении влажности почвы.

Таким образом, влияние температуры на разложение растительных остатков контролируется соотношением легко- и труднорастворимых соединений в их составе, при этом содержание

быстро- и легкоразлагаемых компонентов выступало триггером отклика устойчивых соединений на повышение температуры. Чем меньше в растительных остатках размеры быстро- и легкоразлагаемых пулов, тем сильнее проявляется термочувствительность медленно и трудно разлагаемых компонентов. Влияние влажности на разложение проявляется по-другому, чем температуры, главным образом посредством изменения подвижности и позиционной доступности субстрата для микроорганизмов. Поэтому изменение константы скорости разложения по мере увеличения влажности было равномерным. Чем больше в растительных остатках содержалось лабильных соединений, тем быстрее проявлялся отклик на дополнительное увлажнение.

Температурный коэффициент разложения. Чувствительность деструкции и минерализации органического вещества к изменению температуры среды обычно выражают температурным коэффициентом Q_{10} [15, 19, 21, 22, 24]. Температурный коэффициент Q_{10} , рассчитанный по дыханию почвы, характеризует преимущественно видимую (apparent) температурную чувствительность органического вещества, а не внутреннюю (intrinsic) температурную чувствительность [19]. Видимая температурная чувствительность отражает отклик разложения на изменение температуры, которая может быть подавлена или скрыта защитными механизмами субстрата в почве и другими условиями окружающей среды, тогда как внутренняя чувствительность обусловлена кинетическими свойствами различных соединений в органическом материале.

Коэффициенты Q_{10} разложения основных компонентов ПОВ сильно различаются в одной и той же почве (от 1.24 до 3.45), что свидетельствует о неоднородности свойств ПОВ и различном отклике отдельных соединений ПОВ на потепление [24]. По обобщенным данным температурный коэффициент минерализации органического вещества самой почвы составляет 2.26 ± 0.41 , почвы с соломой – 2.02 ± 0.35 , соломы – 1.67 ± 0.17 [32]. Однако в одном из инкубационных опытов коэффициенты Q_{10} для трех почв с пшеничной соломой и без соломы были приблизительно одинаковыми, составляя 1.61 [5]. Для 77 образцов почв, отобранных в зональных биомах, среднее значение Q_{10} составляло 3.0 (от 2.2 до 4.6) при этом 45% вариации Q_{10} было обусловлено качеством ПОВ [25]. Метаанализ данных Q_{10} , показал, что в интервале исследуемых температур от -15 до $+55^\circ\text{C}$ первичные величины температурного коэффициента варьировали от 0.5 до 344, усредненные – от 1.2 до 174, средние для всего массива – 2.6 ± 1.2 (медиана – 2.39 при $n = 494$), нормализованные с учетом времени инкубации и температуры – 2.04 ± 1.09 (медиана – 1.85 при $n = 317$) [29]. По-

казано, что значения Q_{10} для растительного опада были достоверно ниже, чем для ПОВ, составляя соответственно 1.2–2.7 (в среднем 1.8) и 2.3–3.8 (в среднем 3.1) [21]. Чувствительность разложения к температуре была значительно выше у листового опада ($Q_{10} = 2.17$), чем у тонких корней ($Q_{10} = 1.40$) [47]. В другом исследовании, наоборот, разложение тонких корней было более чувствительно к температуре ($Q_{10} = 4.21$) по сравнению с листовым опадом ($Q_{10} = 2.36$) [9].

В нашем эксперименте температурный коэффициент Q_{10} минерализации ПОВ и растительных остатков за 178 сут инкубации составил в среднем 1.66 ± 0.41 и 1.39 ± 0.06 соответственно. Температурная чувствительность органического вещества почвы в отличие от растительных остатков контролируется не только качеством органических соединений, но и их физической защитой, создаваемой агрегацией и адсорбцией [7]. Различия по температурному коэффициенту между видами растительных остатков были не существенными. Термочувствительность растительных остатков, рассчитанная по кумулятивному количеству выделившегося $\text{C}-\text{CO}_2$ в течение инкубации, отчетливее проявлялась на ранней стадии разложения (коэффициент Q_{10} составлял в среднем 1.74), чем на поздней (Q_{10} – в среднем 1.39) (рис. 1). Подобная закономерность наблюдалась в работе [2].

Оказалось, что термочувствительность разложения на ранней стадии отчетливее проявлялась для высококачественных растительных остатков с узким соотношением C/N , чем для низкокачественных с широким соотношением C/N (рис. 2). На поздней стадии разложения зависимость температурного коэффициента от качества органического вещества была не достоверной. Полученные данные согласуются с гипотезой, что, если значения Q_{10} устанавливаются по кумулятивному количеству выделившегося CO_2 за длительный период времени, разложение не будет иметь явной температурной чувствительности из-за истощения и изменения качественного состава субстрата [26].

Согласно кинетической теории, разложение структурно сложных и более защищенных субстратов требует большей энергии активации, чем структурно простых и лабильных субстратов [11]. Поэтому температурная чувствительность разложения остатков низкого качества, как и трудноразлагаемых компонентов органического вещества, должна быть выше, чем остатков более высокого качества и легкоразлагаемых компонентов. В ряде исследований разложение лабильного пула и “нового” органического вещества положительно реагировало на температуру, но разложение устойчивого пула и “старого” органического вещества проявляло более высокую температурную чувствительность [1, 19, 26, 35]. В других исследованиях температурная чувствительность разложе-

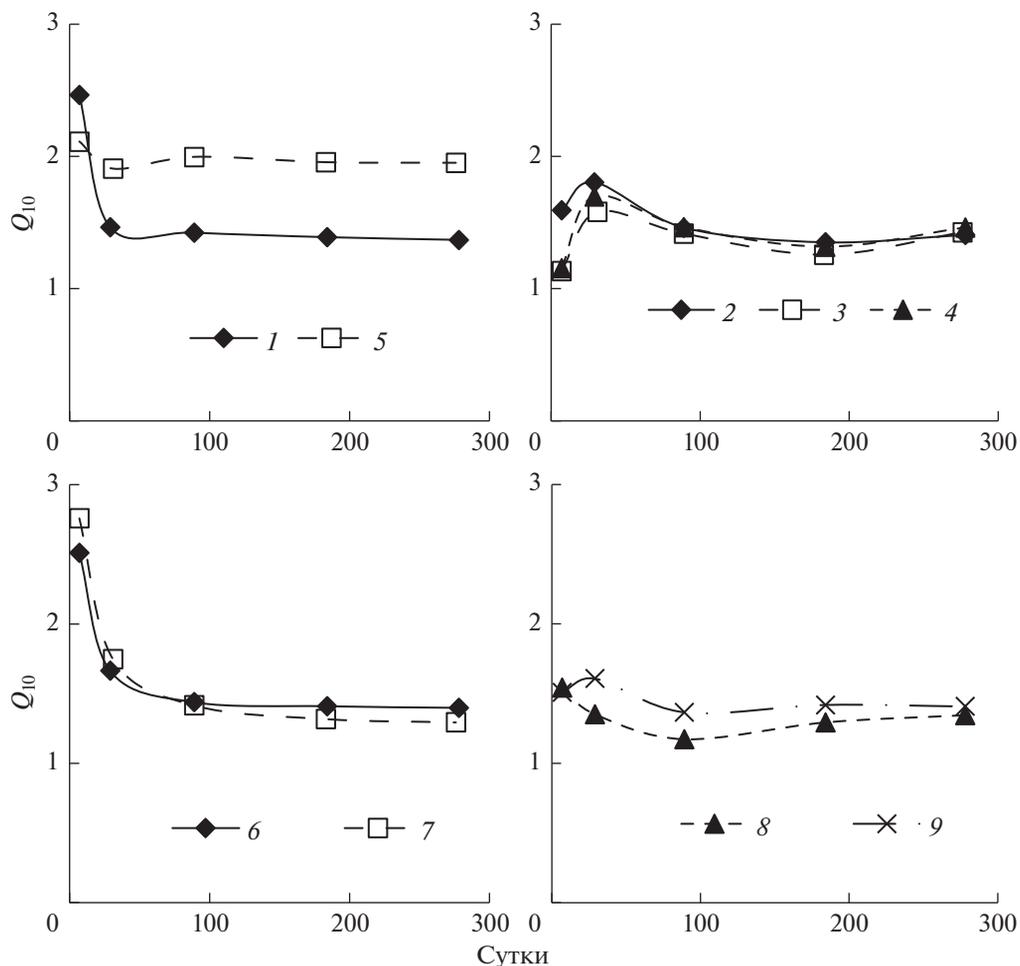


Рис. 1. Температурные коэффициенты (Q_{10}) разложения органического вещества почвы и растительных остатков в течение длительной инкубации, рассчитанные по кумулятивной продукции $C-CO_2$. Обозначения вариантов здесь и далее: 1 – почва из-под леса без растительных остатков; 2 – опавшие листья осины; 3 – опавшие мелкие ветви деревьев; 4 – тонкие корни деревьев; 5 – пахотная почва без растительных остатков; 6 – надземная масса клевера; 7 – корни клевера; 8 – солома ячменя; 9 – корни ячменя.

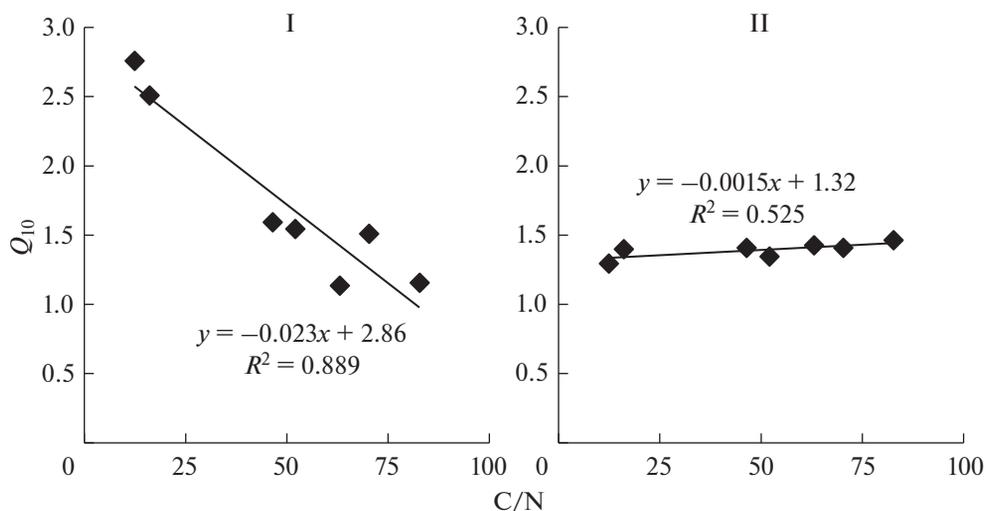


Рис. 2. Температурный коэффициент (Q_{10}) разложения растительных остатков с разным отношением C/N на ранней (I) и поздней (II) стадиях инкубации. I – 7 сут, II – 278 сут. Коэффициент Q_{10} рассчитан по кумулятивной продукции $C-CO_2$.

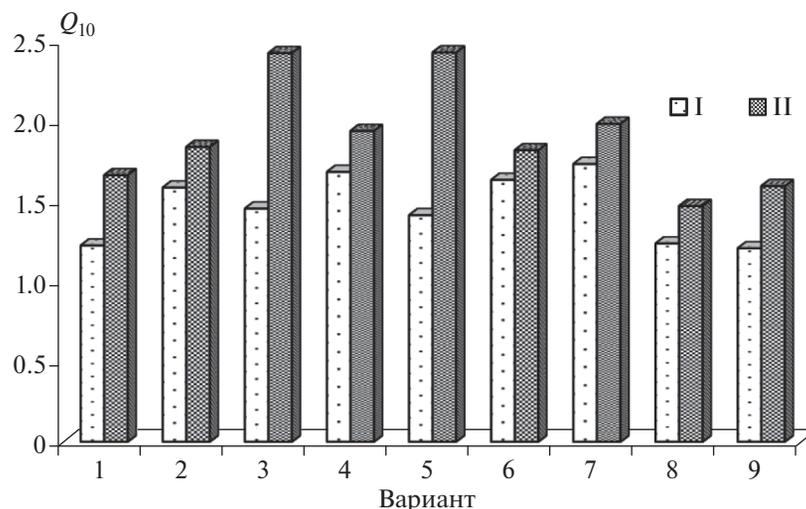


Рис. 3. Температурные коэффициенты (Q_{10}) разложения органического вещества почвы и растительных остатков, рассчитанные по скорости выделения CO_2 в начале и в конце инкубации. I – 7 сут с начала инкубации, II – 278 сут с начала инкубации.

ния быстрооборачиваемого лабильного углерода не отличалась для медленно оборачиваемого устойчивого углерода [14, 23]. Имеются также данные, что разложение лабильных, высококачественных пулов органического вещества в составе растительных остатков было более чувствительно к температуре, чем устойчивых, низкокачественных [2, 40].

Если судить по кумулятивным величинам выделения $\text{C}-\text{CO}_2$, то быстроразлагаемый (лабильный) пул органического вещества почвы и растительных остатков более термочувствителен, чем медленно разлагаемый (устойчивый) пул, а высококачественные растительные остатки более чувствительны к повышению температуры, чем низкокачественные (рис. 1). В действительности это не так и результаты нашего эксперимента не противоречат кинетической теории. Достаточно сравнить величины Q_{10} , полученные по скорости выделения $\text{C}-\text{CO}_2$ в начале инкубации, когда минерализуются быстроразлагаемые и легкодоступные соединения, и в конце инкубации, когда преобладают медленно разлагаемые и труднодоступные для микроорганизмов компоненты ПОВ или растительных остатков. Во всех вариантах температурный коэффициент образования CO_2 был выше в конце инкубации, чем в начале (рис. 3). Коэффициент Q_{10} минерализации органического вещества почвы в начале и в конце инкубации составлял 1.31 ± 0.13 и 2.04 ± 0.51 , а растительных остатков 1.50 ± 0.21 и 1.86 ± 0.31 соответственно.

Таким образом, органическое вещество демонстрирует разную термочувствительность при кратковременном и длительном влиянии повышенной температуры. Почвенные микроорганиз-

мы могут адаптироваться к повышенной температуре при длительном влиянии температуры, в результате чего температурная чувствительность разложения оказывается меньше ожидаемой или демонстрирует иные зависимости [8, 49]. Уровень влажности почвы выступает маскирующим температурную чувствительность органического вещества фактором. По мере увеличения гравиметрической влажности почвы с 10 до 25% величина Q_{10} потенциальной минерализации органического вещества трех почв уменьшалась с 2.93 до 2.61 [6].

Влажностный коэффициент разложения. По аналогии с температурным коэффициентом Q_{10} влажностный коэффициент W_{10} показывает изменение скорости и размеров минерализации органического вещества при увеличении влажности на 10 мас. % [6]. В современных исследованиях нет общепринятого способа измерения и единого показателя влажности почвы [28], поэтому в литературе встречаются единичные значения влажностных коэффициентов. В цитируемой выше работе [6] влажностные коэффициенты потенциальной минерализации органического вещества трех пахотных почв (серой лесной, чернозема оподзоленного, темно-каштановой) в диапазонах влажности 10–25 и 25–40 мас. % были равны 1.30 ± 0.18 и 1.14 ± 0.08 соответственно. Также отмечено, что легкоминерализуемая фракция (W_{10} в интервале 10–25 и 25–40 мас. % 1.36 ± 0.08 и 1.10 ± 0.13 соответственно) оказалась более влажочувствительной по сравнению с трудноминерализуемой (W_{10} 1.07 ± 0.22 и 1.00 ± 0.14 соответственно).

В другом опыте величины влажностных коэффициентов W_{10} для интервала увлажнения 10–40 мас. % за 150 сут инкубации в почвах без соло-

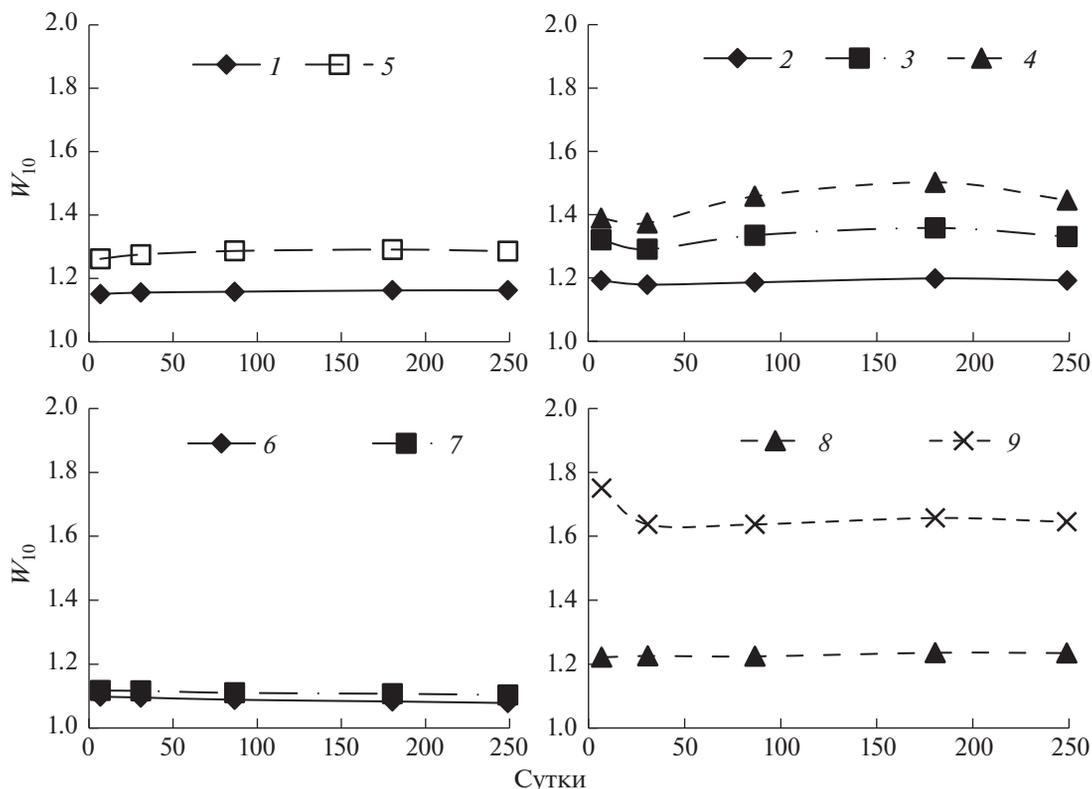


Рис. 4. Влажностные коэффициенты (W_{10}) разложения органического вещества почвы и растительных остатков в течение длительной инкубации, рассчитанные по кумулятивной продукции $C-CO_2$.

мы составили в среднем 1.15, а в почвах с соломой – 1.24, то есть для обеспечения эффективной минерализации при внесении соломы возрастала потребность в увлажнении [5]. По данным, приведенным в работе [13], были вычислены влажностные коэффициенты минерализации органического вещества почвы и кукурузной соломы при гравиметрической влажности почвы 7.1 и 15.7% (25 и 55% от водоудерживающей способности). Значения коэффициентов для почвы составили 1.41 ± 0.17 , для брутто-минерализации соломы – 1.50 ± 0.01 и нетто-минерализации соломы с вычетом прайминг-эффекта – 1.52 ± 0.00 .

В опыте 2 влажностные коэффициенты W_{10} минерализации органического вещества почвы за 249 сут инкубации в интервале гравиметрической влажности 15–30 и 30–45% составляли 1.22 ± 0.09 и 1.21 ± 0.05 соответственно, а растительных остатков – 1.29 ± 0.20 и 1.25 ± 0.13 (рис. 4). При этом W_{10} отклик быстроразлагаемых остатков (листья осины, надземная масса и корни клевера) в этих интервалах влажности равнялся 1.12 ± 0.06 и 1.13 ± 0.04 , тогда как медленно разлагаемых (ветви и корни деревьев, солома и корни ячменя) – 1.41 ± 0.18 и 1.35 ± 0.09 . В отличие от температурного коэффициента Q_{10} значения влажностного

коэффициента W_{10} практически не изменялись на протяжении инкубации (рис. 4). Например, через 30 сут величины W_{10} разложения органического вещества почвы (1.22 ± 0.09 и 1.21 ± 0.05) и растительных остатков (1.27 ± 0.20 и 1.25 ± 0.12) были практически теми же самыми, что и по истечению 249 сут. Как показано выше, температурные коэффициенты Q_{10} , вычисленные по кумулятивному количеству $C-CO_2$, искажали температурную чувствительность компонентов, разлагаемых в начале и в конце длительной инкубации, в отличие от таковых, получаемых по скорости эмиссии $C-CO_2$. Наоборот, влажностные коэффициенты, рассчитанные по скорости выделения CO_2 в начале и в конце инкубации, были фактически одинаковыми (рис. 5).

Главным фактором влагочувствительности разложения явилось качество разлагаемого материала. Для обоих интервалов влажности (15–30 и 30–45 мас. %), как в начале, так и в конце инкубации обнаруживалась прямая зависимость между отношением C/N в растительных остатках и влажностным коэффициентом (рис. 6). Органическое вещество медленно разлагаемых растительных остатков было более влагочувствительным, чем быстроразлагаемых. Следовательно, из-

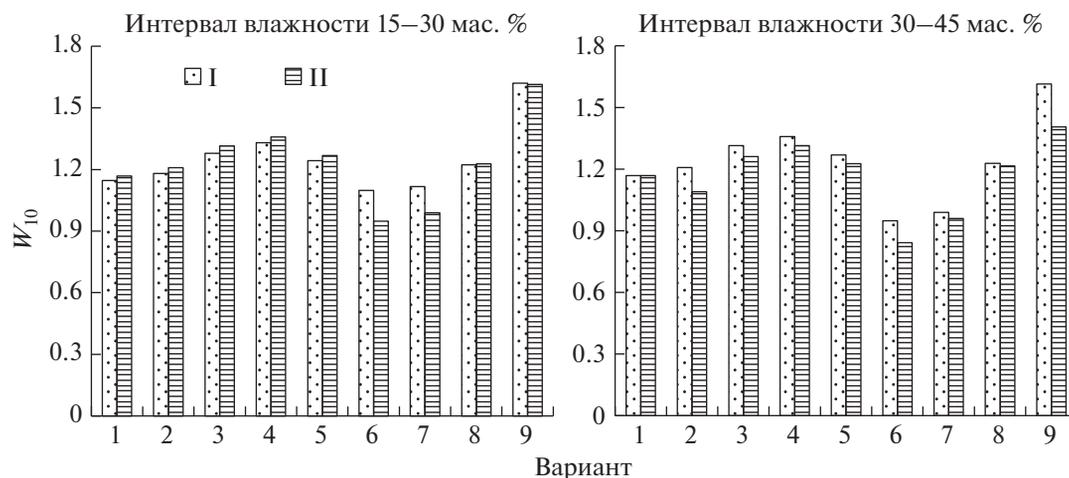


Рис. 5. Влажностные коэффициенты (W_{10}) разложения органического вещества почвы и растительных остатков, рассчитанные по скорости выделения CO_2 в начале и в конце инкубации. I – 7 сут с начала инкубации, II – 249 сут с начала инкубации.

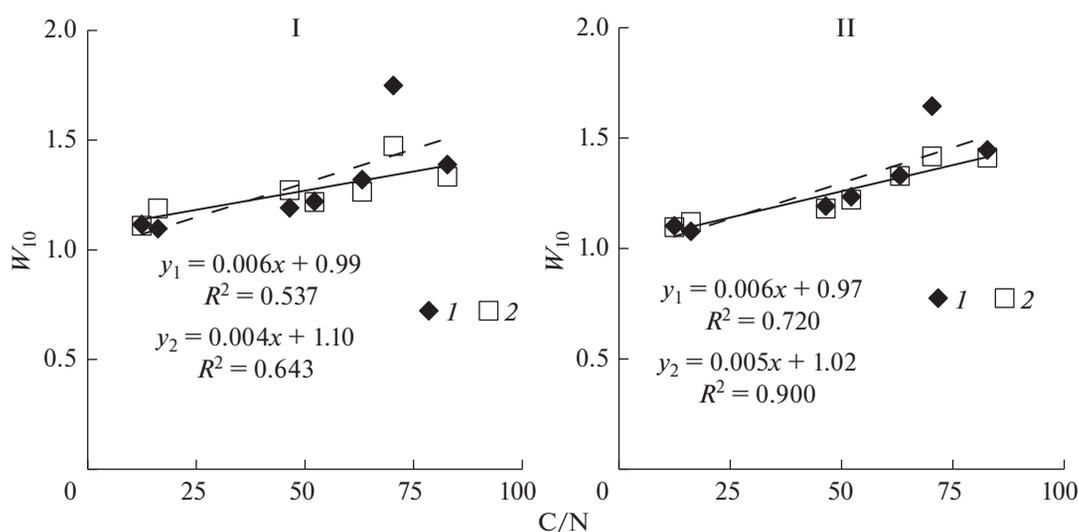


Рис. 6. Влажностный коэффициент (W_{10}) кумулятивного разложения растительных остатков с разным отношением C/N на ранней (I) и поздней (II) стадиях инкубации. I – 7 сут, II – 249 сут; I – интервал влажности 15–30 мас. %, 2 – интервал влажности 30–45 мас. %. Коэффициент W_{10} рассчитан по кумулятивной продукции C– CO_2 .

менение уровня влажности создает предпосылки для усиления или ослабления разложения органического вещества посредством изменения доступности субстрата и физиологической активности деструкторов, но не влияет прямо на скорость биохимических процессов, вовлеченных в разложение субстрата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температура и влажность – главные абиотические драйверы разложения органического вещества почвы и растительных остатков. При темпе-

ратуре 8°C эффективность разложения органического вещества почвы и растительных остатков была в среднем в 2.1 и 1.6 раза меньше, чем при умеренной температуре (22°C), а при низкой влажности почвы 15 мас. % – соответственно в 1.3 и 1.4 раза меньше, чем при средней влажности 30 мас. %. Замедление разложения органического вещества при низкой температуре и недостаточной влажности почвы создает видимость секвестрации углерода в почве. Однако сохранившееся из-за неблагоприятных внешних условий потенциально-минерализуемое органическое вещество остается нестабилизированным и чув-

ствительным к увеличению температуры и влажности почвы.

Изменение температуры отражалось как на динамике, так и на размерах продукции C—CO₂ разлагаемым органическим веществом, тогда как изменение влажности почвы — только на размерах разложения. В отличие от влияния температуры динамика выделения C—CO₂ при разных уровнях увлажнения была однотипной. Качество органического вещества, то есть соотношение быстро- и медленно разлагаемых компонентов, было более значимым фактором эффективности и скорости разложения, чем уровни температуры и влажности. Минерализационная способность органического вещества почвы была в среднем в 6 раз меньше, чем растительных остатков.

Влияние температуры на разложение растительных остатков контролировалось соотношением легко- и трудноминерализуемых соединений в их составе. Чем меньше в растительных остатках быстро(легко)разлагаемых соединений, тем больше термочувствительность медленно(трудно)разлагаемого пула. Влияние влажности на разложение проявлялось посредством изменения подвижности и позиционной доступности субстрата для микроорганизмов и проявлялось равномерно в течение всей инкубации.

Температурный Q_{10} и влажностный W_{10} коэффициенты характеризуют отклик разложения органического вещества на изменение температуры и гравиметрической влажности. Температурные коэффициенты Q_{10} минерализации ПОВ и растительных остатков равнялись в среднем 1.66 ± 0.41 и 1.39 ± 0.06 соответственно, а влажностные коэффициенты W_{10} в интервалах гравиметрической влажности 15–30 и 30–45% составляли для почвы 1.22 ± 0.09 и 1.21 ± 0.05 соответственно, а для растительных остатков — 1.29 ± 0.20 и 1.25 ± 0.13 .

Расчет температурного коэффициента разложения органического вещества по кумулятивному количеству выделившегося C—CO₂ в течение инкубации, может скрадывать истинную термочувствительность, поэтому ее следует определять дискретно, в течение инкубации по фактической скорости выделения CO₂. Значения влажностного коэффициента W_{10} практически не изменялись на протяжении инкубации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальные данные получены при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-76-10025.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Табл. S1. Содержание углерода и азота в почве и в различных растительных остатках.

Рис. S1. Скорость эмиссии C—CO₂ из почвы с различными видами растительных остатков в начале (I) и в конце (II) инкубации при температуре 8°C (1) и 22°C (2).

Рис. S2. Кумулятивная продукция C—CO₂ разлагающимся органическим веществом почвы и растительных остатков в течение инкубации при разных температурах. 1 — 8°C, 2 — 22°C. Количество C—CO₂ продуцируемого растительными остатками рассчитано по разнице между почвой с растительными остатками и почвой без растительных остатков.

Рис. S3. Скорость эмиссии C—CO₂ из почвы с разными растительными остатками в начале (I) и в конце (II) инкубации при разных уровнях влажности. 1 — 15, 2 — 30, 3 — 45 мас. %.

Рис. S4. Кумулятивная продукция C—CO₂ разлагающимся органическим веществом почвы и растительных остатков в течение инкубации при разных уровнях влажности: а — 15, б — 30, с — 45 мас. %. Количество продуцируемого растительными остатками C—CO₂ рассчитано по разнице между почвой с растительными остатками и почвой без растительных остатков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларионова А.А., Квиткина А.К., Евдокимов И.В., Быховец С.С., Стулин А.Ф. Влияние температуры на интенсивность разложения лабильного и устойчивого органического вещества агрочернозема // Почвоведение. 2013. № 7. С. 803–812. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13070046>
2. Ларионова А.А., Мальцева А.Н., Лопес де Гереню В.О., Квиткина А.К., Быховец С.С., Золотарева Б.Н., Кудеяров В.Н. Влияние температуры и влажности на минерализацию и гумификацию листовного опада в модельном инкубационном эксперименте // Почвоведение. 2017. № 4. С. 438–448. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17020083>
3. Семенов В.М., Паутова Н.Б., Лебедева Т.Н., Хромычкина Д.П., Семенова Н.А., Лопес де Гереню В.О. Разложение растительных остатков и формирование активного органического вещества в почве инкубационных экспериментов // Почвоведение. 2019. № 10. С. 1172–1184. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19100113>
4. Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Смагина М.В., Глаголев М.В., Шевченко Е.М., Хайдапова Д.Д., Губер А.К. Моделирование динамики органического вещества почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 120 с.
5. Тулина А.С. Влияние температуры, влажности и внесения соломы на динамику минерализации органического вещества и почвенные пулы углерода и азота // Агрохимия. 2019. № 3. С. 3–18. <https://doi.org/10.1134/S0002188119030141>

6. Тулина А.С., Семенов В.М. Оценка чувствительности минерализуемого пула почвенного органического вещества к изменению температуры и влажности // Почвоведение. 2015. № 8. С. 952–962. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15080109>
7. Arevalo C.B.M., Chang S.X., Bhatti J.S., Sidders D. Mineralization Potential and Temperature Sensitivity of Soil Organic Carbon under Different Land Uses in the Parkland Region of Alberta, Canada // Soil Sci. Soc. Am. J. 2012. V. 76(1). P. 241–251. 1 <https://doi.org/10.1016/j.sssaj.2011.01.126>
8. Blagodatskaya E., Blagodatsky S., Khomyakov N., Myachina O., Kuzyakov Y. Temperature sensitivity and enzymatic mechanisms of soil organic matter decomposition along an altitudinal gradient on Mount Kilimanjaro // Sci. Reports. 2016. V. 6. Art. No. 22240. <https://doi.org/10.1038/srep22240>
9. Bonanomi G., Idbella M., Zotti M., Santorufio L., Motti R., Maisto G., De Marco A. Decomposition and temperature sensitivity of fine root and leaf litter of 43 mediterranean species // Plant and Soil. 2021. V. 464. P. 453–465. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-04974-1>
10. Bond-Lamberty B., Bailey V.L., Chen M., Gough C.M., Vargas R. Globally rising soil heterotrophic respiration over recent decades // Nature. 2018. V. 560. P. 80–83. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0358-x>
11. Bosatta E., Ågren G.I. Soil organic matter quality interpreted thermodynamically // Soil Biology and Biochemistry. 1999. V. 31(13). P. 1889–1891. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(99\)00105-4](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(99)00105-4)
12. Campo J., Merino A. Variations in soil carbon sequestration and their determinants along a precipitation gradient in seasonally dry tropical forest ecosystems // Global Change Biol. 2016. V. 22. P. 1942–1956. <https://doi.org/10.1111/gcb.13244>
13. Chen L., Zhang J.B., Zhao B.Z., Xin X.L., Zhou G.X., Tan J.F., Zhao J.H. Carbon mineralization and microbial attributes in straw-amended soils as affected by moisture levels // Pedosphere. 2014. V. 24. P. 167–177. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(14\)60003-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(14)60003-5)
14. Cisneros-Dozal L.M., Trumbore S.E., Hanson P.J. Effect of moisture on leaf litter decomposition and its contribution to soil respiration in a temperate forest // J. Geophysical Research. 2007. V. 112. Art. No. G01013. <https://doi.org/10.1029/2006JG000197>
15. Conant R.T., Ryan M.G., Ågren G.I., Birge H.E., Davidson E.A., Eliasson P.E., Evans S.E., Frey S.D., Giardina C.P., Hopkins F.M., Hyvönen R., Kirschbaum M.U.F., Lavallee J.M., Leifeld J., Parton W.J., Steinweg J.M., Wallenstein M.D., Wetterstedt J.Å.M., Bradford M.A. Temperature and soil organic matter decomposition rates – synthesis of current knowledge and a way forward // Global Change Biology. 2011. V. 17(11). P. 3392–3404. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02496.x>
16. Cox P., Betts R., Jones C., Spall S.A., Totterdell I.J. Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model // Nature. 2000. V. 408. P. 184–187. <https://doi.org/10.1038/35041539>
17. Dalias P., Anderson J.M., Bottner P., Coûteaux M.-M. Temperature responses of carbon mineralization in conifer forest soils from different regional climates incubated under standard laboratory conditions // Global Change Biology. 2001. V. 7(2). P. 181–192. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2001.00386.x>
18. Davidson E.A., Belk E., Boone R.D. Soil water content and temperature as independent or confounded factors controlling soil respiration in a temperate mixed hardwood forest // Global Change Biology. 1998. V. 4. P. 217–227. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.1998.00128.x>
19. Davidson E.A., Janssens I.A. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change // Nature. 2006. V. 440. P. 165–173. <https://doi.org/10.1038/nature04514>
20. Deng L., Peng C., Kim D.-G., Li J., Liu Y., Hai X., Liu Q., Huang C., Shangguan Z., Kuzyakov Y. Drought effects on soil carbon and nitrogen dynamics in global natural ecosystems // Earth-Science Reviews. 2021. V. 214. Art. No. 103501. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103501>
21. Erhagen B., Öquist M., Sparman T., Haei M., Ilstedt U., Hedenström M., Schleucher J., Nilsson M.B. Temperature response of litter and soil organic matter decomposition is determined by chemical composition of organic material // Global Change Biology. 2013. V. 19(12). P. 3858–3871. <https://doi.org/10.1111/gcb.12342>
22. Fang C., Moncrieff J.B. The dependence of soil CO₂ efflux on temperature // Soil Biol. Biochem. 2001. V. 33(2). P. 155–165. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00125-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00125-5)
23. Fang C., Smith P., Moncrieff J.B., Smith J.U. Similar response of labile and resistant soil organic matter pools to changes in temperature // Nature. 2005. V. 433. P. 57–59. <https://doi.org/10.1038/nature03138>
24. Feng X., Simpson M.J. Temperature responses of individual soil organic matter components // J. Geophysical Res. 2008. V. 113. Art. No. G03036. <https://doi.org/10.1029/2008JG000743>
25. Fierer N., Colman B.P., Schimel J.P., Jackson R.B. Predicting the temperature dependence of microbial respiration in soil: A continental-scale analysis // Global Biogeochem. Cycles. 2006. V. 20(3). GB3026. <https://doi.org/10.1029/2005GB002644>
26. Fierer N., Craine J.M., McLaughlan K., Schime I. J.P. Litter quality and the temperature sensitivity of decomposition // Ecology. 2005. V. 86(2). P. 320–326. <https://doi.org/10.1890/04-1254>
27. Frey S.D., Lee J., Mellilo J.M., Six J. The temperature response of soil microbial efficiency and its feedback to climate // Nature Climate Change. 2013. V. 3. P. 395–398. <https://doi.org/10.1038/nclimate1796>
28. Ghezzehei T.A., Sulman B., Arnold C.L., Bogie N.A., Berhe A.A. On the role of soil water retention characteristic on aerobic microbial respiration // Biogeoscienc-

- es. 2019. V. 16(6). P. 1187–1209.
<https://doi.org/10.5194/bg-16-1187-2019>
29. *Hamdi S., Moyano F., Sall S., Bernoux M., Chevallier T.* Synthesis analysis of the temperature sensitivity of soil respiration from laboratory studies in relation to incubation methods and soil conditions // *Soil Biology and Biochem.* 2013. V. 58. P. 115–126.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.11.012>
 30. *Hueso S., Hernández T., García C.* Resistance and resilience of the soil microbial biomass to severe drought in semiarid soils: The importance of organic amendments // *Appl. Soil Ecol.* 2011. V. 50. P. 27–36.
<https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2011.07.014>
 31. *Iizumi T., Wagai R.* Leveraging drought risk reduction for sustainable food, soil and climate via soil organic carbon sequestration // *Sci. Reports.* 2019. V. 9. Art. No 19744.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-55835-y>
 32. *Kätterer T., Reichstein M., Andrén O., Lomander A.* Temperature dependence of organic matter decomposition: a critical review using literature data analyzed with different models // *Biology and Fertility Soils.* 1998. V. 27. P. 258–262.
<https://doi.org/10.1007/s003740050430>
 33. *Kirschbaum M.U.F.* The temperature dependence of soil organic matter decomposition, and the effect of global warming on soil organic C storage // *Soil Biol. and Biochem.* 1995. V. 27(6). P. 753–760.
[https://doi.org/10.1016/0038-0717\(94\)00242-S](https://doi.org/10.1016/0038-0717(94)00242-S)
 34. *Kirschbaum M.U.F.* Will changes in soil organic carbon act as a positive or negative feedback on global warming? // *Biogeochemistry.* 2000. V. 48. P. 21–51.
<https://doi.org/10.1023/A:1006238902976>
 35. *Knorr W., Prentice I.C., House J.I., Holland E.A.* Long-term sensitivity of soil carbon turnover to warming // *Nature.* 2005. V. 433. P. 298–301.
<https://doi.org/10.1038/nature03226>
 36. *Kurganova I., Lopes de Gerenyu V., Galibina N., Kapitsa E., Shorohova E.* Coupled effect of temperature and mineral additions facilitates decay of aspen bark // *Geoderma.* 2018. V. 316. P. 27–37.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.014>
 37. *Kutlu T., Guber A.K., Rivers M.L., Kravchenko A.N.* Moisture absorption by plant residue in soil // *Geoderma.* 2018. V. 316. P. 47–55.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.11.043>
 38. *Leifeld J., von Lützow M.* Chemical and microbial activation energies of soil organic matter decomposition // *Biology and Fertility Soils.* 2014. V. 50. P. 147–153.
<https://doi.org/10.1007/s00374-013-0822-6>
 39. *Lloyd J., Taylor J.A.* On the temperature dependence of soil respiration // *Functional Ecology.* 1994. V. 8(3). P. 315–323.
<https://doi.org/10.2307/2389824>
 40. *Melillo J.M., Steudler P.A., Aber J.D., Newkirk K., Lux H., Bowles F.P., Catricala C., Magill A., Ahrens T., Morrisseau S.* Soil Warming and Carbon-Cycle Feedbacks to the Climate System // *Science.* 2002. V. 298(5601). P. 2173–2176.
<https://doi.org/10.1126/science.1074153>
 41. *Moyano F.E., Manzoni S., Chenu C.* Responses of soil heterotrophic respiration to moisture availability: An exploration of processes and models // *Soil Biology and Biochem.* 2013. V. 59. P. 72–85.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.01.002>
 42. *Petraglia A., Cacciatori C., Chelli S., Fenu G., Calderisi G., Gargano D., Abeli T., Orsenigo S., Carbognani M.* Litter decomposition: effects of temperature driven by soil moisture and vegetation type // *Plant and Soil.* 2019. V. 435. P. 187–200.
<https://doi.org/10.1007/s11104-018-3889-x>
 43. *Reichstein M., Subke J.-A., Angeli A.C., Tenhunen J.D.* Does the temperature sensitivity of decomposition of soil organic matter depend upon water content, soil horizon, or incubation time? // *Global Change Biology.* 2005. V. 11. P. 1754–1767.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2005.01010.x>
 44. *Rousk J., Smith A.R., Jones D.L.* Investigating the long-term legacy of drought and warming on the soil microbial community across five European shrubland ecosystems // *Global Change Biology.* 2013. V. 9(12). P. 3872–3884.
<https://doi.org/10.1111/gcb.12338>
 45. *Schimel J.P.* Life in dry soils: Effects of drought on soil microbial communities and processes // *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics.* 2018. V. 49. P. 409–432.
<https://doi.org/10.1146/annurev-ecolsys-110617-062614>
 46. *Sierra C.A., Malghani S., Loescher H.W.* Interactions among temperature, moisture, and oxygen concentrations in controlling decomposition rates in a boreal forest soil // *Biogeosciences.* 2017. V. 14. P. 703–710.
<https://doi.org/10.5194/bg-14-703-2017>
 47. *Song S., Hu X., Zhu J., Zheng T., Zhang F., Ji C., Zhu J.* The decomposition rates of leaf litter and fine root and their temperature sensitivities are influenced differently by biotic factors // *Plant and Soil.* 2021. V. 461. P. 603–616.
<https://doi.org/10.1007/s11104-021-04855-7>
 48. *Vicca S., Bahn M., Estiarte M., van Loon E.E., Vargas R., Alberti G., Ambus P., Arain M.A., Beier C., Bentley L.P., Borken W., Buchmann N., Collins S.L., de Dato G., Dukes J.S., Escobar C., Fay P., Guidolotti G., Hanson P.J., Kahmen A., Kröel-Dulay G., Ladreiter-Knauss T. et al.* Can current moisture responses predict soil CO₂ efflux under altered precipitation regimes? A synthesis of manipulation experiments // *Biogeosciences.* 2014. V. 11. P. 2991–3013.
<https://doi.org/10.5194/bg-11-2991-2014>
 49. *von Lützow M., Kögel-Knabner I.* Temperature sensitivity of soil organic matter decomposition – what do we know? // *Biology and Fertility Soils.* 2009. V. 46. P. 1–15.
<https://doi.org/10.1007/s00374-009-0413-8>
 50. *Zhou X.H., Zhou L.Y., Nie Y.Y., Fu Y.L., Du Z.G., Shao J.J., Zheng Z.M., Wang X.H.* Similar responses of soil carbon storage to drought and irrigation in terrestrial ecosystems but with contrasting mechanisms: a meta-analysis // *Agric. Ecosyst. and Environ.* 2016. V. 228. P. 70–81.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.04.030>

Dependence of Soil Organic Matter and Plant Residues Decomposition on Temperature and Moisture in Long-Term Incubation Experiments

V. M. Semenov^{1, *}, T. N. Lebedeva¹, N. B. Zinyakova¹, D. P. Khromykhina¹, D. A. Sokolov¹,
V. O. Lopes de Gerenyu¹, I. K. Kravchenko², H. Li³, and M. V. Semenov⁴

¹ *Institute of Physicochemical and Biological Problems in Soil Science, Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290 Russia*

² *Winogradsky Institute of Microbiology, Research Center of Biotechnology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

³ *Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110016 China*

⁴ *Dokuchaev Soil Science Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia*

*e-mail: v.m.semenov@mail.ru

Temperature and moisture are the main external factors controlling the decomposition and mineralization of organic matter in the soil. The effect of temperature (8 and 22°C) and moisture (15, 30, and 45 mass %) of gray forest soil (Luvic Retic Greyzemc Phaeozems (Loamic)) on the decomposition of tree residues (leaves, small twigs, thin roots) and agricultural plants (clover aboveground mass and roots, barley straw and roots) was studied in two long-term experiments. Coarsely crushed (10–2 mm) plant residues were added to the soil in dry form in an amount of 1% of the soil mass. The decomposition of soil organic matter and plant residues were assessed by the quantification of C–CO₂ emitted from the soil. The efficiency and rate of soil organic matter and plant residues decomposition depended more on the type of decomposed material than on the temperature and moisture levels. The predominant decomposition of easily decomposable components hid the temperature response of stable compounds and low-quality plant residues. The slowly decomposable plant residues were more sensitive to soil wetting. Temperature coefficients Q_{10} of soil organic matter and plant residues mineralization were on average 1.66 ± 0.41 and 1.39 ± 0.06 , respectively. Moisture coefficients W_{10} in the gravimetric moisture intervals of 15–30 and 30–45% were 1.22 ± 0.09 and 1.21 ± 0.05 for soil, and 1.29 ± 0.20 and 1.25 ± 0.13 for plant residues, respectively.

Keywords: organic carbon, mineralization, carbon dioxide, temperature coefficient Q_{10} , moisture coefficient W_{10}

ФАКТОРЫ И ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ И ГУМИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

УДК 631.417:631.487

ЭВОЛЮЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БУГРИСТЫХ БОЛОТ ПОБЕРЕЖЬЯ БАРЕНЦЕВА МОРЯ В УСЛОВИЯХ МЕНЯЮЩЕГОСЯ КЛИМАТА¹

© 2022 г. Р. С. Василевич^а, * О. Л. Кузнецов^б, Е. Д. Лодыгин^а, Э. П. Зазовская^с, А. Н. Панюков^а

^аИнститут биологии – обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

^бИнститут биологии – обособленное подразделение ФИЦ Кар НЦ РАН,
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

^сИнститут географии РАН, Старомонетный пер., 29, стр. 4, Москва, 119017 Россия

*e-mail: vasilevich.r.s@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 30.11.2021 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Выявлено влияние макропараметров (ботанического состава, степени разложения и радиоуглеродного возраста торфа) на молекулярный состав и структуру гуминовых кислот (ГК) бугристых болот побережья Баренцева моря с использованием современных физико-химических методов анализа (¹³С ЯМР спектроскопии и газовой хроматографии). Предложены прогнозные сценарии эволюции органического вещества бугристых торфяников Арктики и обоснованы показатели их отклика на изменение климата. Мольные отношения $x(H) : x(C)$ показывают степень конденсации молекул ГК в периоды голоцена, а также значительную трансформацию ГК торфяных отложений сезонно-талого слоя в результате современного тренда потепления климата. Степень окисленности отражает динамику гидрологического режима болота. Выявлено, что в результате стабилизации почвенного органического вещества происходит увеличение доли ароматических и уменьшение содержания парафиновых и карбогидратных фрагментов в ГК. В составе последних происходит перераспределение доли пентоз и гексоз вследствие смены растительных сообществ и сокращение вклада длинноцепочечных алифатических структур парафинов.

Ключевые слова: Арктика, мерзлотные болота, изменение климата, палеорастительность, гуминовые кислоты

DOI: 10.31857/S0032180X22070127

ВВЕДЕНИЕ

Болотные экосистемы занимают более 20% территории России и благодаря длительной эволюции обладают специфичным видовым разнообразием животных и растений [11]. В зоне арктических пустынь, тундр и лесотундр болота связаны в своем происхождении с наличием вечной мерзлоты. С одной стороны, вечная мерзлота служит водоупором и обуславливает повсеместное распространение здесь болот, с другой стороны, определяет структуру болотных ландшафтов, которая формируется в результате сезонных и многолетних мерзлотных, а также термокарстовых процессов [18]. Болотные угодья на востоке европейского севера типичны для низменных тундр, где преобладают заболоченные долины рек, по-

лигональные и плоскобугристые болота [11, 22, 39, 43]. Болотные системы Большеземельской тундры объединяются в 3 основные зоны, сменяющие друг друга в субширотном направлении: арктических минеральных, плоскобугристых и крупнобугристых болот [26].

Болотные экосистемы обеспечивают глобально значимые экологические функции, в том числе являются одним из крупнейших хранилищ углерода, в составе гумусовых веществ, основного компонента почвенного органического вещества (ПОВ) [41]. При этом незначительные изменения содержания ПОВ могут оказать заметное влияние на глобальный углеродный баланс и на изменение климата [10, 32, 33]. Гумусовые вещества играют важную роль в глобальном биогеохимическом цикле углерода и имеют большое значение не только для процессов в окружающей среде (они влияют на мобильность разных элементов и

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0032180X22070127 для авторизованных пользователей.

органических поллютантов), но и являются важным природным ресурсом. Поэтому интерес к изучению свойств гумусовых веществ постоянно растет [36, 38, 49].

При изучении гумусовых веществ остается актуальным вопрос о зависимости их свойств и строения от происхождения. Было показано, что структура и свойства гумусовых веществ различаются в зависимости от происхождения этих веществ [9, 40, 41]. В то же время, принимая во внимание широкую вариабельность свойств органических веществ растений, животных и микроорганизмов, поступающих в почву, и условий гумификации (возраст гумусовых веществ, климат и другие факторы), реальная взаимосвязь между происхождением и молекулярным составом гумусовых веществ еще далека от объяснения [52]. Гумификация живого органического вещества – очень сложный процесс для изучения. Это связано с изменяющимися условиями разложения органического вещества, медленным темпом процесса и большим количеством органических молекул, составляющих живое органическое вещество, и их структурными различиями.

Можно предположить, что условия гумификации (температура, окислительно-восстановительные условия, рН, минерализация и другие параметры) влияют на структуру и свойства гумусовых веществ [48, 53]. С этой точки зрения важно изучать процессы гумификации в условиях, когда трансформация живого органического вещества происходит в относительно однородной и стабильной среде – в болотах. Климатические условия и гидрологический режим – важнейшие функции, определяющие состав торфообразователей и особенности торфообразовательного процесса, который, в частности, отражается в композиции высокомолекулярных гумусовых веществ. Ранее было показано, что некоторые дескрипторы состава гумусовых веществ: соотношение Н : С, ароматических и парафиновых фрагментов гуминовых кислот (ГК) и некоторые другие показатели хорошо коррелируют с климатическими параметрами периода их образования [27, 47, 48].

В предыдущих наших исследованиях был охарактеризован молекулярный состав ГК болотных торфяных почв лесотундровой зоны европейского северо-востока России. Установлено, что он зависит от интенсивности криогенных процессов в активном слое, качества прекурсоров гумификации (степени трансформации торфяного материала) и биохимического отбора ароматических фрагментов при гумификации [9, 52, 53]. Основная связь на этих данных, мы предположили, что соотношения ароматических и неокисленных алифатических фрагментов могут быть использованы как маркеры текущих климатических изменений.

Чтобы проверить эту гипотезу и получить более высокий уровень структурных знаний об эволюции органического вещества болотных почв, исследовали ГК бугристых болот побережья Баренцева моря и провели оценку влияния макропараметров (ботанического состава, степени разложения и радиоуглеродного возраста торфа) на молекулярный состав гумусовых веществ с помощью газовой хроматографии и ¹³С ЯМР спектроскопии (техника СР/МАС).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования. Исследования проведены в северной тундре на побережье Баренцева моря, в восточной части Печорской губы (Ненецкий автономный округ), в пределах плоско-бугристо-мочажинного комплекса на торфяной олиготрофной (мерзлотной) почве бугров (разрез Р-5-1, Nemic Folic Cryic Histosol), на торфяной олиготрофной деструктивной (мерзлотной) почве торфяного эродированного пятна (разрез Р-5-2, Fibric Folic Cryic Histosol (Turbic)). Типы почв были определены согласно “Классификации и диагностики почв России” [19] и международной классификации WRB [55].

Территория исследования расположена на северо-западе Большеземельской тундры, в Печорской низменности и представляет сильно заболоченное приморское побережье, состоящее из морских террас (первого и второго уровней), аллювиально-морских и озерно-аллювиальных равнин, перемежающихся с сетью малых рек, ручьев и озерной мозаикой. К югу участок повышается террасами третьего уровня, сформированными морскими песками и глинами, а далее превращается в сильно всхолмленную местность с достаточно высокой грядой Вангурей (160–170 м над ур. м.).

Климат – субарктический, формируется преимущественно под воздействием арктических и в меньшей степени атлантических воздушных масс. Частые вторжения теплых атлантических циклонов и холодного арктического воздуха определяют большую изменчивость погодных условий. Зимой преобладают ветры ЮЗ, Ю направлений, весной и летом – С, СВ, СЗ направлений. Годовое количество осадков – от 420 до 500 мм [4].

По геоботаническому районированию территория относится к подзоне типичных тундр, для которой характерны травянисто-моховые, кустарничково-моховые, кустарничково-лишайниковые сообщества. В растительном покрове велика роль гипоарктических кустарничков, ив и карликовой березы. Данный район характеризуется распространением преимущественно сплошной многолетней мерзлоты [13]. Почвообразующими породами служат преимущественно четвертичные отложения. На исследованном участке преобладают торфя-

ные поверхностные отложения, на которых широко развиты торфяные почвы плоскобугристых и полигональных болотных комплексов. Исследованные болота имеют оригинальную структуру поверхности. Они представляют собой своеобразную сеть из невысоких (0.5–1.5 м) сравнительно сухих гряд (бугров), расположенных изолированно друг от друга, которые чередуются с плоскими топками мочажинами или ложбинами стока. На буграх присутствуют морозобойные трещины, пересекающие гряды поперек. Покров на вершинах бугров часто нарушен – под влиянием ветровой эрозии, морозной корразии и криогенных процессов образуются оголенные торфяные пятна без растительного покрова ($d = 0.3–1.5$ м), занимающие от 5–10 и, иногда, до 40% площади некоторых бугров.

Разрез Р-5-1. Торфяная олиготрофная (мерзлотная) почва бугров. Координаты: $68^{\circ}35'2''$ с. ш., $55^{\circ}55'54''$ в. д. Участок расположен в 4 км к югу от морского побережья. Центр гряды плоскобугристого болота. Форма гряды сложная, многоугольная, вытянутая с севера на юг, с резко вдающимися депрессиями мочажин и озерных понижений. Высота гряды 0.5–0.7 м, ширина гряды в месте отбора – 8 м, длина – до 100 м. Мохово-лишайниковый ярус бугра представлен: *Flavocetraria nivalis* (цетрарией снежной), *Cladonia arbuscula* (кладонией лесной), *C. coccifera* (к. красноплодной), *C. gracilis* (к. стройной), *Polytrichum strictum* (политрихумом сжатым), *Sphagnum fuscum* (сфагнумом бурым); травяно-кустарничковый ярус: *Ledum decumbens* (багульником стелющимся), *Eriophorum scheuchzeri* (пушицей Шейхцера), *Andromeda polifolia* (подбелом узколиственным), *Empetrum hermaphroditum* (вороникой гермафродитной). На гряде выражен микрорельеф в виде торфяных бугорков высотой до 20 см, покрытых лишайниками. Верхняя граница многолетней мерзлоты залегает на глубине 29–30 см, подстилающая порода – на глубине 150 см. Участок исследования характеризуется выраженным микрорельефом, в значительной степени обусловленным мерзлотными процессами. Произведен отбор проб торфа микробугорка (разрез Р-5-1.1).

Разрез Р-5-2. Торфяная олиготрофная деструктивная (мерзлотная) почва (торфяного эродированного пятна). Координаты: $68^{\circ}35'4''$ с. ш., $55^{\circ}55'51''$ в. д. Расположен в 80 м на ССЗ от Р-5-1. Северный мыс (4.5×12 м) гряды, наиболее высокий (до 1.0–1.3 м), который от основной части бугра отделяет морозобойная трещина. Многолетняя мерзлота расположена на глубине 30 см, с глубины 100 см начинается вкрапление глинистых отложений, на глубине 130–140 см отчетливый минеральный горизонт. При однотипности физико-химических характеристик выбранных разрезов, отличительной особенностью разреза Р-5-2 от Р-5-1 является отсутствие растительного

мохово-лишайникового покрова. Это обуславливает большую сумму биологически-активных температур в сезонно-талом слое (СТС) в период климатического лета [8], что позволяет использовать эти почвы в качестве модельных объектов для оценки влияния современного потепления климата на молекулярную структуру ПОВ.

Методы исследования. Отбор и подготовка проб торфа проведены согласно ГОСТ 17644-83 и ГОСТ 11306-2013. До границы многолетней мерзлоты послыйный отбор проб произведен через каждые 10 см, далее каждые 10–20 см. Количественный химический анализ образцов торфа и ГК, проведен в экоаналитической лаборатории и ЦКП “Хроматография” ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. В водных вытяжках торфа определены водородный показатель (рН) и окислительно-восстановительный потенциал (Eh) потенциометрическим методом (ГОСТ 26423-85 и ГОСТ 8.639-2014). Обменные катионы извлекали ацетатно-аммонийной вытяжкой (рН 7) с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрофотометре ICP Spectro Ciros (ГОСТ 26487-85).

Препараты ГК выделены из образцов торфа по методике, рекомендованной Международным обществом по изучению гумусовых веществ IHSS [51]. Определение элементного состава ГК выполнено методом газовой хроматографии на CHNSO-анализаторе EA 1110 (Carlo-Erba, Италия) в соответствии с аттестованными методиками количественного химического анализа № 88-17641-004-RA.RU.310657-2016, 88-17641-116-01.00076-2011 в ЦКП “Хроматография”. Массовая доля кислорода рассчитана по разнице, принимая общее содержание С, N, H, O за 100%. Расчет степени окисленности ГК (ω) производился по формуле: $\omega = (2x(O) - x(H)) : x(C)$, где x – мольная доля соответствующего элемента [27].

Спектры ^{13}C ЯМР воздушно-сухих препаратов ГК регистрировали в ЦКП “Научный парк СПбГУ” на ЯМР спектрометре Bruker Avance III WB 400 NMR с рабочей частотой 100.6 МГц с использованием твердофазной методики CP/MAS (кросс-поляризация с вращением под “магическим” углом). Частота вращения образца 12.5 кГц, время контакта 2 мс, время релаксации 2 с, количество накоплений 3000–8000 сканов. Химические сдвиги представлены относительно тетраметилсилана со сдвигом 0 ppm. Для количественной обработки спектров применялась программа MestReNova® v. 14.2.0.

Описание областей интегрирования ^{13}C ЯМР спектров и их принадлежность тем или иным молекулярным фрагментам и функциональным группам ГК было опубликовано ранее [9]. Для детального анализа трансформации структурных фрагментов ГК стандартные диапазоны интегрирования в

некоторых случаях были разделены на более узкие [45]:

0–26 ppm (CH₃) – углерод концевых метильных групп;

26–36 ppm (CH₂) – углерод метиленовых групп длинноцепочечных алкильных цепей;

36–47 ppm (CH, C) – углерод метиленовых групп разветвленных алкильных цепей;

47–60 ppm (O–CH₃) – углерод метоксильных и этоксильных групп;

60–64 ppm (CH₂OH) – углерод CH₂OH групп углеводных фрагментов;

64–90 ppm (C=O) – углерод C=O групп полисахаридных колец и эфиров;

90–108 ppm (C=O) – углерод ацеталей;

108–120 ppm (H-Arom) – незамещенный ароматический углерод;

120–144 ppm (C-Arom) – алкил-замещенный ароматический углерод;

144–164 ppm (O, N-Arom) – O,N-замещенный ароматический углерод;

164–183 ppm (COO–R) – углерод карбоксильных групп, сложных эфиров и амидов;

183–190 ppm (Arom=O) – углерод хинонных фрагментов;

190–204 ppm (C=O) – углерод фрагментов альдегидов и кетонов.

Нами предложены индекс разветвленности алкильных структур $Kalk_1 = \omega(\text{CH}, \text{C})/\omega(\text{CH}_2)$; индекс, характеризующий длину парафиновых цепей $Kalk_2 = (\omega(\text{CH}_3) + \omega(\text{CH}, \text{C}))/\omega(\text{CH}_2)$ и коэффициент $Kcarb_1 = \omega(\text{CH}_2\text{OH})/\omega(\text{C=O})$ для оценки вклада фрагментов пентоз и гексоз в структуре ГК. $\omega(\text{CH}, \text{C})$ показывает содержание третичных и четвертичных атомов углерода и характеризует разветвленность алифатических цепей; $\omega(\text{CH}_2)$ отражает долю вторичных атомов углерода и свидетельствует о наличии линейных длинноцепочечных алкильных фрагментов; $\omega(\text{CH}_3)$ указывает на количество концевых метильных групп; $\omega(\text{CH}_2\text{OH})$ и $\omega(\text{C=O})$ демонстрирует вклад фрагментов пентоз и гексоз в структуре ГК.

Анализ ботанического состава и степени разложения торфа выполнены в лаборатории болотных экосистем Института биологии Кар НЦ РАН. Данные ботанического состава представлены в табл. 1 и на рис. S1. Радиоуглеродное датирование торфяных слоев было проведено в ЦКП “Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии” Института географии РАН (лабораторный индекс ИГАН). Измерение активности радиоуглерода производили на ультранизкофономом жидкостинтиляционном альфа/бета спектрометре-радиометре Quantulus 1220 (Perkin Elmer). Калибровка выполнена соглас-

но Radiocarbon calibration program calib rev7.1.0, погрешность метода датировки не превышает 70–80 лет для каждой даты [31].

Расчет линейной скорости торфонакопления (L , мм/год) производился по формуле: $L = (H_2 - H_1)/(A_2 - A_1) \times 10$, где H_2 – средняя глубина нижележащего слоя (см), H_1 – средняя глубина вышележащего слоя (см), A_2 – калиброванный возраст нижележащего слоя (кал. л. н.), A_1 – калиброванный возраст вышележащего слоя (кал. л. н.), 10 – коэффициент пересчета см в мм.

Статистическая обработка результатов проведена с использованием программного пакета Statistica 12. Двумерный корреляционный анализ проводился с использованием коэффициента корреляции Пирсона (r), а его статистическая значимость оценивалась с помощью подхода Неймана-Пирсона (нормальное распределение). Технически наблюдаемое значение коэффициента (на основе n пар) сравнивали с критическим значением (r_{cr}) для двустороннего теста и уровня значимости (α) 0.05.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическая характеристика почв представлена в табл. 1. В пределах СТС (40–50 см) образцы верхового торфа кислые с pH 3.9–4.2, в многолетнемерзлых породах (ММП) происходит постепенное уменьшение кислотности торфа вниз по профилю, к почвообразующей породе pH достигает 6.4. Минимальное значение электропроводности водной вытяжки и содержания обменных кальция и магния в Р-5-1 и Р-5-2 приходится на слою торфа до глубины 60–80 см, сформированных олиготрофными и мезоолиготрофными растительными сообществами (*Sphagnum* sp., *Eriophorum*, *Ericales*). Данные растения не требовательны к обменным основаниям и практически не имеют адаптационных механизмов к их высокому содержанию [5]. С глубины 80 см увеличение содержания обменных оснований обуславливает снижение кислотности торфа и связано с мезоэтрофными условиями торфонакопления. Окислительно-восстановительные потенциалы почв Р-5-1 отражают умеренно восстановительные условия в СТС, в слое ММП – от интенсивно до умеренно восстановительных (согласно шкале ОВП Хтрына [28]). Почвы торфяных пятен Р-5-2 вследствие отсутствия мохового растительного покрова имеют лучший влаго- и воздухообмен в СТС, обуславливающие слабовосстановительные условия торфяного слоя. Зольность торфа бугров составляет от 1.5 до 10.9% (среднее 4.9%) с максимумом в нижней части СТС. Это может быть связано как с загрязнением атмосферы в индустриальную эпоху, так и с влиянием морского аэрозоля на состав торфяных отложений [7, 50]. В нижних органи-

Таблица 1. Свойства торфяных почв

Горизонт глубина, см	Хронология торфяных отложений		Линейная скорость торфона- копления, мм/год	Тип торфа	Доминирующие растительные остатки, %	Степень разло- жения (R), %	pH H ₂ O	Eh, мВ	ΣСа, Mg (обм.), смоль(экв)/ кг	C _{орг} , %	C/N	Золь- ность, %	Массовая доля, %	
	¹⁴ C-возраст (л. н.)	калибро- ванный возраст (кал. л. н.)											ГК	ли- пиды
Торфяная олиготрофная (мерзлотная) почва (бугров) (разрез Р-5-1)														
T1 0–10	н. д.	н. д.	н. д.	Верховой (В)	<i>Eriophorum</i> (60), <i>Ericales</i> (30)	40	4.1	249	15.1	48.8	34	2.1	13.4	18.6
T1 10–20	н. д.	н. д.	н. д.	В	<i>Eriophorum</i> (55), <i>Sphagnum</i> (25)	40	3.9	227	8.0	52.2	39	10.9	13.5	18.1
T2 20–30	н. д.	н. д.	н. д.	В	<i>Sphagnum</i> (50), <i>Eriophorum</i> (20)	40	3.9	236	9.4	52.8	44	9.0	11.6	13.6
T3 30–40	4320 ± 80	4916	0.08	В, мерзлот- ный (М)	н. д.	15	3.9	247	10.7	51.8	54	5.4	7.1	9.9
T4 40–50	4640 ± 150	5331	0.24	ВМ	<i>S. balticum</i> (55), <i>S. lindbergii</i> (40)	15	4.0	261	15.3	54.3	79	1.7	3.3	4.7
T5 50–60	н. д.	н. д.	н. д.	ВМ	<i>S. angustifolium</i> (40), <i>S. russowii</i> (30)	15–20	3.9	232	18.2	50.4	64	1.6	2.3	5.0
T6 60–80	6470 ± 90	7379	0.12	Переход- ный (П), М	<i>Betula nana</i> (45), <i>Sphagnum</i> (30)	30–35	4.1	172	19.5	50.8	22	1.5	14.1	12.9
T7 80–100	н. д.	н. д.	н. д.	ПМ	<i>Equisetum</i> (30), <i>Carex</i> (25), <i>Betula</i> (20)	35–40	4.4	175	21.6	55.7	21	3.8	6.2	10.1
T8 100–120	8220 ± 90	9197	0.22	ПМ	<i>Carex</i> (35), <i>Equisetum</i> (20), <i>Eriophorum</i> (20)	35	5.1	109	38.8	56.1	21	5.0	2.4	7.4
T9 120–133	8560 ± 100	9548	0.47	ПМ	<i>Carex</i> (50), <i>Equisetum</i> (15)	40–45	5.4	121	55.4	54.5	28	6.2	3.0	н. д.
T10 133–150	9460 ± 220	10755	0.13	Низинный (Н) М	<i>Equisetum</i> (45), <i>Carex</i> (15), <i>Sphagnum</i> (15)	45	5.6	135	58.2	43.0	20	28.1	0.7	н. д.
G1 150–174	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	>50	5.8	153	12.4	3.1	21	92.8	н. д.	н. д.
G2 174–188	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	>50	6.2	140	14.0	3.4	20	92.4	н. д.	н. д.
G3 188–195	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	6.3	151	14.0	2.7	н. д.	93.6	н. д.	н. д.

Таблица 1. Окончание

Горизонт глубина, см	Хронология торфяных отложений		Линейная скорость торфонакопления, мм/год	Тип торфа	Доминирующие растительные остатки, %	Степень разложения (R), %	pH H ₂ O	Eh, мВ	ΣСа, Mg (обм.), смоль(экв)/кг	C _{орг} , %	C/N	Зольность, %	Массовая доля, %	
	¹⁴ C-возраст (л. н.)	калиброванный возраст (кал. л. н.)											ГК	липиды
Торфяная олиготрофная (мерзлотная) почва (бугров) (разрез P-5-1.1), микробугорок														
T1 0-10	н. д.	66	1.14	В	<i>Dicranum</i> (75)	15	4.2	233	19.5	49.8	54	3.3	2.5	4.8
T1 10-20	3130 ± 70	3340	0.05	В	<i>Dicranum</i> (70)	15-20	4.2	251	13.0	51.3	38	7.9	12.2	12.6
T2 20-30	н. д.	н. д.	н. д.	В	<i>Dicranum</i> (35), <i>Eriophorum</i> (20), <i>Betula</i> (20)	35-40	4.2	260	13.0	52.3	42	6.3	12.3	14.2
Торфяная олиготрофная деструктивная (мерзлотная) почва (торфяного пятна) (разрез P-5-2)														
T1 0-10	2630 ± 70	2755	0.03	В	<i>Dicranum</i> (85)	30	4.1	294	11.2	54.1	40	8.2	12.5	20.3
T1 10-20	н. д.	н. д.	н. д.	В	<i>Sphagnum</i> sect. <i>cuspidata</i> (70)	30	4.0	318	15.5	55.5	43	5.4	11.0	17.4
T2 20-25	н. д.	н. д.	н. д.	В	<i>S. lindbergii</i> (50), <i>S. balticum</i> (30)	30	4.0	320	14.7	56.4	44	3.1	11.4	16.5
T3 25-30	4460 ± 80	5106	0.09	В	<i>S. balticum</i> (55), <i>S. lindbergii</i> (35)	15	4.0	316	18.6	54.5	52	2.0	6.2	8.2
T3 30-40	н. д.	н. д.	н. д.	ВМ	<i>S. balticum</i> (50), <i>S. lindbergii</i> (45)	15	4.0	319	18.2	55.1	44	2.5	5.2	6.4
T4 40-50	н. д.	н. д.	н. д.	ПМ	<i>S. balticum</i> (40), <i>S. lindbergii</i> (40)	15	4.1	331	19.3	50.9	58	2.9	4.1	14.8
T5 50-60	н. д.	н. д.	н. д.	ПМ	<i>Betula</i> (20), травы (55)	25-30	4.3	253	22.7	51.4	36	5.8	8.6	9.7
T6 60-80	н. д.	н. д.	н. д.	НМ	<i>C. aquatilis</i> (40), <i>Equisetum</i> (20)	30-35	4.5	147	38.4	49.4	20	17.6	6.1	5.1
T7 80-100	н. д.	н. д.	н. д.	НМ	<i>C. aquatilis</i> (35), <i>Equisetum</i> (25)	40-45	5.2	130	43.2	34.0	21	47.9	5.3	0.5
Gh1 100-120	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	<i>Equisetum</i> (35), <i>C. aquatilis</i> (20)	>50	5.6	158	10.2	2.5	16	93.6	0.6	н. д.
Gh2 120-127	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	>50	6.1	166	7.2	1.1	17	97.1	н. д.	н. д.
G1 127-150	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	6.2	192	5.3	0.6	15	97.9	н. д.	н. д.
G2 150-160	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	6.4	181	5.9	0.5	16	97.8	н. д.	н. д.

Примечание: н. д. – нет данных.

минеральных горизонтах зольность возрастает до 17–28% (табл. 1). Массовая доля ГК (до 14%) и липидной фракции (до 20%) достигает максимальных значений в верхних горизонтах акротельма, что связано достаточно высокой (до 30%) степенью разложения торфа. На глубине 30–50 см торф представлен отложениями с низкой степенью разложения ($R = 15–20\%$), что обуславливает низкое содержание в них ГК (до 2%) и липидной фракции (до 5%).

Возраст (по данным радиоуглеродного датирования) и ботанический состав торфяных отложений. После активной дегляциации в начале голоцена около 10300 л. н. [1], территория исследования, очевидно, подвергалась затоплению, на что указывает вещественный состав минеральной породы в основании торфяного массива с присутствием в составе окатанного мелкого гравия 2–4 мм и водорослей. Вероятно, первичное болотообразование участка началось с заторфовывания обмелевшего пресноводного залива, заросшего хвощом и осоками с участием березы и сфагновых мхов. Достаточно высокая зольность (28%) и ботанический состав датированного слоя 133–150 см, характеризующегося доминированием эвтрофных видов *Equisetum*, *Carex rotundata*, *Sphagnum russowii*, свидетельствуют, что указанные отложения относятся к торфяно-минеральным, а не сапропелям и старичному аллювию, но были подвержены наносу морских (озерных) отложений на раннем этапе формирования болота. На это указывает присутствие небольших количеств песка, супеси и водорослевых остатков в виде тины в некоторых слоях торфа выше 130 см.

По данным радиоуглеродного датирования торфа начальный этап (133–150 см) накопления органических отложений в северной тундре на побережье Баренцева моря относится к позднему пребореальному периоду (PB2) – 9460 ± 220 л. н. (10755 кал. л. н., медиана, ИГАН 7181, табл. 1). В этот период начали образовываться наиболее древние и крупные болотные массивы, как на территории европейского северо-востока, так и в Западной Сибири [29]. Ранее исследованные на материковой части побережья Белого и Баренцева морей наиболее древние болотные экосистемы датируются 8000–7000 л. н., а самая молодая терраса Белого моря – 2000 л. н. [16]. Исследованный участок занимает отметки 8–10 м над ур. м. Считается, что на островах и побережье Белого моря торфяники с такими отметками высот могли начать формироваться не ранее 2000 л. н., когда уровень моря снизился, а с отметками 25 м над ур. м. – в конце атлантического периода [23]. По другим данным образование наиболее древних границ рассматриваемой зоны началось с зарастания и заторфовывания озер различного генезиса с подоцерными таликами. Наиболее крупные термокарстовые озера могли обра-

зоваться еще в пребореале в результате таяния мертвого глетчерного льда. В рассматриваемой широтной зоне наиболее древние ^{14}C - и AMS-датировки торфа (9500 л. н.) получены в Ненецком автономном округе для торфяного массива первой надпойменной террасы р. Печоры в районе г. Нарьян-Мар [26].

Линейная скорость торфонакопления в начальный этап формирования торфяной залежи, относимой к концу позднего пребореала 9460 ± 220 л. н. (PB-2) – к раннему бореалу 8560 ± 100 л. н. (ИГАН 7180) (BO-1), достигала 0.13 мм/год. В раннебореальный период $8560 \pm 100–8220 \pm 90$ л. н. (ИГАН 7180, 7179) (BO-1) скорость торфонакопления достигала максимальных значений для данного разреза 0.47 мм/год. В этот период средние температуры июля и года на территории исследования впервые приблизились к современным, даже превышая их на 0.5°C [2]. Во второй половине периода (BO-2) произошло похолодание, что отразилось в уменьшении линейной скорости прироста торфа до 0.22 мм/год. На первой стадии палеосообществ для двух разрезов бугра доминируют эвтрофные и мезоэвтрофные виды: *Equisetum*, *Carex aquatilis*, *C. rotundata*, *Sphagnum russowii*, *Eriophorum* sp., что свидетельствует об условиях богатого минерального питания. Степень разложения торфа высокая ($R = 30–50\%$) (рис. S1).

Очевидно, что количества полученных дат, относимых к атлантическому периоду между 8220 ± 90 л. н. и 4640 ± 150 (ИГАН 7179, 7177) недостаточно, чтобы судить о его климатических особенностях по скорости нарастания торфа. Тем не менее, за этот период голоцена отложился максимальный слой торфа – 60 см. Необходимо отметить, что в сравнении с данными для других природных зон региона, в целом, скорость накопления торфа на побережье Баренцева моря была значительно меньше [8, 12, 37]. Более низкие температуры климатического лета, короткий вегетационный период определяют небольшую скорость прироста торфа. Во второй стадии доминируют древесно-сфагновые переходные и сфагновые верховые биогеоценозы. На глубине 60–80 см в торфе значительна доля остатков *Betula* (45%). Вследствие высокой степени разложения торфа вид березы не был определен, но полученные данные позволяют предположить, что это – древесная форма. *Betula nana* крайне редко может выступать доминирующим торфообразователем в торфе с высокой степенью разложения ($R = 30–35\%$). Наличие остатков древесной формы, в слоях, датированных между 6470 ± 90 и 4640 ± 150 л. н. (7178, 7177), может быть связано с их приуроченностью к периоду голоценового оптимума II ($5000–5500$ л. н.) с наиболее высокими температурами для этой территории за последние 11 тыс. лет. Граница леса в этот период достигала побережья Баренцева моря [2].

III стадия P-5-1 (10–50 см) и II стадия почв оголенных торфяных пятен P-5-2 (10–50 см) представлены олиготрофными и мезоолиготрофными растительными сообществами *Eriophorum* sp., *Sphagnum balticum*, *S. lindbergii*, *S. angustifolium*, *S. russowii*. Появление этих видов сфагновых мхов на глубине 50 см и низкая степень разложения торфа ($R = 15\%$) демонстрируют значительное переувлажнение болота. Указанные торфяные слои двух разрезов начали формироваться в период 4640 ± 150 и 4460 ± 80 л. н. (ИГАН 7177, 7183). Эти данные хорошо согласуются со значительным похолоданием раннего суббореала (SB-1), когда среднегодовые температуры понизились на $0.5\text{--}1.0^\circ\text{C}$ [1]. Вышележащий горизонт 30–40 см датирован 4320 ± 80 л. н. (ИГАН 7176) и относится к среднему суббореалу (SB-2), в который для территории исследования установлено непродолжительное потепление [14]. В этот временной промежуток отмечен рост скорости торфонакопления до 0.24 мм/год.

IV стадия, относимая к 10 см приповерхностной толщине P-5-1, в почвах оголенных торфяных пятен отсутствует в результате ветровой эрозии торфяного слоя и криогенных процессов. III стадия развития этих почв, представленная преимущественно остатками *Dicranum* (85%), также имеет меньшую мощность. Образцы торфа под разреза микробугорка имеют значительные отличия на глубине 0–20 см. Степень разложения торфа P-5-1.1 15–20% (0–20 см) значительно ниже по сравнению с торфом P-5-1: 40% (0–20 см). Это обусловлено тем, что в составе торфа P-5-1.1 доминируют зеленые психрофильные дикрановые мхи – до 75%, доля кустарничков – до 10%, кустарничков – 20%, лишайников – до 5%. Мхи обладают высоким химическим и механическим иммунитетом. В составе торфа P-5-1 наиболее встречаемы травянистые (пушица) – до 60%, кустарнички – до 30% и мохообразные – до 40%. Как известно, травянистые виды торфа, как правило, имеют высокую степень разложения [44].

Элементный состав гуминовых кислот. Результаты элементного состава ГК из торфяных почв бугристых болот северной тундры показали, некоторую вариацию массовой доли углерода по профилю разреза P-5-1 бугров $56.5\text{--}59.7\%$, в ГК почв P-5-2 $57.2\text{--}62.2\%$. Массовая доля углерода препаратов ГК, выделенных из профиля СТС P-5-1.1 микробугорка несколько меньше, чем P-5-1, а из СТС почвы оголенных торфяных пятен больше, чем почвы под растительным покровом. Это связано с увеличением степени разложения торфа в указанном ряду. Массовая доля кислорода постепенно уменьшается по профилю с 35% в ГК СТС до 31% на границе с ММП и растет в ГК нижних горизонтов. Массовая доля азота в ГК увеличивается по профилю, с максимумом в горизонте 80–120 см, приходящемуся на слои осокового торфа.

Мольные отношения $x(\text{H}) : x(\text{C})$ и степень окисленности (ω) – важные характеристики ПОВ, отражающие степень конденсированности и восстановленности/окисленности молекул ГК и связаны с природно-климатическими особенностями территории [8, 15, 34, 44]. Сопоставление параметров $x(\text{H}) : x(\text{C})$ для исследованных разрезов показывает, что торфяные олиготрофные деструктивные (мерзлотные) почвы (торфяного пятна) содержат наиболее гумифицированные препараты ГК (0.96), выделенные из поверхностного горизонта, по сравнению с аналогичными препаратами из почв под растительным покровом на бугре (1.04) и подразреза на микробугорке (1.10) (рис. 1).

Значения отношения $x(\text{H}) : x(\text{C})$ диагностируют высокий уровень конденсации молекул ГК, который несколько больше, чем в бугристых болотах экотона северная тундра – южная тундра и даже лесотундры [8, 53]. Такое соотношение говорит о значительной степени гумификации органического материала в высоких широтах на морском побережье в современный этап голоцена. По мнению ряда исследователей [56], современный тренд на потепление климата в наибольшей степени касается высоких широт.

Выявлено значимое отличие по параметру $x(\text{H}) : x(\text{C})$ в ГК из слоя торфа верхних 20 см P-5-1 по сравнению с подразрезом микробугорка P-5-1.1. Торф, сложенный травянистыми видами (*Eriophorum*), имеет большую степень разложения, чем моховой торф P-5-1.1 вследствие высокой биоразлагаемости целлюлозы – основного соединения в тканях пушицы. Доля лигниновых компонентов в травянистой растительности в 1.5–3 раза выше, чем во мхах [3, 27], что определяет больший вклад конденсированных структур в составе прекурсоров ГК разреза P-5-1. Несмотря на однотипный с P-5-1.1 ботанический состав разреза на оголенном торфяном пятне P-5-2 с доминированием в СТС дикрановых мхов (85%), показатель $x(\text{H}) : x(\text{C})$ в ГК значимо меньше в горизонте 0–10 см. Ранее установлено, что сумма биологически-активных температур почв на оголенных торфяных пятнах выше в 1.5–2.0 раза, чем почв под растительностью, что определяет большую степень разложения торфа и биологическую активность микробиоты [8]. Из этого следует, что ботанический состав торфообразователей оказывает меньшее влияние на долю конденсированных структур в ГК, чем температурные режимы почв в период климатического лета. По исследованным характеристикам почвы оголенных торфяных пятен однотипны разрезу P-5-1 и отличаются только по температурным режимам СТС, что может служить модельной основой прогноза изменения структурно-функциональных параметров ГК при изменении современных климатических условий.

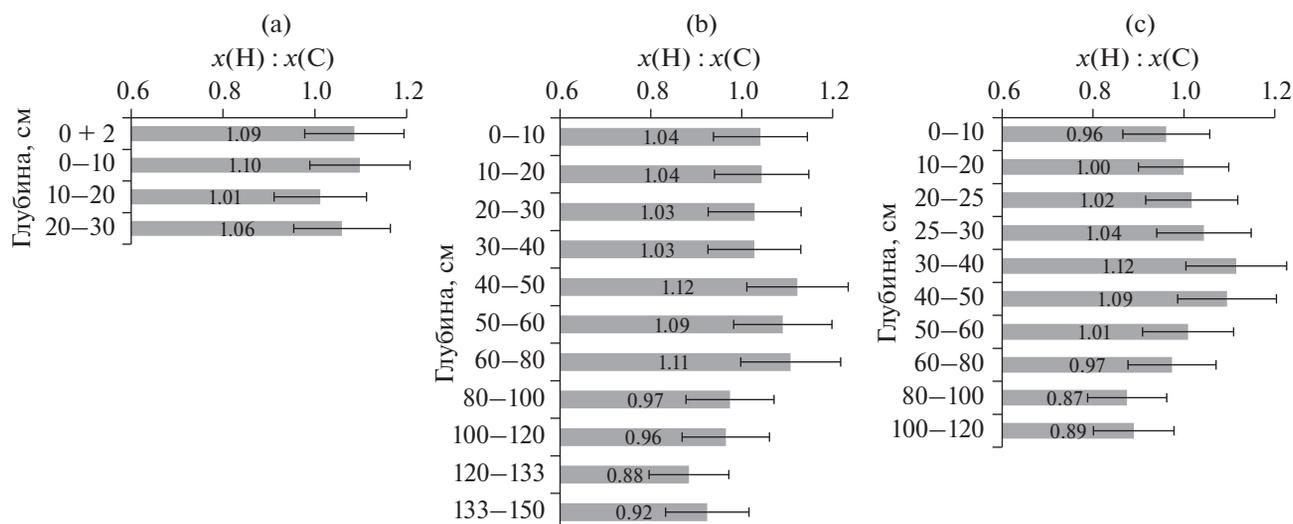


Рис. 1. Мольные отношения элементов $x(H) : x(C)$ в ГК разрезов P-5-1.1 (a), P-5-1 (b), P-5-2 (c).

Распределение $x(H) : x(C)$ в ГК по профилю разрезов позволяет выделить зону активных почвенных процессов (акротельма) (0–40 см), совпадающую с СТС и слой законсервированных торфяных отложений (катотельма), приходящийся на толщу ММП. Препараты ГК из СТС характеризуются значительной конденсированностью и трансформацией молекул по сравнению с ГК из слоев центральной части профиля. ГК из слоев торфа 40–80 см разреза P-5-1 и слоев 30–50 см разреза P-5-2 представлены наименее конденсированными структурами с наибольшими показателями $x(H) : x(C)$. Эти слои верхового торфа наименее разложены ($R = 15\%$) и сформированы сфагновыми мхами. По данным радиоуглеродного датирования указанные торфяные слои двух разрезов образовались в период между 6470 ± 80 и 4460 ± 80 л. н., то есть в конце атлантического – начале суббореального периодов. Возможно, значительное похолодание климата на побережье Баренцева моря началось несколько раньше, чем в таежной зоне и подзоне южной тундры.

Нижняя часть торфяных профилей представлена торфом переходного и низинного типов с доминированием в ботаническом составе травянистых растений семейства осоковых: *Carex aquatilis*, *C. rotundata*, *Eriophorum*, доля которых достигает 85%. Степень разложения торфа высокая 35–45%. Установлена значимая отрицательная корреляция $x(H) : x(C)$ со степенью разложения торфа ($r = -0.74$, $n = 24$, $r_{cr} = 0.40$). Торф, образованный в период раннего и среднего голоцена с более благоприятными климатическими условиями, имеет более конденсированные структуры в составе ГК. На это указывают максимальные значения $x(H) : x(C)$. Климатические и гидрологические условия определяли состав растительности. Установлена зна-

чимая корреляция $x(H) : x(C)$ с долей мохообразных ($r = 0.62$, $n = 24$, $r_{cr} = 0.40$) и значимая отрицательная с долей травянистых видов ($r = -0.70$, $n = 24$, $r_{cr} = 0.40$).

Значения степени окисленности препаратов свидетельствуют о восстановленном характере веществ большинства ГК торфа. Анализ данных литературы показывает, что молекулы ГК торфа более восстановлены, чем ГК автоморфных минеральных почв. Однако сведения о степени окисленности ГК торфов сопоставимы с данными гидроморфных почв таежной зоны [27, 42]. Из этого вытекает предположение, что при одинаковой тенденции к накоплению наиболее конденсированных структур механизмы гумификации в автоморфных и гидроморфных почвах, а также торфах различны.

Отсутствие мохового очеса в почвах на оголенных торфяных пятнах способствует лучшей аэрации торфа СТС, что выражается меньшей восстановленностью ГК по сравнению с другими разрезами. На это указывают большие значения окислительно-восстановительных потенциалов торфа верхних слоев P-5-2, достигающие 320 мВ, по сравнению с 240 мВ для разреза P-5-1 (табл. 1). Наиболее восстановленные препараты ГК ($\omega = -0.20 - (-0.43)$) приурочены к слоям 40–80 см разреза P-5-1 и 25–50 см разреза P-5-2. Основными торфообразователями являются *Sphagnum angustifolium*, *S. lindbergii*, *S. russowii*, *S. balticum*. Эти мохообразные произрастают в сильнообводненных топяных участках в пределах мезоолиготрофных и олиготрофных болотных массивов. На начальном этапе формирования болота ГК исследуемых торфяников – слабоокисленные. Это может быть связано с происхождением ГК, находящихся

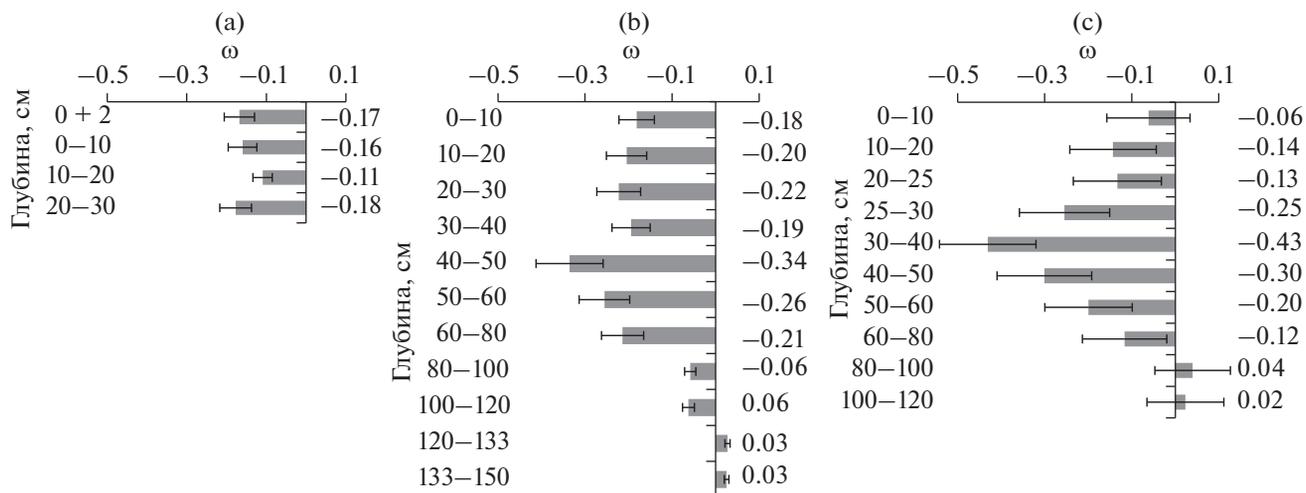


Рис. 2. Степень окисленности ГК P-5-1.1 (а), P-5-1 (б), P-5-2 (с).

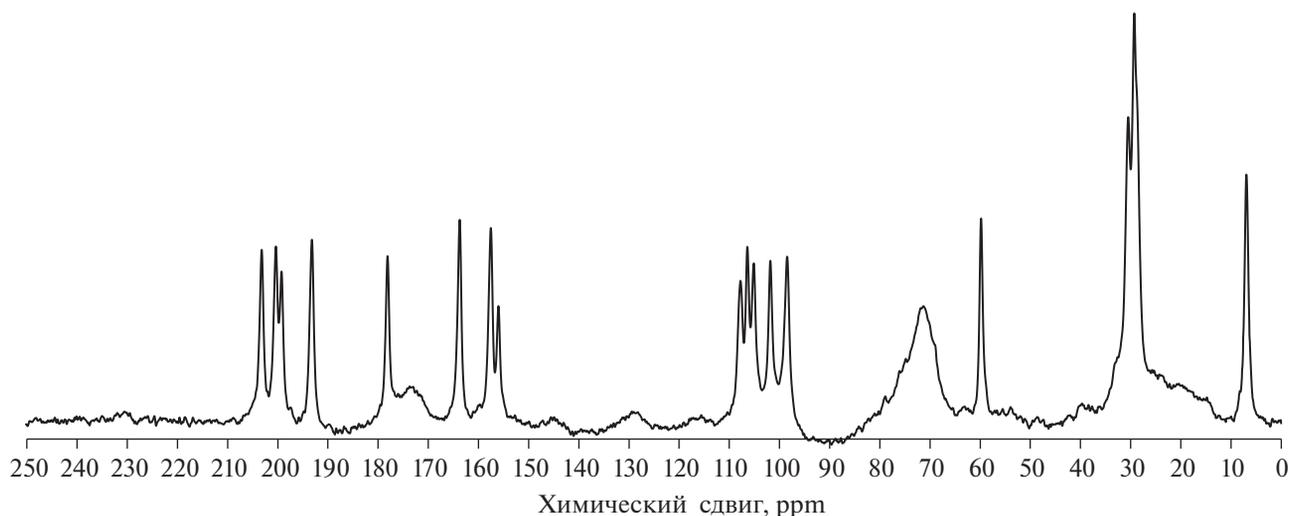


Рис. 3. CP/MAS ¹³C ЯМР спектр протогуминовой кислоты из очеса разреза P-5-1.1.

ся в составе намывных озерных или морских отложений (рис. 2).

Данные ¹³C ЯМР спектроскопии. Исследованные ГК тундровых торфяников имеют спектры ¹³C ЯМР, которые характеризуются широкими полосами поглощения, обусловленными перекрыванием большого количества сигналов. Изучение трансформации (гумификации) живого органического материала дает лучшее понимание циклов органического углерода и трансформации ПОВ [44]. Был снят и проанализирован ¹³C ЯМР спектр (рис. 3) препарата протогуминовой кислоты (ПГК) из растительного материала (очес, гор. О) напочвенного покрова, состоящего из смеси торфообразователей мохово-лишайникового яруса (*Flavocetraria nivalis*, *Cladonia arbuscula*, *C. coccifera*, *Sphagnum fuscum*, *Polytrichum strictum*) и травя-

но-кустарничкового яруса (*Ledum decumbens*, *Eriophorum scheuchzeri*, *Rubus chamaemorus*, *Andromeda polifolia*, *Empetrum hermaphroditum*). Препарат ПГК выделен по той же методике, что и остальные ГК.

Массовая доля щелочерастворимой фракции составляет всего 1.2%. Образование протогуминов происходит уже в опавших растениях в осенний период и даже в самом растении [30]. Присутствие более разрешенных (узких) сигналов на ¹³C ЯМР спектре ПГК (гор. О) по сравнению со зрелыми ГК свидетельствует о небольшом наборе прекурсоров ГК и низкой степени их трансформации. Доля парафиновых фрагментов составляет 34.7%, углеводов — 30.9%, ароматических компонентов — 10.8%, метоксигрупп — 3.5%, карбоксильных групп — 7.8% и высокая доля карбонильных групп — 12.4% (рис. 4а).

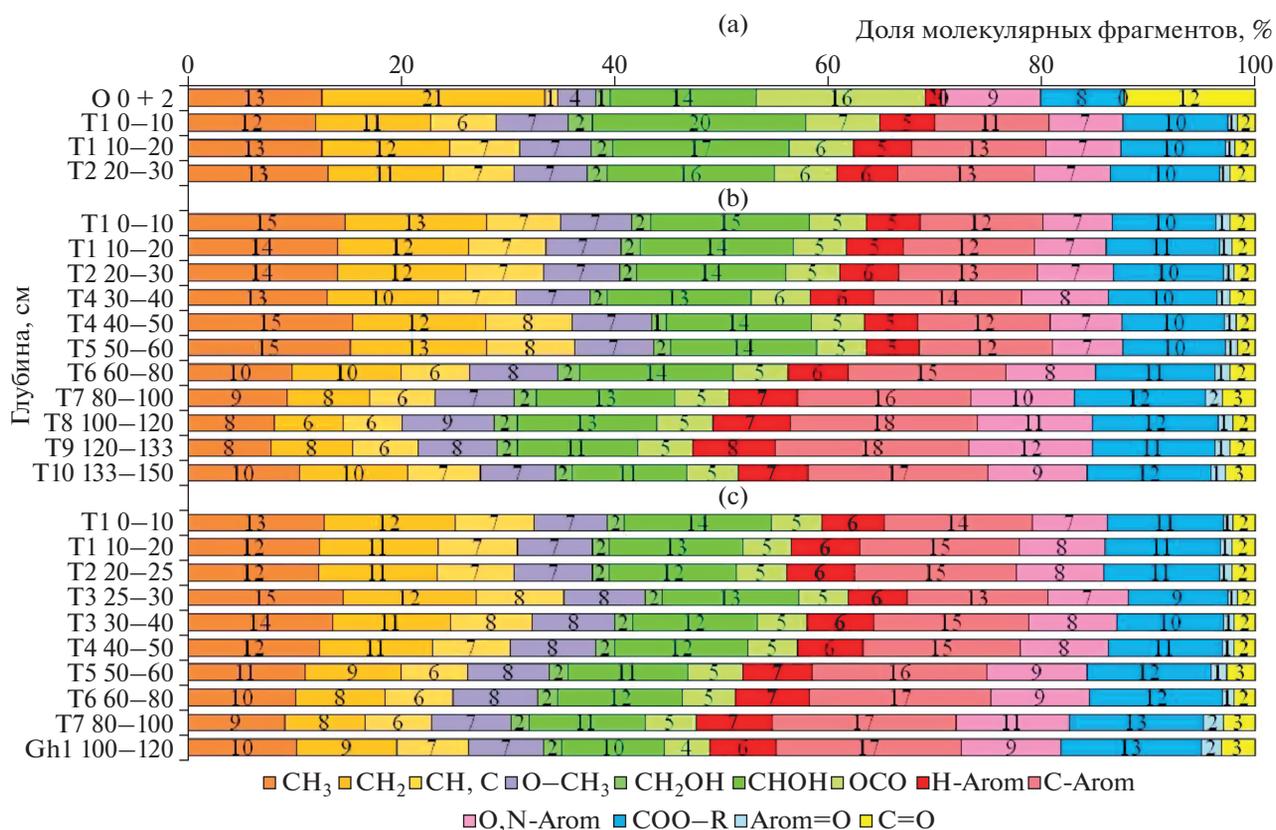


Рис. 4. Содержание (%) углерода структурных фрагментов ГК разрезов P-5-1.1 (a), P-5-1 (b), P-5-2 (c).

Был обнаружен интенсивный характеристический пик в очень сильном поле 5–10 ppm с максимумом при 6.6 ppm (рис. 3), обусловленный, вероятно, метильной группой при четвертичном атоме углерода в составе структур типа камфоры. Аналогичный пик на ¹³C ЯМР спектре обнаружен в составе липидной фракции торфа из приповерхностных горизонтов бугристых болот лесотундры. Камфорные соединения присутствуют в составе многих болотных растений (особенно в багульнике стелющимся *Ledum decumbens*, составляющим до 30% проективного покрытия растительного покрова участка исследования). Из детального полуколичественного анализа парафиновой области (0–47 ppm) ¹³C ЯМР спектра следует доминирование метиленовых атомов углерода длинных линейных цепочек углеводородов 26–36 ppm (21%) над метильными группами разветвленных алифатических фрагментов 0–26 ppm (13%) и атомов углерода коротких алифатических цепей 36–47 ppm (1%). Наиболее интенсивная линия спектра 27–31 ppm относится к метиленовым атомам углерода длинных линейных цепочек в составе растительных смол, гликолипидов и фосфолипидов, жирных кислот, кутина, содержащихся в большом количестве в первую очередь в составе растительного материала кустарничков, а также мхах [21, 54].

Присутствие широкого спектра простых и сложных углеводов в составе растительного материала олиготрофных сообществ обуславливает наличие большого числа интенсивных сигналов в препарате ПГК. Основным карбогидратным компонентом в его составе является целлюлоза. Доля целлюлозы в тканях бриофитов и кустарничков может достигать 20%, в лишайниках – несколько меньше: гемицеллюлоза образует оболочку гифов [24]. При этом в составе лишайников содержатся как низкомолекулярные дисахариды (сахароза, умбилицин), с содержанием до 3–5%, так и химически устойчивые полисахариды – хитин и лихенин. На ¹³C ЯМР спектре идентифицированы следующие интенсивные линии: наиболее интенсивный пик при 71 ppm, относимый к СН(О)-группам кольцевых атомов целлюлозы и другим углеводным фрагментам и сигналы при 60 ppm, относимые к СН₂О-группам гексоз [35]. Наличие фрагментов обширного класса природных соединений – сахаридов отчетливо видно по совокупности интенсивных полос в области 95–108 ppm. Аномерные атомы углерода сахаридов включают как низкомолекулярные ди- и олигосахариды, так и высокомолекулярные полисахариды (целлюлоза, хитин, лихенин и др.). Важно отметить, что вклад аномерных атомов углерода в препарате составляет 16%. Наличие ацетальных соединений может обуславливать

широкий спектр линий области 190–210 ppm, обусловленный открытой альдегидной или кетонной группами моносахаридов соединений класса альдоз или кетоз.

Среди прекурсоров в составе бриофитов и лишайников практически отсутствует лигнин [40]. Важной особенностью проанализированного спектра является отсутствие линий-маркеров O–CH₃ групп 53.5 и 53.8 ppm кумарановых и пинорезиновых структур, 55.7 ppm (гваяцильной структуры) и 55.9 ppm (сирингильной структуры), а также практически отсутствие каких-либо интенсивных линий в области 108–155 ppm, в том числе линии C3 и C5 атомов, связанных с метоксильными группами при 147 и 152 ppm, характерными для лигнинных компонентов [20].

¹³C ЯМР анализ ГК двух исследованных разрезов демонстрирует значительный вклад в их структуру фрагментов алифатической природы. Доля парафиновых структур достигает 33%, углеводных фрагментов – 29% (рис. 4). Эти компоненты преобладают в составе торфообразующих бриофитов, кустарничков и лишайников [40].

По данным распределения состава функциональных групп и молекулярных фрагментов ГК по профилю видно четкое разделение СТС и ММП. В СТС проходит современный этап диагенеза торфяных отложений. Биологически активные температуры достигают глубины 20 см [8]. В период вегетации в акротельме протекают процессы разложения растительных остатков и гумификации органического материала. Гумификация в верхних слоях СТС происходила в значительный временной промежуток, что связано с практическим отсутствием прироста торфяной массы в течение 1500–2000 лет [46]. Этот процесс происходит интенсивнее в почвах, лишенных поверхностного термоизолирующего мохового очеса, вплоть до глубины 20–25 см. На это указывает более высокая степень гумификации по следующим показателям: степени ароматичности ГК разреза Р-5-2, достигающей 31.0 против 26.7% для ГК из почв Р-5-1, меньшая доля алифатических компонентов (сумма парафиновых и углеводных фрагментов) 48 против 54% и большее содержание карбоксильных групп 10.9 против 10.2%.

Установлены отличия в составе ГК из СТС Р-5-1 и микробугорка Р-5-1.1 верхней 20-сантиметровой толщи. Степень разложения торфа в Р-5-1.1 значительно меньше ($R = 15–20\%$) по сравнению с торфом из Р-5-1.2 ($R = 40\%$). Физико-химические характеристики для двух описываемых подразделов практически однотипны. Поэтому отличия в химическом составе обусловлены различием состава торфообразователей. В составе торфа из Р-5-1.1 доминируют зеленые психрофильные дикрановые мхи – до 80%, доля кустарничков – до 10%, кустарничков – 20%, лишайников – до 5%, в Р-5-1

наиболее встречаемы пушица – до 60%, кустарнички – до 30%, доля мхов – до 40. Значительная доля битумоидов в составе кустарничков, определяет высокое содержание парафиновых компонентов в ГК Р-5-1, достигая 35.0 против 28.9% для Р-5-1.1. В свою очередь ГК разреза микробугорка Р-5-1.1 значительно более богаты углеводными компонентами, что, возможно, связано с влиянием углеводов в составе лишайников и мхов, встраиваемых в структуру макромолекул ГК. Важно отметить, что доля других групп метокси-, карбоксильных, карбонильных, и в первую очередь ароматических фрагментов практически одинакова и не так сильно зависит от состава торфообразователей, степени разложения торфа, сколько, вероятно, от условий окружающей среды.

ГК из горизонтов почв Р-5-1 с глубины 40–60 см и Р-5-2 с глубины 25–50 см представлены наименее конденсированными структурами с самым высоким содержанием парафиновых фрагментов. Эти данные хорошо коррелируют с увеличением атомного отношения $x(H) : x(C)$ в ГК для этих слоев. Эти слои верхового торфа наименее разложены ($R = 15\%$) и сложены сфагновыми мхами. По данным радиоуглеродного датирования указанные торфяные слои двух разрезов образовались в период позднего атлантика–раннего суббореала со значительным похолоданием климата [1]. Вышележащий горизонт Р-5-1 30–40 см имеет возраст 4320 ± 80 л. н. и относится к среднему суббореалу (SB-2), в который для территории исследования диагностировано непродолжительное потепление [14]. Содержание ароматических (28%) и парафиновых (31%) фрагментов ГК отражает влияние более высокой биологической активности в торфе в указанный период по сравнению с началом суббореала – 25 и 36% соответственно. Уменьшение доли ароматических фрагментов ГК слоя 20–30 см, датированного 3130 ± 70 л. н., хорошо согласуется с похолоданием позднего суббореала (SB-3). ГК из приповерхностных горизонтов (0–20 см) имеют наименьшее содержание ароматических компонентов (24–25%), что связано с климатическими особенностями субатлантического периода. Практически на всем его протяжении средние температуры были ниже современных на 1.0–1.5°C.

Как было отмечено, вещественный состав торфяных слоев ММП, как и состав ГК значительно отличается от их состава в пределах СТС. Начало торфонакопления на исследованном участке относится к позднему пребореальному периоду (PB-2) – 9460 ± 220 л. н. Средние годовые температуры были примерно сопоставимы с современными [1]. По составу торфа можно констатировать, что тогда доминировали осоково-хвощовые фитоценозы с небольшой примесью березы, определившие высокую степень разложения торфа и достаточно высокую степень гумификации орга-

Таблица 2. Матрица корреляций состава групп торфообразователей, расчетной доли лигнина и степени разложения торфа с параметрами ГК по данным ^{13}C ЯМР спектроскопии ($n = 24$, $r_{cr} = 0.40$)

Показатель	C,H-alkyl	O-CH ₃	O,N-Alkyl	C,H-Arom	O,N-Arom	COO-R	Arom=O	C=O
C,H-Alkyl	1.00	-0.47	0.21	-0.84	-0.91	-0.82	-0.64	-0.58
O-CH ₃	-0.47	1.00	-0.35	0.53	0.54	0.34	0.22	-0.05
O,N-Alkyl	0.21	-0.35	1.00	-0.68	-0.51	-0.53	-0.53	-0.46
C,H-Arom	-0.84	0.53	-0.68	1.00	0.95	0.84	0.66	0.59
O,N-Arom	-0.91	0.54	-0.51	0.95	1.00	0.79	0.70	0.59
COO-R	-0.82	0.34	-0.53	0.84	0.79	1.00	0.79	0.77
Arom=O	-0.64	0.22	-0.53	0.66	0.70	0.79	1.00	0.89
C=O	-0.58	-0.05	-0.46	0.59	0.59	0.77	0.89	1.00
R^*	-0.48	-0.14	-0.38	0.50	0.47	0.70	0.72	0.79
Расчетная доля лигнина	-0.74	0.35	-0.17	0.55	0.63	0.71	0.71	0.69
Древесные**	-0.51	0.46	-0.13	0.37	0.43	0.46	0.52	0.48
Травянистые	-0.73	0.31	-0.40	0.69	0.73	0.79	0.74	0.67
Мохообразные	0.74	-0.23	0.23	-0.60	-0.67	-0.74	-0.75	-0.73
Кустарники	0.15	-0.46	0.62	-0.39	-0.37	-0.35	-0.40	-0.22
Кустарнички	0.34	-0.55	0.48	-0.53	-0.46	-0.36	-0.21	-0.07
Лишайники	0.00	-0.33	0.80	-0.42	-0.26	-0.27	-0.32	-0.31

* Степень разложения торфа, %; ** Массовая доля торфообразователей, %.

нического материала, диагностируемой по сумме ароматических фрагментов (f_a) ГК 34.1 (P-5-1) и 34.9% (P-5-2). Дальнейшее потепление начала бореала (BO-1), к которому относятся горизонты 120–133 и 100–120 см характеризуется наиболее конденсированными структурами в составе ГК с f_a 38.8 и 36.9%. К атлантическому периоду голоцена относится дата 6470 ± 90 слоя торфа 60–80 см, приходящегося на средний атлант АТ-2. К этим слоям относятся препараты с f_a 30.2–34.0%.

Исследуемый болотный комплекс характеризуется несколькими основными стадиями палеосообществ, чередование которых происходило в результате смены грунтового питания атмосферным, вследствие роста торфяников в высоту. Для последующего анализа влияния ботанического состава на состав высокомолекулярных органических соединений по профилю торфяных залежей отдельные виды растений были объединены в группы торфообразователей. Содержание лигниноподобных структур и лигнина в сухом беззольном веществе лишайников и мхов (8–10%) меньше, чем в злаковой (15–20%), кустарниковой и древесной (20–30%) группах растений [3, 24, 27]. На их основании с учетом ботанического состава торфа была рассчитана доля лигнина в исходных растительных остатках. Выполнен расчет статистической взаимосвязи параметров ГК по данным ^{13}C ЯМР и составом торфообразователей (по группам торфообразователей) (табл. 2).

Анализ профильного распределения состава структурных фрагментов и групп ГК показывает значительное уменьшение доли парафиновых

компонентов с 35 до 20%. Максимальное содержание приходится на ГК из олиготрофных слоев с доминированием кустарничков и мхов в составе торфообразователей, минимальное – на слою осокового, осоково-хвощового переходного и низинного торфа. Содержание битумоидов в мхах и осоках практически одинаково [3, 24]. Однако фенольные соединения, пектиновые вещества существенно уменьшают скорость разложения мхов [17]. Высокая кислотность, низкая биологическая активность моховых видов торфа, вероятно, обуславливают встраиваемость структур парафинов и целлюлозы в состав ГК. Расчет коэффициентов корреляции Пирсона показал достоверную статистическую взаимосвязь доли мохообразных с долей парафиновых фрагментов ($r = 0.74$, $n = 24$, $r_{cr} = 0.38$) и значимую высокую отрицательную корреляцию с долей травянистых растений ($r = -0.73$). Отмечено значительное уменьшение содержания углерода метиленовых групп длинноцепочечных алкильных структур (особенно по сравнению с препаратом, выделенным из живого растительного материала) и углерода концевых метильных групп (рис. 4). При этом доля углерода метиленовых групп разветвленных алкильных цепей практически постоянна с глубиной.

Расчитанные индексы $Kalk_1$ и $Kalk_2$, показывающие значительную трансформацию длинноцепочечных структур в ГК вниз по профилю в пределах сезонно-талого слоя (рис. 5). Максимальные значения индексов, как и степень ароматичности в верхней части профиля приходятся на слой 30–40 см, обра-

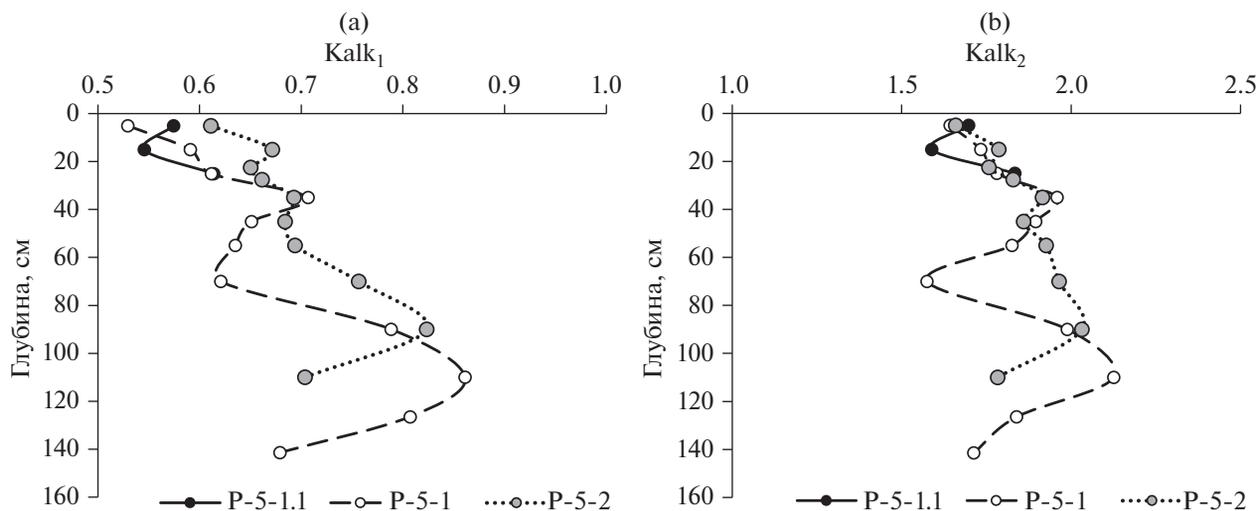


Рис. 5. Профильное изменение индексов разветвленности $Kalk_1$ (a) и индекса длины $Kalk_2$ (b) алкильных цепей в ГК из бугристых болот северной тундры.

зованного в средний суббореал (SB-2). Более высокая биологическая активность почв реализуется в большей трансформации парафиновых фрагментов в почвах оголенных торфяных пятен P-5-2 в пределах СТС. Низкая степень разложения торфа, значительное влияние бриофитов в составе торфа приводит к уменьшению индексов $Kalk_1$ и $Kalk_2$ на глубине 40–60 см. Максимальные значения коэффициентов приходятся на слои 90–130 см, относящиеся к бореальному и раннему атлантическому периодам с наиболее благоприятными климатическими параметрами. Уменьшение индекса разветвленности в нижней части профиля может быть связано как с составом растительности, и с общим увеличением доли парафиновых фрагментов так и с влиянием минеральной матрицы почвообразующей породы. Последнее положение может быть обусловлено коагуляцией, либо окклюзией длинноцепочечных структур на минеральных частицах почвы или коагуляцией на аутогенных аморфных скрытокристаллических минералах. При этом кремний в составе кремниевой кислоты может поглощаться корневой системой хвощей, обуславливая повышенную зольность торфа [6]. Аналогичные закономерности выявлены для торфяных почв других исследованных зон [9, 53].

Торфообразующие углеводы обычно считаются лабильными и быстро разрушаемыми в процессе гумификации, тогда как наши результаты показывают, что доля кольцевых углеродных атомов углеводов меняется в структуре ГК не столь значительно, как в ГК минеральных тундровых почв [25]. Минимальная доля карбогидратов приходится на ГК из нижних слоев, составляя 15%, максимальная на ГК СТС – до 22% (P-5-1.1). Верховой сфагновый и дикрановый торф по своему составу более близок к растениям-торфообразо-

вателям (мхам). В разрезе под микробугорком доля карбогидратов в ГК значительна – 29% и сопоставима с их содержанием в щелочном экстракте из растительного материала (30%). Это говорит о том, что на начальном этапе идет включение значительного числа фрагментов ди-, олиго- и полисахаридов из состава растительных остатков в структуру ПГК. Затем на начальном этапе гумификации их количество может значительно уменьшаться за счет ферментативной циклизации углеводов [24]. Этот процесс наблюдается в исследованных препаратах ГК и ПГК. При циклизации происходит уменьшение сигналов от групп альдегидов и кетонов в составе линейной формы фрагментов альдоз и кетоз с образованием фрагментов циклических полуацеталей. Уменьшение сигналов области 90–108 ppm в ГК СТС может быть связано с уменьшением доли дисахаридных фрагментов, содержащих группы ацеталей до фрагментов циклических моносахаридов. Древесные растения-торфообразователи (до 50% целлюлозы), а также травянистые растения (до 28%), в том числе осоки, содержат по сравнению с мхами (19%) и кустарниками (20%) больше целлюлозы – наименее устойчивого компонента при микробиологическом распаде. Это обуславливает лабильность при гумификации и высокую степень разложения осокового и древесно-осокового торфа [24]. По другим данным содержание целлюлозы в мхах имеет значительную вариацию: в *Polytrichum commune* 30%, *Pleurozium schreberi* – 30%, в *Sphagnum* spp. до 54% [3]. Гиалиновые клеточки мхов маскируют минерализацию полисахаридов, фрагменты которых встраиваются в структуру ГК в результате химических процессов и ферментативного воздействия. Отмечается, что в растениях торфообразователях в период отмирания тканей проис-

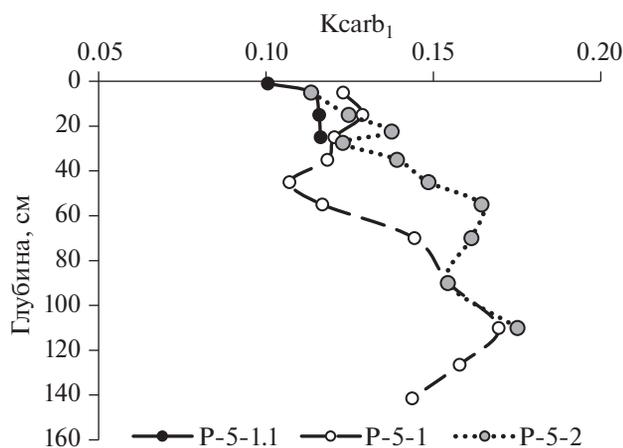


Рис. 6. Профильное изменение индекса $Kcarb_1$ в ГК бугристых болот северной тундры.

ходит первоочередное уменьшение содержания битумов и легкогидролизуемых соединений несмотря на то, что количество наименее устойчивой целлюлозы практически не изменяется [24].

Известно, что содержание пентозанов и гексозанов очень сильно варьирует в разных видах мхов, так и других растениях [24]. Рост коэффициента $Kcarb_1$ вниз по профилю показывает увеличение доли фрагментов пентоз по отношению к гексозам в структуре ГК в результате перераспределения доминирующих торфообразователей мхов и осок (рис. 6). Расчет коэффициентов корреляции показал достоверную статистическую взаимосвязь доли углеводов с долей лишайников ($r = 0.80$) и с долей кустарников и кустарничков ($r = 0.48–0.62$) (табл. 2).

Значительное увеличение доли ароматических компонентов с 23 до 39%, некоторый тренд на увеличение доли карбоксильных групп с 10 до 13% вниз по торфяному профилю может служить основным диагностическим признаком взаимосвязи климатических условий со степенью гумификации ПОВ. Образование термобюстойчивых конденсированных структур и процесс карбоксилирования ГК — взаимосвязанные процессы стабилизации ПОВ. Об этом также косвенно свидетельствуют высокие коэффициенты корреляции доли карбоксильных групп и ароматических фрагментов ($r = 0.79–0.84$). Доля ароматических фрагментов имеет статистическую взаимосвязь с долей древесных видов ($r = 0.43$), травянистой растительности ($r = 0.69–0.73$) и отрицательную с долей мохообразных ($r = -0.60...-0.67$), кустарничков ($r = -0.46...-0.53$). Также получены достоверные значения коэффициентов корреляции с расчетной долей лигниновых компонентов ($r = 0.55–0.63$) и со степенью разложения торфа ($r = 0.47–0.50$). Значимые отрицательные значения коэффициентов корреляции с долей парафино-

вых фрагментов ($r = -0.84...-0.91$), как и для препаратов из других зон [7] косвенно показывают последовательную многостадийную трансформацию линейных структур парафинов до циклических конденсированных структур.

Доля метоксильных и карбонильных групп практически не изменяется с глубиной. Однако доля хинонных фрагментов с глубиной имеет планомерный рост с 0.8 до 1.9%. Их содержание коррелирует как со степенью разложения торфа (0.72), долей лигнина (0.71), так и с содержанием ароматических фрагментов (0.70–0.79) (табл. 2). Очевидно, что это подтверждает их важнейшую роль в качестве индукторов поликонденсационных реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные торфяные болота побережья Баренцева моря начали формироваться в поздний пребореальный период (PB-2), что значительно превышает возраст исследованных ранее торфяников побережья Северного Ледовитого океана. Наибольшая линейная скорость торфообразования на территории приходилась на бореальный и атлантический периоды голоцена и отражает наиболее благоприятные климатические эпохи. Показано определяющее влияние климатических условий и гидрологического режима болот на состав торфообразователей и особенности торфообразовательного процесса в периоды голоцена, который кодирован в эволюции параметров органического вещества торфяных профилей. Уже на стадии отмирания тканей растительных остатков образуются ПГК, содержащие фрагменты высокомолекулярных природных полимеров. Далее в них происходит первоочередное уменьшение битумов и легкогидролизуемых соединений. Уменьшение сигналов ацеталей в ГК СТС диагностирует биодеградацию целлюлозных и дисахаридных структур до фрагментов циклических моносахаридов. В процессе гумификации и минерализации ПОВ происходит отбор наиболее устойчивых ароматических фрагментов ГК, общее уменьшение неокисленных парафиновых и карбогидратных фрагментов. Коэффициент $Kcarb_1$ показывает увеличение отношения доли пентозанов к гексозанам в ГК вниз по торфяному профилю в результате перераспределения доминирующих торфообразователей мохообразных и осок. На основе детального анализа ^{13}C ЯМР спектров предложены индексы разветвленности и длины парафиновых цепей, которые демонстрируют значительную трансформацию длинноцепочечных структур и увеличение вклада замещенных алифатических фрагментов в структуре ГК. Максимальные значения указанных индексов, а также доля ароматических фрагментов ГК приходятся на слои торфа, образованные в климатические оптимумы голо-

цена, что может быть использовано в реконструкции климата и прогнозных оценках механизмов стабилизации ПОВ при современных климатических изменениях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке госбюджетной темы Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 1021051101421-1-1.6.1 и темы Института биологии ФИЦ КарНЦ РАН № FMEN-2022-0008.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Fig. S1. Ботанический состав торфа северной тундры (побережье Баренцева моря).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреичева Л.Н., Голубева Ю.В.* Эволюция природной среды и климата Арктики в квартере // Вестник института геологии. 2008. № 4. С. 2–6.
2. *Андреичева Л.Н., Марченко-Вагапова Т.И., Буравская М.Н., Голубева Ю.В.* Природная среда неоплейстоцена и голоцена на европейском северо-востоке России. М.: ГЕОС, 2015. 224 с.
3. *Артекина Н.А.* Химический состав мхов мурманской области // Тр. Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 382–385.
4. Атлас Республики Коми по климату и гидрологии / Отв. ред. А.И. Таскаев. М.: Дрофа, 1997. 115 с.
5. *Бахнов В.К.* Биогеохимические аспекты болотообразовательного процесса. Новосибирск: Наука, 1986. 193 с.
6. *Бобров В.А., Богуш А.А., Леонова Г.А., Краснобаев В.А., Аношин Г.Н.* Аномальные проявления концентраций цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья // Доклады академии наук. 2011. Т. 439. № 6. С. 784–788.
7. *Василевич Р.С.* Макро- и микроэлементный состав мерзлотных бугристых торфяников лесотундры Европейского Северо-Востока России // Геохимия. 2018. № 12. С. 1158–1172. <https://doi.org/10.1134/S0016752518100126>
8. *Василевич Р.С., Безносиков В.А.* Влияние изменения климата в голоцене на профильное распределение гумусовых веществ бугристых торфяников лесотундры // Почвоведение. 2017. № 11. С. 1312–1324. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17090106>
9. *Василевич Р.С., Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д.* Молекулярная структура гумусовых веществ мерзлотных бугристых торфяников лесотундры // Почвоведение. 2019. № 3. С. 317–329. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19010167>
10. *Вомперский С.Э., Вомперская М.И., Глухова Т.В., Валяева Н.А.* Трансформация торфянистого горизонта почв заболоченных лесов в южной тайге под влиянием поверхностного осушения // Почвоведение. 2017. № 10. С. 1229–1237. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17100136>
11. *Вомперский С.Э., Сиринов А.А., Сальников А.А., Цыганова О.П., Валяева Н.А.* Оценка площади болотных и заболоченных лесов России // Лесоведение. 2011. № 5. С. 3–11.
12. *Габов Д.Н., Яковлева Е.В., Василевич Р.С., Кузнецов О.Л., Безносиков В.А.* Полициклические ароматические углеводороды в мерзлотных бугристых торфяниках криолитозоны // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1049–1062. <https://doi.org/10.1134/S0032180X1909003X>
13. Геокриологическая карта СССР, масштаб 1 : 2.5 млн / Ред. Е.Д. Ершов, К.А. Кондратьева. М.: Министерство геологии СССР и МГУ, 1998.
14. *Голубева Ю.В.* Климат и растительность голоцена на территории республики Коми // Литосфера. 2008. № 2. С. 124–132.
15. *Дергачева М.И., Некрасова О.А., Оконешикова М.В., Васильева Д.И., Гаврилов Д.А., Очур К.О., Ондар Е.Э.* Соотношение элементов в гуминовых кислотах как источник информации о природной среде формирования почв // Сибирский экологический журнал. 2012. № 5. С. 667–676.
16. *Елина Г.А., Лукашов А.Д., Юрковская Т.К.* Позднеледниковые и голоцен восточной Фенноскандии (палеорастительность и палеогеография). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2000. 242 с.
17. *Зверев А.А., Бабешина Л.Г.* Оценка условий местобитаний сфагновых мхов Западно-Сибирской равнины по ведущим экологическим факторам: объекты, материалы и методические основы // Вестник Томского гос. ун-та. 2009. № 325. С. 167–173.
18. *Инишева Л.И.* Торфяные почвы: их генезис и классификация // Почвоведение. 2006. № 7. С. 781–786.
19. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
20. *Ковалев И.В., Ковалева Н.О.* Пул лигниновых фенолов в почвах лесных экосистем // Лесоведение. 2016. № 2. С. 148–160.
21. *Ковалева Н.О., Ковалев И.В.* Лигниновые фенолы в почвах как биомаркеры палеорастительности // Почвоведение. 2015. № 9. С. 1073–1086. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15090063>
22. *Кузнецов О.Л.* Болотные экосистемы карельской части зеленого пояса Фенноскандии // Тр. Карельского научного центра Российской академии наук. 2014. № 6. С. 77–88.
23. *Кутенков С.А., Стойкина Н.В.* Реликтовые торфяники островов Белого моря // Тр. Карельского научного центра Российской академии наук. 2010. № 1. С. 52–56.
24. *Лиштан И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А.* Физика и химия торфа М.: Недра, 1989. 304 с.
25. *Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Василевич Р.С.* Молекулярный состав гумусовых веществ тундровых почв (¹³C-ЯМР-спектроскопия) // Почвоведение.

2014. № 5. С. 546–552.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X14010079>
26. *Максимова Л.Н., Оспенников Е.Н.* Эволюция болотных систем и мерзлотных условий большеземельской тундры в голоцене // Криосфера Земли. 2012. Т. XVI. № 3. С. 53–61.
27. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
28. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
29. *Пастухов А.В., Кноблаух К., Яковлева Е.В., Каверин Д.А.* Маркеры трансформации органического вещества в мерзлотных бугристых болотах на европейском Северо-Востоке // Почвоведение. 2018. № 1. С. 48–61.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X17010051>
30. *Феофилова Е.П., Мысякина И.С.* Лигнин: химическое строение, биодegradация, практическое использование (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2016. Т. 52. № 6. С. 559–569.
<https://doi.org/10.7868/S0555109916060052>
31. *Чичагова О.А.* Радиоуглеродное датирование гумуса почв. Метод и его применение в почвоведении и палеогеографии. М: Наука, 1985. 158 с.
32. *Amelung W., Bossio D., de Vries W., Kögel-Knabner I., Lehmann J., Amundson R., Bol R., Collins C., Lal R., Leifeld J., Minasny B., Pan G., Paustian K., Rumpel C., Sanderman J., van Groenigen J.W., Mooney S., van Wesemael B., Wander M., Chabbi A.* Towards a global-scale soil climate mitigation strategy // Nature Communications. 2020. V. 11. Art. № 5427.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-18887-7>
33. *Buckeridge K.M., Mason K.E., McNamara N.P., Ostle N., Puissant J., Goodall T., Griffiths R.I., Stott A.W., Whitaker J.* Environmental and microbial controls on microbial necromass recycling, an important precursor for soil carbon stabilization // Communications Earth and Environment. 2020. V. 1. Art. № 36.
<https://doi.org/10.1038/s43247-020-00031-4>
34. *Dergacheva M., Fedeneva I., Bazhina N., Nekrasova O., Zenin V.* Shestakovo site of Western Siberia (Russia): Pedogenic features, humic substances and paleoenvironment reconstructions for last 20–25 ka // Quaternary International. 2016. V. 420. P. 199–207.
35. *Duarte R.M.B.O., Silva A.M.S., Duarte A.C.* Two-dimensional NMR studies of water-soluble organic matter in atmospheric aerosols // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 8224–8230.
36. *Fong S.S., Murtedza M.* Chemical characterization of humic substances occurring in the peats of Sarawak, Malaysia // Organic Geochemistry. 2007. V. 38. № 6. P. 967–976.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.12.010>
37. *Gabov D., Yakovleva E., Vasilevich R.* Vertical distribution of PAHs during the evolution of permafrost peatlands of the European arctic zone // Applied Geochemistry. 2020. V. 123. P. 104790.
38. *Gondar D., Lopez R., Fiol S., Antelo J.M., Arce F.* Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of fan ombrotrophic peat bog // Geoderma. 2005. V. 126. № 3. P. 367–374.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.10.006>
39. *Iavid E.I., Kondakova V.N., Polyakov V.I., Abakumov E.V.* Diversity and main properties of soils of the Gronfjord area (Svalbard archipelago) // Czech Polar Reports. 2018. V. 8. № 1. P. 43–59.
<https://doi.org/10.5817/CPR2018-1-4>
40. *Klavins M., Purmalis O.* Properties and structure of raised bog peat humic acids // J. Molecular Structure. 2013. V. 1050. P. 103–113.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.021>
41. *Krumins J., Klavins M., Krukovskis R.* Characterisation of humic acids in fen peat // International Journal of Agricultural Resources, Governance and Ecology. 2020. V. 16. № 1. Art. no 74.
<https://doi.org/10.1504/IJARGE.2020.107066>
42. *Lodygin E., Beznosikov V., Abakumov E.* Humic substances elemental composition of selected taiga and tundra soils from Russian European North-East // Polish Polar Research. 2017. V. 38. № 2. P. 125–147.
<https://doi.org/10.1515/popore-2017-0007>
43. *Polyakov V., Zazovskaya E., Abakumov E.* Molecular composition of humic substances isolated from selected soils and cryconite of the Gronfjorden area, Spitsbergen // Polish Polar Research. 2019. V. 40. № 2. P. 105–120.
<https://doi.org/10.24425/ppr.2019.128369>
44. *Purmalis O., Klavins M.* Formation and changes of humic acid properties during peat humification process within ombrotrophic bogs // Open J. Soil Science. 2012. V. 2. P. 100–110.
<https://doi.org/10.4236/ojss.2012.22015>
45. *Ricca G., Severini F.* Structural investigations of humic substances by IR-FT, ¹³C-NMR spectroscopy and comparison with a maleic oligomer of known structure // Geoderma. 1993. V. 58. № 3–4. P. 233–244.
46. *Routh J., Hugelius G., Kuhry P., Filley T., Tillman P.K., Becher M., Crill P.* Multi-proxy study of soil organic matter dynamics in permafrost peat deposits reveal vulnerability to climate change in the European Russian Arctic // Chemical Geology. 2014. V. 368. P. 104–117.
47. *Sartakov M.P., Komissarov I.D., Shundrin L.A.* The peat humic acids electronic paramagnetism research for Ob-Irtysh flood plains // Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 2015. V. 6. № 5. P. 1685–1692.
48. *Sartakov M.P., Novikov A.A., Chukhareva N.V.* Study of humic acids in various types and kinds of peats at Khantymansi autonomous area – Ygra by NMR ¹³C spectroscopy // Int. J. Pharm. Technol. 2016. V. 8. № 2. P. 14204–14213.
49. *Sire J., Klavins M.* Influence of the humification process on the properties of peat humic acids // Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B. 2010. V. 64. № 3. P. 167–173.
<https://doi.org/10.2478/v10046-010-0029-2>
50. *Stepanova V.A., Pokrovsky O.S., Viers J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K.* Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape, latitude position and permafrost coverage // Appl. Geochem. 2015. V. 53. P. 53–70.

51. *Swift R.S.* Methods of soil analysis // Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. WI: Soil Sci. Soc. Am. Madison, 1996. P. 1018–1020.
52. *Vasilevich R., Lodygin E., Beznosikov V., Abakumov E.* Molecular composition of raw peat and humic substances from permafrost peat soils of European North-east Russia as climate change markers // Science of the Total Environment. 2018. V. 615. P. 1229–1238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.053>
53. *Vasilevich R.S., Lodygin E.D.* Transformation of high molecular weight organic compounds in Arctic peatlands under climate change // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. V. 862. Art. no 012032. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/862/1/012032>
54. *Winkler A., Haumaier L., Zech W.* Insoluble alkyl carbon components in soils derive mainly from cutin and suberin // Org. Geochem. 2005. V. 36. № 4. P. 519–529.
55. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. Rome: FAO, 2015. 203 p.
56. *Zimov S.A., Schuur E.A.G., Chapin F.S.* Permafrost and the global carbon budget // Science. 2006. V. 312. P. 1612–1613.

Evolution of Organic Matter in Hilly Bogs of the Barents Sea Coast in a Changing Climate

R. S. Vasilevich^{1, *}, O. L. Kuznetsov², E. D. Lodygin¹, E. P. Zazovskaya³, and A. N. Panyukov¹

¹ *Institute of Biology, Komi Science Centre, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
28 Kommunisticheskaya st., Syktyvkar, 167982 Russia*

² *Institute of Biology, Karelian Science Centre, Russian Academy of Sciences, 11 Pushkinskaya st., Petrozavodsk, 185910 Russia*

³ *Institute of Geography, Russian Academy of Sciences, 29/4 Staromonetny lane., Moscow, 119017 Russia*

*e-mail: vasilevich.r.s@ib.komisc.ru

Abstract—The influence of macroparameters (botanical composition, degree of decomposition and radio-carbon age of peat) on the molecular composition and structure of humic acids (HAs) in hilly bogs of the Barents Sea coast was revealed using modern physicochemical methods of analysis (¹³C NMR spectroscopy and gas chromatography). Predictive scenarios for the evolution of organic matter in arctic hilly peatlands are proposed, and indicators of their response to climate change are substantiated. The molar ratios x (H) : x (C) reflect the degree of condensation of HA molecules during the Holocene, as well as a significant transformation of HAs in peat deposits of the seasonally thawed layer as a result of the current climate warming trend. The calculated indicators of the degree of oxidation reflect the dynamics of the hydrological regime of the bog. It has been shown that, as a result of the stabilization of soil organic matter, the contribution of aromatic and a decrease in paraffin and carbohydrate fragments in HAs occurs. In the composition of the latter, a redistribution of the proportion of pentoses and hexoses occurs due to a change in plant communities and a decrease in the contribution of long-chain aliphatic paraffin structures.

Keywords: Arctic, permafrost bogs, climate change, paleo vegetation, humic acids

**ФАКТОРЫ И ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ
И ГУМИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ**

УДК 631.41

**РАСТВОРИМОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО
В ПОЧВАХ РОСТОВСКОЙ АГЛОМЕРАЦИИ**© 2022 г. С. Н. Горбов^а, О. С. Безуглова^а, П. Н. Скрипников^а, С. А. Тищенко^а *^а Южный федеральный университет, пр. Стачки, 194/1, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: tischenko@sfedu.ru

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

После доработки 08.02.2022 г.

Принята к публикации 10.02.2022 г.

Рассмотрены особенности гумусонакопления и миграции по профилю почвенного органического вещества, выделяемого экстракцией холодной и горячей дистиллированной водой. Определение углерода проводили на анализаторе TOC-L CPN Shimadzu. Определение азота вели с помощью анализатора азота (Elementar Analyze GmbH, Ханау, Германия). Почвы – черноземы миграционно-сегрегационные (Calcic Chernozems (Pachic)) под естественной степной растительностью, их аналоги под искусственными древесными насаждениями и урбостратоземы (Urbic Technosols (Molic), Urbic Technosol и Technic Chernozem (Calcic)). На долю растворимых фракций приходится лишь небольшая часть органического вещества почвы, не превышающая 0.14% от всей почвы, что соответствует 4.0% в пересчете на $C_{орг}$. Для урбиковых горизонтов антропогенных почв эта величина значительно меньше и составляет 0.04% в почве или около 2.0% от суммы $C_{орг}$. В почвах под лесной растительностью миграция органического вещества по почвенному профилю выражена сильнее. Наблюдается небольшое накопление ВОВ на уровне карбонатного барьера. Распределение ВОВ по профилю отличается для антропогенно-преобразованных и естественных почв: в антропогенной толще оно имеет хаотичный характер, а в погребенных слоях чернозема плавно уменьшается с глубиной. Длительная консервация под водонепроницаемыми либо полупроницаемыми покрытиями способствует тому, что в нижней части профиля антропогенных почв на уровне карбонатного барьера накопления ВОВ нет. ВОВ богаты азотом, причем в нижних горизонтах наблюдается явное доминирование этого элемента в органическом веществе горячей экстракции. Низкие коэффициенты экстинкции ВОВ в этих горизонтах говорят о наличии низкомолекулярных веществ фенольной природы.

Ключевые слова: черноземы миграционно-сегрегационные, парково-рекреационная зона, углерод водорастворимых соединений, азот водорастворимых соединений

DOI: 10.31857/S0032180X2207005X**ВВЕДЕНИЕ**

Гумус, являясь важнейшим компонентом почвы, с одной стороны, обладает значительным динамизмом и способностью реагировать на любые изменения окружающей среды, а с другой стороны, представляет собой довольно стабильную часть почвы, способную выдерживать антропогенное воздействие и поддерживать свой экологический статус даже в условиях значительного прессинга. Органическое вещество почвы все чаще рассматривается как индикатор ее качества и традиционно используется для оценки плодородия почвы. Участвуя в экосистемных циклах углерода, азота и других основных элементов, гумус является одним из основных показателей устойчивости и стабильности биосферы [6, 21]. Наиболее динамичной и биодоступной фракцией органического вещества почвы является водорастворимое

органическое вещество (**ВОВ**) [19], выступая чувствительным индикатором трендов изменений гумусного состояния и процессов почвообразования в целом [7]. Более того, ВОВ почвы – важный субстрат для роста почвенных микроорганизмов, поэтому этот показатель последнее время используется в качестве индикатора микробной активности [16, 18]. На долю так называемых неспецифических органических соединений почвы приходится около 20% суммарного органического вещества [12]. К их числу относятся ВОВ, в которые входят низкомолекулярные органические кислоты, аминокислоты, белки, полипептиды, почвенные липиды. Причем в водных вытяжках из почв отмечается увеличение лигниновой и углеводной составляющих и уменьшение белковой составляющей по сравнению с экстрактами из растительного опада [20].

До последнего времени водорастворимый гумус, как один из показателей состава гумуса, в черноземных почвах определялся довольно редко. Однако по данным Орлова с соавт. [10] практически всегда в ходе фракционно-группового анализа почв определяется содержание неспецифических органических соединений и продуктов гидролиза гуминовых веществ, растворяющихся при декальцировании в 0.1 н. H_2SO_4 . В схеме Пономаревой и Плотниковой [12] они названы фракцией фульвокислот ФК-1а. Содержание этой фракции в зависимости от типа почв и условий почвообразования может колебаться в широких пределах и составлять в черноземах от 1.0 до 5.0% [9]. Эволюция представлений о неоднозначности термина гумусовых веществ и условности разделения органического вещества на темноокрашенные соединения неопределенной структуры и вещества известного строения [3], а также постепенный переход в российской школе почвоведения от методов косвенного определения (с применением бихромата калия) органического вещества в почвах и вытяжках к методам прямого каталитического сжигания определили смену методологической парадигмы определения наиболее подвижной, а соответственно и наиболее активной части почвенного органического вещества в виде его водорастворимых форм. Оправданным стало использование автоматических ТОС- либо СНН-анализаторов, которые позволяют более точно определить количество углерода, содержащегося в естественных и, особенно, в антропогенно-измененных почвах, тем более, что органическое вещество таких почв не всегда имеет почвенное происхождение и примесь загрязняющих веществ органической природы в городских почвах – вполне обычное явление [21].

Цель исследования – изучение наиболее подвижных (водорастворимых) форм почвенного органического вещества в почвах городских территорий, испытывающих на себе антропогенное воздействие различной природы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования и отбор проб почв. Объектами исследования были естественные и антропогенно-измененные почвы Ростовской агломерации. Это самая крупная агломерация юга России, характеризующаяся ярко выраженным моноцентризмом. Здесь сосредоточено более 50% населения области, в том числе около 60% городского населения. Ядро агломерации, так называемый Большой Ростов, в которое входят города Ростов-на-Дону, Батайск и Аксай с прилегающими населенными пунктами, расположено на берегу реки Дон и включает бассейн самого Дона и его притоков. Общая площадь исследуемого региона 493.1 км²; площади Батайска, Аксая и Ростова-на-Дону составляют соответственно 77.6,

67.5 и 348 км². Наши исследования были сосредоточены в “Большом Ростове”, наиболее урбанизированной части Ростовской агломерации (рис. 1).

Почвенные разрезы закладывали на плакорных участках с таким расчетом, чтобы охватить наиболее распространенные типы почв городских ландшафтов юга России. Исходя из КиДПП [5] и мировой реферативной базы почвенных ресурсов WRB [23], исследуемые почвы были идентифицированы следующим образом.

1. Антропогенно-преобразованные почвы, приуроченные к селитебным зонам города:

- урбостратозем на погребенном черноземе, разрез 2102pG (Urbic Technosols (Molic)), ориентировочный возраст формирования антропогенной толщи 40–50 лет. Растительный покров характеризуется преобладанием крупнотравных рудеральных многолетников, проективное покрытие травостоя 30–50%;

- экранированный урбостратозем, разрез 2103pG (Urbic Technosol (Ekranic)), ориентировочный возраст формирования антропогенной толщи более 100 лет, поверхностный горизонт урбик запечатан, растительный покров отсутствует;

- урбистратифицированный чернозем – реплантозем, разрез 2101pG (Technic Chernozem (Calcic)), ориентировочный возраст формирования антропогенной толщи 20 лет. Растительность поверхностного рекультивационного гумусового горизонта (RAT) характеризуется проективным покрытием травостоя 75–80% на поздней стадии демуляции, с преобладанием пырейно-бурьянистой ассоциации);

2. Естественные почвы, приуроченные к парково-рекреационным зонам города и ООПТ:

- черноземы миграционно-сегрегационные старой залежи (разрез 2002p), ориентировочный период демуляции 40 лет. Растительный покров характеризуется искусственно восстановленным разнотравно-типчакково-ковыльным разнотравьем с проективным покрытием более 95%;

- черноземы миграционно-сегрегационные лесопарковых зон города разрезы 2101p, 2001p (Calcic Chernozem (Pachic)), ориентировочный возраст древесных насаждений 70–85 лет, в древесном и кустарниковом ярусах доминируют представители робиния ложноакациевая (*Robinia pseudoacacia* L.), гледичия трехколочковая (*Gleditsia triacanthos* L.), клен ясенелистный (*Acer negundo* L.); в травянистом ярусе важное участие в сложении напочвенного покрова принимают представители сорно-луговой и лесо-луговой растительности;

- целинный чернозем миграционно-сегрегационный (Calcic Chernozem (Pachic), разрез 2105p), который использовался в качестве эталона сравнения, был заложен на территории ООПТ регионального значения – памятника природы “Пер-

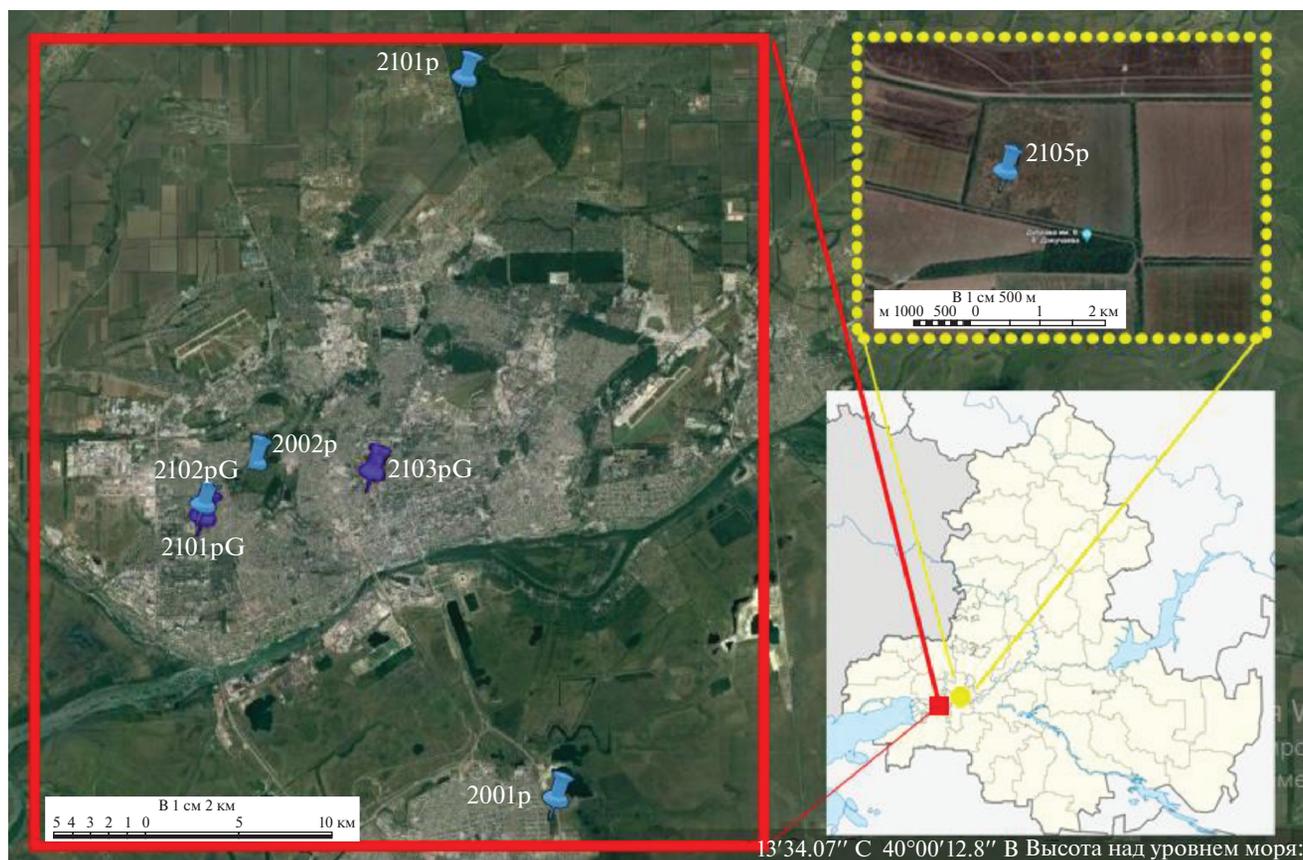


Рис. 1. Расположение разрезов: 2103pG $-47^{\circ}23'32''$ N; $39^{\circ}69'88''$ E; 2101pG $-47^{\circ}22'12''$ N; $39^{\circ}63'02''$ E; 2101p $-47^{\circ}20'42.5''$ N; $39^{\circ}44'23.1''$ E, 2001p $-47^{\circ}82'20''$ N; $39^{\circ}46'30.7''$ E, 2102pG $-47^{\circ}13'46.5''$ N; $39^{\circ}37'80.8''$ E, 2105p $-47^{\circ}30'51.4''$ N; $40^{\circ}92'90''$ E, 2002p $-47^{\circ}14'16.6''$ N; $39^{\circ}39'06.0''$ E.

сиановская степь”. Его территория находится в 45 км северо-восточнее г. Ростова-на-Дону и представляет собой сохранившийся образец разнотравно-типчачково-ковыльной степи.

Образцы почвы отбирали из всех генетических горизонтов почвенного профиля (до глубины 200 см).

Специфика морфологии антропогенно-преобразованных почв (Urbic Technosol) проявляется наличием горизонта урбик (UR) и слоя реплантанта (RAT). Горизонт урбик UR – синлитогенный диагностический горизонт; он формируется за счет постепенного накопления различных материалов, попадающих в поверхностные горизонты почв в городских и сельских поселениях. Горизонт содержит незначительное количество артефактов (чаще всего строительных и бытовых отходов), нередко с большой примесью песка и/или мелких камней. Характерная окраска – коричневатая-серая (согласно цветовой шкале Манселла значение менее 6; цветность 1–4). Химические свойства сильно отличаются от свойств поверхностных горизонтов природного аналога. Обычно горизонт урбик имеет нейтральную или щелочную реакцию и часто вскипает с HCl [2, 14].

Рекультивационный компостно-гумусовый горизонт (RAT) – это используемый для мелиорации достаточно богатый органическим веществом материал, в той или иной степени модифицированный почвообразованием. В городских условиях RAT представляет собой поверхностный органоминеральный слой темного цвета (согласно цветовой шкале Манселла его значение не более 3), мелкокомковатой структуры, содержит более 4% гумуса. Часто он подстилается созданным человеком горизонтом, имеет ровную или слегка волнистую границу и резкий или четкий переход к нижележащему слою или горизонту, в виде включений содержит средне- и/или сильно разложившиеся растительные остатки и другие городские артефакты [2, 14].

Методы исследования. *Определение валового органического углерода C и общего N.* Определение валового органического углерода проводили методом высокотемпературного каталитического сжигания с помощью анализатора TOC-L CPN Shimadzu. Принцип определения общего углерода (TC) основан на прямом сжигании твердого образца в трубке для сжигания, заполненной катализатором окисления и нагретой до 900°C . В отдель-

ной пробе определяется неорганический углерод (IC) путем сжигания при температуре 200°C с добавлением ортофосфорной кислоты. Содержание органического углерода (TOC) рассчитывают по разнице между общим и неорганическим углеродом. Для определения общего азота использовали анализатор Elementar Analyze GmbH, Ханану (Германия). Для анализа использовалась навеска почвы массой 40 мг, которая помещалась в специальную кювету и подвергалась высокотемпературному окислению в присутствии катализаторов. Количество углерода или азота в образце рассчитывали по калибровочной кривой.

Извлечение углерода и азота водорастворимых органических веществ. Водорастворимые органические вещества последовательно экстрагировали с использованием холодной воды, а затем горячей водой из всей массы почвы. Легкорастворимая фракция – это фракция, экстрагируемая холодной водой; растворимая фракция – фракция, экстрагируемая горячей водой. Легкорастворимые органические вещества экстрагировали из почвы, добавляя 30 мл дистиллированной/деионизированной воды в пробирку, содержащую 3 г воздушно сухой почвы. Суспензию встряхивали 30 мин и центрифугировали при 3500 об./мин в течение 20 мин. Растворы супернатантов декантировали и пропускали через 0.45 мкм фильтр из нитрата целлюлозы. Вес экстракционных трубок с оставшейся влажной почвой регистрировали, чтобы рассчитать количество оставшегося экстракта холодной воды.

Горячую экстракцию проводили, добавляя воду к влажной почве, оставшейся в каждой пробирке, с таким расчетом, чтобы довести объем воды до 30 мл, а затем на 16 ч помещали пробирки в водяную баню при 80°C. После этого образцы центрифугировали, декантировали и фильтровали, как указано выше. Отфильтрованные растворы перед инкубацией хранили в холодильнике (4°C) [17]. Концентрацию общего и неорганического углерода и азота в полученных экстрактах измеряли с помощью анализатора TOC-L CPN Shimadzu.

Коэффициент экстинкции. Поскольку в видимой области спектра поглощение света водорастворимыми органическими фракциями низкое, то измерения коэффициентов экстинкции проводили в УФ-диапазоне спектра при длине волны 254 нм. В этой области свет поглощают многие низкомолекулярные фенольные соединения, продукты распада лигнина растительных тканей, а также фульвокислоты и низкомолекулярные фракции ГК.

Математическая обработка. Математическая обработка данных производилась в программе Statistica-13. Нормальность распределения данных и однородность дисперсий оценивали с помощью тестов Шапиро-Уилка и Колмогорова-Смирнова. Распределение было оценено как ненормальное, и однородность дисперсий не оди-

накова. Использовались непараметрические методы: критерий Краскела-Уоллиса для сравнения средних значений ВОВ естественных и антропогенно преобразованных почв; дисперсионный анализ для сравнения нескольких независимых групп (парное сравнение аналогичных горизонтов исследуемых почв).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Углерод водорастворимых органических соединений. Определение активных фракций органического вещества почвы важно для характеристики свободного углерода, так как они могут не только легко перемещаться, но и минерализоваться, высвобождаясь, к примеру, в виде свободного CO₂. К наиболее неустойчивым фракциям органического вещества относятся соединения, экстрагируемые холодной и горячей водой.

Результаты определения водных вытяжек холодной и горячей экстракции из черноземов и урбостратоземов Ростовской агломерации (табл. 1) показали, что доля углерода водорастворимых компонентов (ВОВ) в органическом веществе (ОВ) почв Ростовской агломерации входит в интервал 2.5–5% и оценивается как “очень высокая” [10]. Большинство значений, полученных суммированием холодной и горячей экстракцией ВОВ от С органического почвы, находится в диапазоне от 2.0 до 5.0%. В то же время в профильном распределении этого показателя прослеживается определенная зависимость от вида воздействия и степени трансформации профиля. Во всех исследованных черноземах миграционно-сегрегационных (разрезы 1205р, 2002р, 2101р и 2001р) наблюдается общая закономерность: вглубь по профилю абсолютное содержание водорастворимого углерода уменьшается, что сопряжено с уменьшением количества общего органического углерода. В целинной почве наблюдается статистически достоверно большее содержание общего ВОВ в дернине темногумусового горизонта – 134.2 мг/л относительно старозалежного чернозема, где его содержание составляет 73.5 мг/л. Это сопряжено с сохранением на поверхности целинного чернозема разнотравно-типчаково-ковыльной растительных ассоциаций с сомкнуто-диффузным проективным покрытием, что в свою очередь обеспечивает непрерывающееся ежегодное поступление растительных остатков в существенно большем объеме. Необходимо отметить, что существенное снижение зафиксировано при переходе от поверхностного гумусово-аккумулятивного горизонта AU_{rz} к горизонту AU, где наблюдается почти двукратное уменьшение содержания этой формы углерода независимо от этапа остепнения. Как следствие, особенно ярко эта закономерность проявляется для целинного чернозема, где содержание ВОВ в дернине темногумусового горизонта в 26 раз больше, чем в горизонте С, при том, что общее со-

Таблица 1. Содержание различных форм углерода в почвах Ростовской агломерации, рН и величина коэффициента экстинкции

Горизонт	Глубина отбора	С-ОВ в почве, %	С-ВОВ, мг/л			Карбонаты, пересчет на CO ₂ , %	К экстинкции		рН
			ВОВ-1, холодная экстракция	ВОВ-2, горячая экстракция	Σ		ВОВ-1	ВОВ-2	
Calcic Chernozem (Pachic), чернозем миграционно-сегрегационный, целина.									
Персиановская степь. Разрез 2105р									
AU rz	0–9	4.3	28.1	106.1	134.2	1.6	0.92	1.75	7.5
AU	9–44	2.5	31.6	45.6	77.3	1.5	0.52	0.79	7.8
AU	44–63	1.3	18.1	25.8	44.0	2.8	0.47	0.42	7.8
AU hi	63–80	0.9	13.2	17.3	30.5	5.5	0.30	0.27	8.0
BCA lc	80–92	0.5	11.8	11.3	23.0	7.7	0.23	0.22	8.3
BCA nc	92–120	0.2	4.8	4.7	9.5	8.3	0.16	0.07	8.3
C ca	120–дно	0.1	2.8	2.2	5.0	6.8	0.22	0.04	8.4
Calcic Chernozem (Pachic), чернозем миграционно-сегрегационный, старая залежь.									
Ботанический сад. Разрез 2002р									
AU rz	0–15	2.3	22.5	51.0	73.5	1.4	0.96	0.78	7.7
AU	15–50	1.9	17.0	30.7	47.8	1.5	0.73	0.64	7.8
AU hi	50–65	1.6	13.0	25.7	38.8	2.0	0.79	0.34	7.9
BCA lc	65–90	1.1	10.8	17.5	28.3	4.6	0.66	0.23	8.3
BCA nc	90–110	0.5	5.0	9.8	14.9	7.4	0.54	0.15	8.3
C ca	110–150	0.3	5.1	5.4	10.5	8.5	0.51	0.10	8.3
Calcic Chernozem (Pachic), чернозем миграционно-сегрегационный, лесопарк.									
Ростов-на-Дону. Разрез 2101р									
AU rz	0–15	3.4	37.9	77.4	115.3	0.05	2.30	2.15	7.0
AU	20–30	2.7	25.8	42.0	67.7	0.04	1.62	1.42	7.3
AU	50–60	2.3	19.5	33.7	53.2	0.04	2.04	1.38	7.5
AU hi	70–95	1.5	17.1	21.5	38.7	0.05	1.89	0.97	7.5
BCA lc	95–120	0.9	10.6	14.4	25.0	2.27	0.94	0.26	8.3
BCA nc	120–145	0.6	7.7	8.3	16.0	4.77	0.36	0.14	8.3
C ca	145–160	0.3	5.0	6.8	11.7	7.39	0.29	0.10	8.4
Calcic Chernozem (Pachic), чернозем миграционно-сегрегационный, лесопарк.									
Батайск. Разрез 2001р									
AU rz	0–5	4.05	19.4	66.2	85.6	0.07	1.18	1.09	7.0
AU	5–50	1.87	18.0	30.1	48.2	0.12	1.45	0.67	7.8
AU hi	50–70	1.15	10.2	16.9	27.1	1.17	0.98	0.44	8.4
BCA lc	70–90	0.78	6.8	13.1	19.8	3.02	0.18	0.52	8.5
BCA nc	90–130	0.43	7.2	10.3	17.5	4.78	2.34	1.08	8.5
C ca	130–150	0.30	6.6	11.2	17.8	7.06	3.63	2.75	8.5
Technic Chernozem (Calcic), урбистратифицированный чернозем, селитебная зона.									
Ростов-на-Дону. Разрез 2101рG									
RAT 1	0–5	2.8	29.7	65.3	95.0	0.86	1.04	1.25	7.6
RAT 2	5–22	1.4	11.5	19.4	30.9	0.19	0.50	0.34	8.0
[AU hi]	140–170	1.2	10.6	12.5	23.0	2.89	0.34	0.21	8.2
[BCA lc]	170–200	0.7	8.5	12.8	21.3	5.70	0.41	0.16	8.3
[BCA nc]	200–230	0.5	5.1	6.7	11.8	5.73	0.39	0.11	8.4
[Cca]	230–250	0.35	3.4	4.1	8.1	5.5	0.42	0.08	8.4

Таблица 1. Продолжение

Горизонт	Глубина отбора	С-ОВ в почве, %	С-ВОВ, мг/л			Карбонаты, пересчет на CO ₂ , %	К экстинкции		pH
			ВОВ-1, холодная экстракция	ВОВ-2, горячая экстракция	Σ		ВОВ-1	ВОВ-2	
Urbic Technosol, экранированный урбостратозем, селитебная зона.									
Ростов-на-Дону. Разрез 2102pG									
UR1	0–22	1.1	4.7	10.8	15.5	3.06	0.12	0.12	8.4
[AU]	50–83	1.3	10.3	19.2	29.5	0.02	0.81	0.41	7.9
[AU hi]	83–103	0.8	6.4	9.5	15.9	0.04	0.68	0.09	8.0
[BCA lc]	103–116	0.8	3.8	6.1	9.9	2.61	0.25	0.06	8.5
[BCA nc]	116–133	0.4	2.6	4.3	6.9	4.31	0.14	0.05	8.5
[Cca]	133–193	0.3	2.9	1.9	4.8	5.29	0.06	0.01	8.7
Urbic Technosol, экранированный урбостратозем, селитебная зона.									
Ростов-на-Дону. Разрез 2103pG									
UR1	5–50	1.6	13.5	17.0	30.6	3.10	1.47	0.62	8.8
UR2	50–70	2.8	13.6	29.3	42.9	1.85	0.89	0.98	8.3
UR3	70–88	4.1	4.77	9.6	14.4	4.49	0.22	0.30	8.4
UR4	88–100	2.0	11.1	29.9	41.0	0.34	0.73	1.12	8.1
[AU]	100–140	2.2	12.5	29.9	42.4	0.05	1.13	1.54	7.7
[AU hi]	140–170	1.5	8.08	19.6	27.7	0.06	0.55	1.22	7.7
[BCA lc]	170–200	1.4	6.5	18.0	24.5	0.07	0.23	0.48	8.1
[BCA nc]	200–230	0.8	6.2	7.9	14.0	1.64	0.12	0.38	8.2
[Cca]	230–250	0.8	7.09	11.2	18.3	3.58	0.07	0.17	8.1

держание ОВ здесь в 35 раз больше, чем в материнской породе. В аналогичном горизонте чернозема залежного участка содержание водорастворимого углерода больше, чем в горизонте С в 7 раз, в то время как ОВ – в 9 раз.

В городах степной зоны массивы древесной растительности, высаживаемые вокруг поселений с ветрозащитной целью, формируют особый микроклимат, способствующий увеличению влажности почвенной толщи в целом. Таким образом создаются условия для выщелачивания карбонатов из горизонта А в нижележащую толщу. Содержание неорганического углерода в поверхностном горизонте имеет наибольшие значения в черноземах целинных и залежных участков, его средняя величина составляет 0.36%. Это значительно (в 10–30 раз) превышает его содержание во всех изученных почвах под древесной растительностью. Миграционные формы карбонатов в виде прожилок и плесени в черноземах лесопарков отсутствуют, либо наблюдаются с 78–90 см. Конкреционные формы в виде рыхлой белоглазки в среднем встречаются только с глубины 110 см. Для черноземов под степной травянистой растительностью характерно вскипание с поверхности почвы, образование карбонатной плесени с 30, а белоглазки с 70 см. Таким образом, в черноземах

лесопарков наблюдается явление вторичного выщелачивания карбонатов из верхних горизонтов за счет преобладания нисходящих токов влаги.

Меняется также и гумусовый профиль: в AU_{rz} лесопарков обычно содержание гумуса больше, чем в пахотных черноземах сельскохозяйственной округи, включая целинный чернозем. По данным Захарова [4], исследовавшего гумусное состояние черноземов прибрежной равнины Азовского моря, содержание органического углерода в верхних 10 см составляло в среднем 3.3% (данные по 27 почвенным разрезам) с вариациями от 2.6 до 4.4%. По профилю почвы содержание органического углерода постепенно уменьшается от 3.3% (0–10 см) до 0.9% (100 см). Ранее проведенные исследования [1] показывают, что за последние 40–50 лет содержание C_{орг} в верхних 10 см почв парковой зоны увеличилось до 4.0%. В настоящее время диапазон содержания углерода в черноземах под древесной растительностью колеблется от 3.4 до 4.9%.

В дернине темного гумусового горизонта накопление водорастворимого углерода происходит в меньшей степени, чем в черноземе под степной растительностью. Сохраняется общий тренд: количество водорастворимого углерода вниз по профилю уменьшается, но разница между поверхностным горизонтом и глубокими почвен-

ными горизонтами не столь существенна. Для большей части исследуемых почв это уменьшение статистически достоверно при $p < 0.05$. Особенно ярко это проявилось в профиле чернозема миграционно-сегрегационного (разрез 2101р, табл. 1), где превышение количества ВОВ в дернине в темногумусовом горизонте над его содержанием в материнской породе всего 4.8 раза. Такие различия можно объяснить изменением гидротермического режима в черноземах парков и лесопарков. В затененных деревьями почвах влага лучше сохраняется в теплое время года, почва промачивается на большую глубину, так как в лесополосах и парках зимой накапливается больше снега, и в годовом цикле нисходящие потоки воды обычно преобладают над восходящими. Так, по данным Укенова [15] для черноземов Оренбургской области запасы почвенной влаги в метровой толще весной составили под лесополосой 365.2 мм, а на удалении в 900 м от лесополосы только 284.0 и 135.9 мм соответственно. Повышенная влажность увеличивает растворимость и подвижность карбонатов в почвенном профиле, вследствие чего они мигрируют в более глубокие горизонты (AUhi, BCAlc или BCAnс).

Вероятно, вместе с выщелачиванием карбонатов наблюдается и вынос части водорастворимого углерода вниз по профилю почвы. Об этом же свидетельствует возрастающая доля водорастворимого углерода в общем пуле органического углерода в нижней части профиля в черноземах лесных массивов (табл. 1, рис. 2 (3 и 4)). В нижней части профиля содержание ВОВ в пересчете на процент к общему углероду увеличивается, составляя 3.45–4.51%, в единичном случае достигая 5.95%, то есть переходя в “сверхвысокие” значения по системе оценки, разработанной Орловым с соавт. [10].

Описываемые различия не ограничиваются количественной стороной. Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют, что ВОВ отличается также степенью растворимости его компонентов. Органическое вещество, извлекаемое холодной водой, представлено наиболее легкорастворимыми формами. Количество таких соединений в верхних горизонтах черноземных почв значительно меньше, чем извлекаемых из почвы в ходе экстрагирования горячей водой.

Однако в средней и нижней (для залежных и целинных черноземов) частях профилей разница между этими показателями сглаживается и становится статистически недостоверной. В черноземах лесопарков в нижней части профиля наблюдается большая разница между холодной и горячей экстракцией, что вероятно объясняется низким коэффициентом извлечения водорастворимого углерода из-за его прочной связи с карбонатами. Именно на нижнюю часть профиля приходится наибольшая доля этого относительного показателя $C_{\text{вод}}$ в $C_{\text{общ}}$.

Проведено парное исследование горизонтов для всех изученных почвенных профилей для сравнения в них абсолютных значений суммарного водорастворимого органического вещества (в мг/л). Для более качественной статистической обработки данных, чтобы выборка подчинялась закону нормального распределения, горизонты почвенных профилей разделили на поверхностные (AUrz и AU), средней части профиля (AUhi и BCAlc) и подпочвенные (BCAnс и Cca). Сравнение указывает на неоднородность и почти полное отсутствие достоверных отличий в парах аналогичных горизонтов в верхней части профиля, представленной горизонтами AUrz и AU (табл. 2). Можно сделать вывод, что данная часть профиля является наиболее динамичной и неоднородной вследствие разнообразия протекающих в ней физико-химических процессов, влияния микробиологической активности и постоянного вовлечения большого количества отмершей растительности в качестве основного поставщика органического вещества почвы. Сравнивая среднюю часть профиля разных разрезов, можно отметить отсутствие достоверной разницы между значениями содержания ВОВ в профилях 2105р и 2001р для горизонта AUhi, а для горизонта BCAlc 3 профиля (2105р, 2101р и 2001р) демонстрируют статистически достоверные значения ВОВ. Такие же тенденции можно наблюдать, изучая подпочвенные горизонты (BCAnс и Cca). То есть, хотя водорастворимое органическое вещество представляет собой наиболее динамичную часть гумуса, по абсолютному содержанию $C_{\text{орг}}$ средняя и нижняя части профилей являются достаточно консервативными, демонстрируя стабильные значения содержания водорастворимого углерода и, следовательно, наименее подвержены изменениям ввиду смены флористического состава растительности.

В городских антропогенно-преобразованных почвах картина иная: наблюдается выраженная двучленность профиля – распределение как ОВ, так и ВОВ по профилю имеет бимодальный характер с максимумом в погребенном гумусово-аккумулятивном горизонте А (табл. 1). В горизонтах городского техногенного происхождения (UR и RAT) содержание ВОВ широко варьирует из-за различий в химическом составе, предопределенных генезисом этих горизонтов. Особенно это видно на примере Urbic Technosol (профиль 2103pG, рис. 2), в котором техногенный слой мощностью 100 см состоит из четырех горизонтов урбик, различающихся по морфологии, гранулометрическому составу, химическим свойствам, включая компоненты органической природы, неспецифичные для почвы (органический мусор, нефтепродукты и пр.).

Интересно распределение рассматриваемых компонентов в почвенном профиле погребенных черноземов, сохранивших набор генетических горизонтов под антропогенной толщей полностью (профили 2103pG, 2101pG) или частично

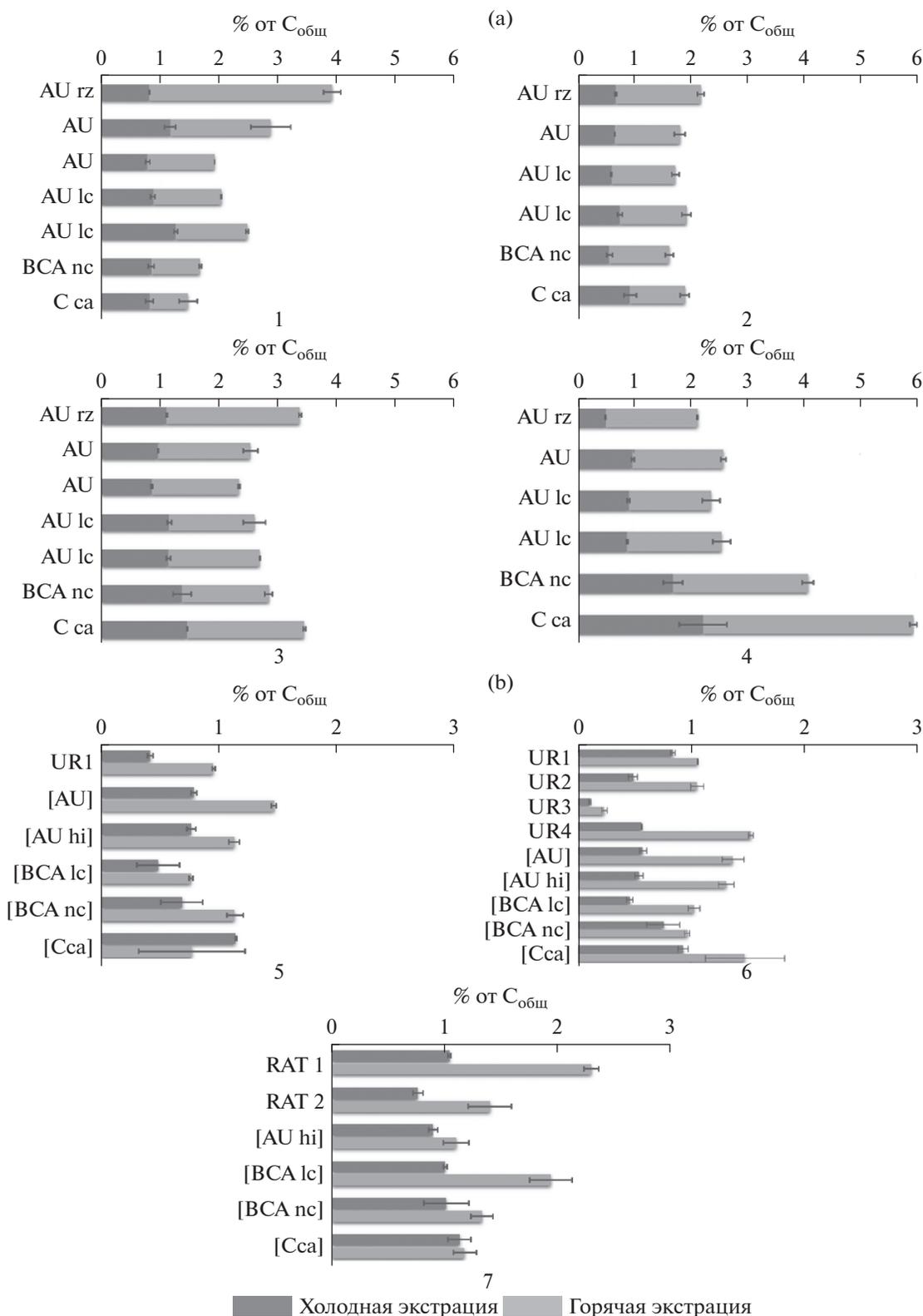


Рис. 2. Профильное распределение доли водорастворимого углерода, полученного методом холодной и горячей экстракции, в общем пуле органического вещества: а – черноземов Ростовской агломерации, % от C_{общ}: 1 – целина, разрез 2105р; 2 – залежь, разрез 2002р; 3 – лесопарк, разрез 2101р; 4 – лесопарк, разрез 2001р; б – урбостратоземов Ростовской агломерации, % от C_{общ}: 5 – экранированного урбостратозема 2102рG; 6 – экранированного урбостратозема 2103рG; 7 – урбистратифицированного чернозема 2101рG. Здесь и на рис. 3, 5 вертикальные линии (“усы”) обозначают ошибку среднего.

Таблица 2. Данные дисперсионного анализа, полученные с помощью критерия Краскела-Уоллиса, для парного сравнения содержания С водорастворимого, мг/л в горизонтах естественных почв (звездочкой отмечены статистически достоверные значения при $p < 0.05$)

Разрез-горизонт	2105р, AUtz	2105р, AU	2105р, AU'	2002р, AUtz	2002р, AU	2101р, AUtz	2101р, AU	2101р, AU'	2101р, AUtz	2101р, AU
Поверхностные горизонты, $n = 30$										
2105р, AUtz		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2105р, AU	0.0495*		0.0495*	0.5127	0.0495*	0.0495*	0.1266	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2105р, AU'	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2002р, AUtz	0.0495*	0.5127	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2002р, AU	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.8273
2101р, AUtz	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2101р, AU	0.0495*	0.1266	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*
2101р, AU'	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.0495*
2101р, AUtz	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2101р, AU	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.8273	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
Средние горизонты, $n = 24$										
Разрез-горизонт	2105р, AU hi	2105р, BCA lc	2002р, AU hi	2002р, BCA lc	2101р, AU hi	2101р, BCA lc	2001р, AU hi	2001р, BCA lc	2101р, AUtz	2101р, AU
2105р, AUhi		0.0495*	0.0495*	0.126	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2105р, BCAlc	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2002р, AUhi	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.8273	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2002р, BCAlc	0.126	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2101р, AUhi	0.0495*	0.0495*	0.8273	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2101р, BCAlc	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2001р, AUhi	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.5127	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2001р, BCAlc	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
Подпочвенные горизонты, $n = 24$										
Разрез-горизонт	2105р, BCA nc	2105р, Cca	2002р, BCA nc	2002р, Cca	2101р, BCA nc	2101р, Cca	2001р, BCA nc	2001р, Cca	2101р, AUtz	2101р, AU
2105р, BCA nc		0.0495*	0.0495*	0.2752	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2105р, Cca	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2002р, BCA nc	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.5127	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2002р, Cca	0.2752	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.8273
2101р, BCA nc	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*		0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2101р, Cca	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2001р, BCA nc	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*
2001р, Cca	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.1266	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*	0.0495*

(профиль 2102pG). Распределение как общего органического углерода, так и ВОВ по профилю погребенных почв аналогично распределению, выявленному для нативных черноземов. Единственное отличие состоит в том, что общее количество этих соединений во всех горизонтах погребенной почвы статистически достоверно меньше, чем в естественной почве (при уровне значимости $p < 0.05$). Исключение составляет лишь горизонт Сса. Это и понятно: из-за отсутствия поступления свежих органических веществ вследствие погребения почвы не происходит образования и миграции гуминовых веществ, которые экстрагируются водным раствором (в частности, низкомолекулярных органических кислот, аминокислот, белков, полипептидов и липидов почвы). Подвижные гуминовые вещества, накопленные в период, предшествующий антропогенному воздействию, минерализуются либо превращаются в более устойчивые формы за счет взаимодействия с кальцием, которого много в этих горизонтах. Фактически мы диагностируем остаточное содержание подвижных гуминовых веществ, которые ранее относили к фульвокислотам.

В урбостратоземах регистрируется тенденция к преобладанию более труднорастворимой фракции независимо от генезиса урбиковых горизонтов (рис. 2 (5–7)). Следует отметить, что в погребенной почве наблюдается значительное уменьшение содержания легкорастворимой фракции по сравнению с нативными черноземами. В это же время, хотя количество органических соединений, экстрагируемых горячей вытяжкой, уменьшается, их доля от общего содержания органического углерода остается примерно на том же уровне, что и в нативном черноземе. Это также подтверждает наши выводы о том, что в погребенных горизонтах черноземов присутствуют подвижные гуминовые вещества, оставшиеся от периода до погребения под антропогенной толщей. Исследования фракционно-группового состава гумуса погребенных черноземов показали, что процессы гумификации в них замедляются, гуминовые вещества не регенерируются, циклы углерода и азота в погребенных и запечатанных почвах значительно трансформируются [2]. Не исключено, что разложение бурых гуминовых кислот и связанных с ними фульвокислот (ГК1 и ФК1) приводит к образованию ряда промежуточных продуктов разложения, которые поддерживают систему гуминовых веществ в состоянии динамического равновесия в течение всего периода их постепенной минерализации (вплоть до полного исчезновения).

Азот в составе водорастворимого органического вещества. Еще одним показателем качественного состава ВОВ является содержание в нем азота. Согласно литературным данным [11], азот является частью всех фракций гумуса, причем в черноземах его доля в наименее подвижной части — ГК и гумина — составляет до 70%. На долю азота неспецифи-

ческих органических соединений приходится около 10%; он представлен преимущественно азотом аминокислот и аммонийным азотом. Примерно 10% азота обнаруживается в фульвокислотах, причем более 70% от этого количества представлено гидролизруемыми соединениями — азотом аминов, аммонийным азотом (по 37–48% каждой формы) и азотом аминокислот (11–13%).

Анализ водорастворимого азота (N-ВОВ) показал, что его доля в ОВ почв Ростовской агломерации отличается в почвах разного вида использования (табл. 3). В целинном и залежном черноземах, как и в черноземах лесопарков, количество водорастворимого азота аналогично водорастворимому углероду вниз по профилю уменьшается, что сопряжено с уменьшением количества общего специфического органического вещества в целом (рис. 3). Уменьшение его содержания статистически достоверно вплоть до горизонта ВСАс. Нижележащие горизонты ВСАпс, Сса и сам горизонт ВСАс по содержанию водорастворимого азота однородны и не показывают достоверных различий между собой. Однако в отличие от водорастворимых форм углерода, в случае с водорастворимым азотом наблюдается плавное уменьшение его относительной части в общем азоте вниз по профилю. Исключение составляет чернозем миграционно-сегрегационный лесопарка с проявлениями признаков гидроморфизма в нижней части профиля (разрез 2001р, рис. 4). В этой почве наблюдается рост относительной части водорастворимого азота в общем азоте в подпочвенном горизонте.

Известно, что отношение C/N в черноземных почвах является достаточно стабильным показателем. В гумусовых горизонтах эта величина обычно колеблется в пределах 12–13, что указывает на богатство гумуса этих почв азотистыми соединениями. Вниз по профилю отношение C/N уменьшается, и это означает, что в составе гуминовых веществ увеличивается доля соединений, в которые азот входит в качестве структурного компонента [11]. Вычисление отношения $C_{\text{общ}}/N_{\text{общ}}$ в исследуемых почвах показало, что вниз по профилю этот показатель сужается только для целинных/залежных почв и почв под лесопарками, тогда как для урбопочв он практически не изменяется с глубиной. Это возможное свидетельство представленности азота в средней и нижней частях антропогенно-преобразованных почв иными формами соединений, чем в черноземах естественного сложения. Чем больше содержание легкоокисляемого водорастворимого органического вещества, тем больше содержит почва азота, который может быть усвоен растениями. Отношение $C_{\text{ВОВ}}/N_{\text{ВОВ}}$ свидетельствует о том, что в составе водорастворимого органического вещества азот представлен легкогидролизруемыми соединениями.

При сравнении разных экстракций водорастворимого органического вещества можно отметить

Таблица 3. Содержание различных форм азота в почвах Ростовской агломерации

Горизонт	Глубина отбора	В почве		N-ВОВ, мг/л					
		N-OB, %	C/N	холодная экстракция		горячая экстракция		сумма	
				мг/л	C/N	мг/л	C/N	мг/л	C/N
Calcic Chernozem (Pachic), чернозем миграционно-сегрегационный, целина.									
Персиановская степь. Разрез 2105p									
AU rz	0–9	0.328	13.0	2.28	12.3	7.51	14.0	9.79	13.7
AU	9–44	0.224	11.2	2.06	15.3	3.83	11.9	5.89	13.1
AU	44–63	0.141	9.1	1.06	17.1	2.24	11.5	3.30	13.3
AU hi	63–80	0.110	8.3	0.46	28.7	1.36	12.7	1.82	16.8
BCA lc	80–92	0.076	7.0	0.44	26.8	0.8	14.1	1.25	18.5
BCA nc	92–120	0.042	5.0	0.12	40.2	0.44	10.6	0.56	17.1
C ca	120–дно	0.040	3.0	0.07	40.3	0.34	6.5	0.41	12.3
Calcic Chernozem (Pachic), чернозем миграционно-сегрегационный, старая залежь.									
Ботанический сад. Разрез 2002p									
AU rz	0–15	0.198	11.5	1.50	15.0	3.87	13.2	5.37	13.7
AU	15–50	0.174	10.8	1.07	15.9	2.44	12.6	3.51	13.6
AU hi	50–65	0.156	10.4	0.79	16.5	1.94	13.2	2.73	14.2
BCA lc	65–90	0.109	10.1	0.84	12.8	1.23	14.3	2.06	13.7
BCA nc	90–110	0.069	7.7	0.42	12.0	0.57	17.4	0.98	15.2
C ca	110–150	0.047	5.3	0.34	15.0	0.13	41.6	0.47	22.6
Calcic Chernozem (Pachic), чернозем миграционно-сегрегационный, лесопарк.									
Ростов-на-Дону. Разрез 2101p									
AU rz	0–15	0.273	12.5	3.83	9.9	6.81	11.4	10.64	10.8
AU	20–30	0.216	12.4	2.22	11.7	3.69	11.4	5.91	11.5
AU	50–60	0.184	12.3	1.77	11.0	3.13	10.8	4.90	10.9
AU hi	70–95	0.138	10.7	1.50	11.5	1.96	11.0	3.45	11.2
BCA lc	95–120	0.093	10.0	0.63	16.9	1.17	12.4	1.79	13.9
BCA nc	120–145	0.066	8.5	0.50	15.4	0.63	13.2	1.13	14.2
C ca	145–160	0.049	6.9	0.33	15.0	0.31	21.8	0.64	18.3
Calcic Chernozem (Pachic), чернозем миграционно-сегрегационный, лесопарк.									
Батайск. Разрез 2001p									
AU rz	0–5	0.264	15.3	2.10	9.2	7.14	9.3	9.24	9.3
AU	5–50	0.184	10.2	1.89	9.5	3.32	9.1	5.21	9.2
AU hi	50–70	0.118	9.8	1.02	10.0	1.82	9.3	2.84	9.5
BCA lc	70–90	0.091	8.6	0.47	14.4	1.17	11.2	1.64	12.1
BCA nc	90–130	0.063	6.8	0.79	9.1	1.02	10.1	1.81	9.7
C ca	130–150	0.036	8.3	0.91	7.3	0.77	14.5	1.68	10.6
Technic Chernozem (Calcic), урбистратифицированный чернозем, селитебная зона.									
Ростов-на-Дону. Разрез 2101pG									
RAT 1	0–5	0.210	13.5	2.50	11.9	1.62	40.5	4.12	23.1
RAT 2	5–22	0.120	11.5	0.73	15.9	1.72	11.3	2.45	12.6
[AU hi]	140–170	0.090	13.0	0.81	13.1	1.12	11.1	1.93	11.9
[BCA lc]	170–200	0.060	11.2	0.51	16.8	1.61	8.0	2.12	10.0
[BCA nc]	200–230	0.040	12.5	0.39	13.1	0.78	8.6	1.17	10.1
[Cca]	230–250	0.030	11.7	0.18	22.1	0.75	5.6	0.93	8.7

Таблица 3. Окончание

Горизонт	Глубина отбора	В почве		N-BOB, мг/л					
		N-OB, %	C/N	холодная экстракция		горячая экстракция		сумма	
				мг/л	C/N	мг/л	C/N	мг/л	C/N
Urbic Technosol, экранированный урбостратозем, селитебная зона. Ростов-на-Дону. Разрез 2102pG									
UR1	0–22	0.094	12.0	1.88	2.5	1.15	9.4	3.03	5.1
[AU]	50–83	0.128	10.2	1.16	8.9	1.91	10.0	3.07	9.6
[AU hi]	83–103	0.087	9.7	0.79	8.1	0.68	13.9	1.47	10.8
[BCA lc]	103–116	0.062	12.9	0.42	9.1	0.48	12.7	0.90	11.0
[BCA nc]	116–133	0.049	7.8	0.35	7.5	0.29	14.8	0.64	10.8
[Cca]	133–193	0.038	6.6	0.88	3.2	0.13	14.8	1.01	4.7
Urbic Technosol, экранированный урбостратозем, селитебная зона. Ростов-на-Дону. Разрез 2103pG									
UR1	5–50	0.12	13.3	1.21	11.2	1.73	9.9	2.94	10.4
UR2	50–70	0.22	12.6	1.43	9.6	3.47	8.5	4.9	8.8
UR3	70–88	0.13	31.2	0.65	7.4	1.42	6.8	2.07	7.0
UR4	88–100	0.17	11.5	1.20	9.3	2.86	10.5	4.06	10.1
[AU]	100–140	0.19	11.5	1.01	12.0	2.20	13.6	3.21	13.2
[AU hi]	140–170	0.15	9.9	0.61	13.4	2.08	9.5	2.69	10.3
[BCA lc]	170–200	0.12	11.8	0.44	14.7	1.49	12.1	1.93	12.7
[BCA nc]	200–230	0.08	10.1	0.33	19.0	0.74	10.6	1.07	13.2
[Cca]	230–250	0.06	12.7	0.75	9.5	0.6	18.7	1.35	13.6

явное доминирование азота в органическом веществе горячей экстракции практически во всех изученных почвах (табл. 3, рис. 4). По данным Орлова и Овчинниковой [11], на первых стадиях гумификации в составе азотсодержащих гумусовых веществ преобладают подвижные компоненты, в ходе гумификации азот закрепляется в негидролизуемой части гумусовых веществ. Поэтому обогащение органического вещества почвы нижних горизонтов азотом указывает на преобладание здесь гумусовых веществ более устойчивых к минерализации, а среди азотсодержащих структур свидетельствует о преобладании азота гетероциклов.

Коэффициенты экстинкции. Электронные спектры поглощения и коэффициенты экстинкции активно используют при изучении природы гумусовых веществ, они входят в состав их диагностических признаков [9]. Характер электронных спектров гуминовых кислот и соответственно их окраска обусловлены развитой системой сопряженных двойных связей: это кратные углерод-углеродные (этенил) и углерод-кислородные (карбонил) связи, входящие в состав хромофоров. Именно ароматические фрагменты обуславливают окраску гумусовых кислот, алифатическая составляющая в формировании этого свойства не участвует [8]. Алифатические боковые цепи, не несущие двойных связей, такие как полисахариды, полипепти-

ды, насыщенные углеводороды, входящие прежде всего в состав BOB, практически не окрашены. Поэтому по данным оптических плотностей ГК и при вычислении с их помощью коэффициента экстинкции можно характеризовать отношение углерода ароматических сеток к углероду боковых радикалов. Величина коэффициента экстинкции характеризует интенсивность поглощения. Чем она больше, тем больше интенсивность поглощения. Это позволяет допустить наличие в составе органического вещества конденсированных структур. С этой точки зрения фракция BOB, получаемые в результате холодной и горячей экстракции, различаются весьма заметно (табл. 1). В черноземе целинного участка в горизонте А коэффициенты экстинкции больше в растворах BOB_{hot}. В средней части профиля (в горизонтах AU и AUhi) эти показатели для BOB_{cold} и BOB_{hot} примерно равны, а в горизонте BCAnс и материнской породе фракция BOB_{hot} напротив характеризуется очень низким коэффициентом экстинкции. Низкие коэффициенты экстинкции характерны для BOB_{hot} из материнских пород всех изученных почв. Исключение составляет чернозем лесопарка (разрез 1603), формирующийся в условиях антропогенного подтопления. Низкие величины коэффициентов экстинкции характерны и для урбиковых горизонтов, так как эти горизонты характеризуются срав-

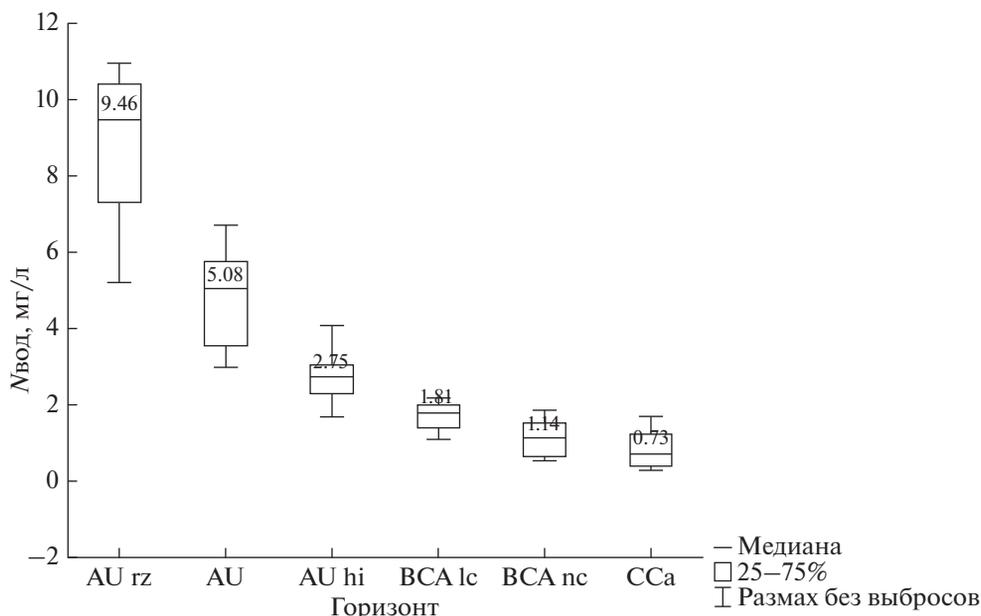


Рис. 3. Характеристика медианы и межквартильного размаха для водорастворимого азота в профилях естественных почв Ростовской агломерации.

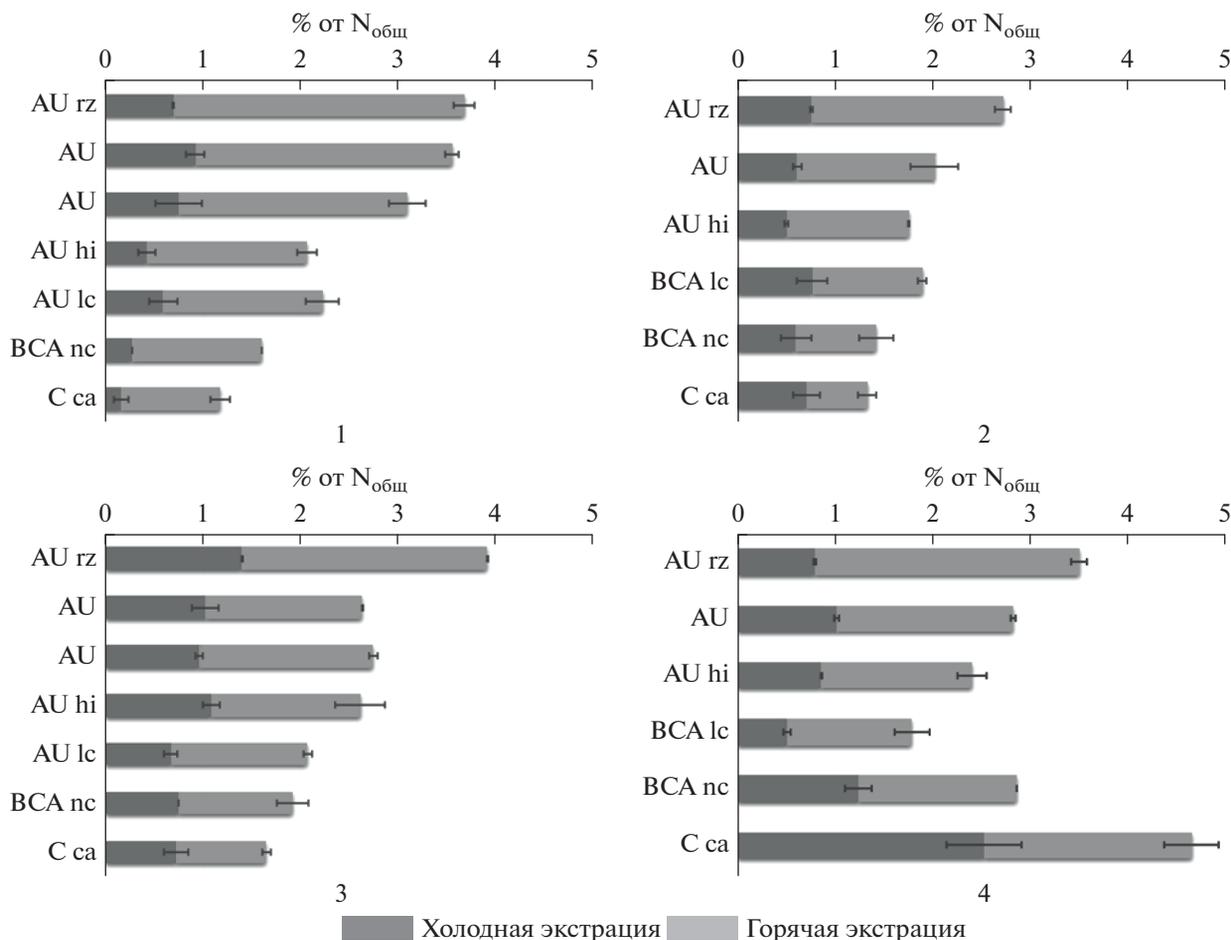


Рис. 4. Профильное распределение доли водорастворимого азота, полученного методом холодной и горячей экстракции, в общем пуле органического азота, % от $N_{общ}$: 1 – целина, разрез 2105р; 2 – залежь, разрез 2002р; 3 – лесопарк, разрез 2101р; 4 – лесопарк, разрез 2001р.

нительной “молодостью”, учитывая их небольшую мощность и погребение под другими более поздними наслоениями. В то же время поверхностный гор. UR1 (2103pG), значительно более мощный и, судя по особенностям его морфологии, сформированный при участии привезенного материала из гумусово-аккумулятивного слоя чернозема, характеризуется и более высокими коэффициентами экстинкции. В целом для водорастворимого вещества урбиковых горизонтов коэффициенты экстинкции меняются в широком диапазоне, что определяется прежде всего генезисом горизонта и его возрастом. Таким образом, наиболее высокие величины оптической плотности в УФ-диапазоне характерны только для поверхностной дернины темногомусовых горизонтов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Доля углерода водорастворимых компонентов (ВОВ) в составе органического вещества почв Ростовской агломерации оценивается как “очень высокая” (от 2 до 5% от $C_{\text{общ}}$). В черноземе обыкновенном — естественной почве агломерации — наблюдается общая закономерность: вниз по профилю абсолютное содержание водорастворимого углерода значительно уменьшается вслед за уменьшением количества общего органического углерода. Независимо от вида землепользования максимальное содержание ВОВ приурочено к дернине темногомусового горизонта, сразу за его пределами даже в горизонте А наблюдается почти двукратное сокращение содержания этой формы углерода. ВОВ дернины темногомусового горизонта характеризуется и более высокими величинами оптической плотности.

Под лесными насаждениями сохраняется общий тренд: количество водорастворимого углерода вниз по профилю уменьшается, однако разница по этому показателю между поверхностным горизонтом и глубокими почвенными горизонтами не столь значительна. В нижних горизонтах почв лесопарковой зоны доля водорастворимой части $C_{\text{орг}}$ вносит значительный вклад в общий пул углерода, сравниваясь или превосходя значения данного показателя в поверхностных горизонтах.

Для урбостратоземов характерна тенденция к преобладанию водорастворимого углерода горячей экстракции в урбиковых горизонтах вне зависимости от их происхождения. В погребенной почве наблюдается значительное уменьшение содержания легкорастворимой фракции по сравнению с нативными черноземами. Но, хотя количество органических соединений, экстрагируемых горячей вытяжкой, уменьшается, их доля от общего содержания органического углерода остается примерно на том же уровне, что и в нативном черноземе. То есть в погребенных гумусово-аккумулятивных горизонтах присутствуют подвижные гуминовые веще-

ства, оставшиеся от периода, предшествующего погребению почвы под антропогенной толщей.

В нижних горизонтах органическое вещество обогащено азотом. Во всех изученных почвах здесь наблюдается явное доминирование этого элемента в водном экстракте, что находит отражение в увеличении показателя C/N. Это свидетельствует о преобладании в глубоких почвенных горизонтах, как и в погребенных горизонтах, более устойчивых к минерализации гумусовых веществ, а из азотсодержащих структур — азота гетероциклов. Низкие значения коэффициентов экстинкции ВОВ в этих горизонтах говорят о наличии низкомолекулярных веществ фенольной природы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-34-90085.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбов С.Н. Генезис, классификация, экологическая роль городских почв юга европейской части России (на примере Ростовской агломерации). Дис. ... докт. биол. н. М., 2018.
2. Горбов С.Н., Безуглова О.С. Специфика органического вещества почв Ростова-на-Дону // Почвоведение. 2014. № 8. С. 953–962.
3. Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В., Артемьева З.И., Когут Б.М. Гуминовые вещества — гипотезы и реальность (обзор) // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1449–1480. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21120169>
4. Захаров С.А. Почвы Ростовской области и их агрономическая характеристика. Ростов-на-Дону, 1946. 123 с.
5. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
6. Когут Б.М. Трансформация гумусового состояния черноземов при их сельскохозяйственном использовании // Почвоведение. 1998. № 7. С. 794–802.
7. Луценко Т.Н., Аржанова В.С., Ким Н.Ю. Трансформация растворенного органического вещества почвы на вырубках пихтово-елового леса (Приморский край) // Почвоведение. 2006. № 6. С. 674–680.
8. Околелова А.А. Электронные спектры поглощения гуминовых кислот черноземов и каштановых почв и их изменения при орошении // Агрохимия. 1983. № 11. С. 92.
9. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
10. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Розанова М.С. Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // Почвоведение. 2004. № 8. С. 918–926.
11. Орлов Д.С., Овчинникова М.Ф. Различные формы соединений азота в сероземе, черноземе и дерно-

- во-подзолистой почве // Агрохимия. 1966. № 1. С. 35–44.
12. Паников Н.С., Садовникова Л.К., Фридланд Е.В. Не-специфические соединения почвенного гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 144 с.
 13. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почво-образование (методы и результаты изучения). Л.: Наука, 1980. 222 с.
 14. Прокофьева Т.В., Герасимова М.И., Безуглова О.С., Бахматова К.А., Гольева А.А., Горбов С.Н., Жарикова Е.А., Матинян Н.Н., Наквасина Е.Н., Сивцева Н.Е. Введение почв и почвоподобных образований городских территорий в классификацию почв России // Почвоведение. 2014. № 10. С. 1155–1164. <https://doi.org/10.7868/s0032180x14100104>
 15. Укенов Б.С. Влияние государственной лесополосы “Гора Вишневая – Каспийское море” на прилегающие черноземы Степного Предуралья. Автореф. дис. ... канд. биол. н. Уфа, 2018.
 16. De Feudis M., Cardelli V., Massaccesi L., Hofmann D., Berns A.E., Bol R., Cocco S., Corti G., Agnelli A. Altitude affects the quality of the water-extractable organic matter (WEOM) from rhizosphere and bulk soil in European beech forests // Geoderma. 2017. V. 302. P. 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.04.015>
 17. Gregoricha E.G., Beareb M.H., Stoklasa U., St-Georges P. Biodegradability of soluble organic matter in maize-cropped soils // Geoderma. 2003. V. 113. P. 237–252. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00363-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00363-4)
 18. Gutiérrez-Girón A., Díaz-Pinés E., Rubio A., Gavilan R.G. Both altitude and vegetation affect temperature sensitivity of soil organic matter decomposition in Mediterranean high mountain soils // Geoderma. 2015. V. 237. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.08.005>
 19. McCarthy J.F. Carbon fluxes in soil: long term sequestration in deeper soil horizons // J. Geographical Sci. 2005. V. 15(2). P. 149–154.
 20. Ohno T., He Z., Sleighter R.L., Honeycutt C.W., Hatcher P.G. Ultrahigh resolution mass spectrometry and indicator species analysis to identify marker components of soil- and plant biomass- derived organic matter fractions // Environmental Science & Technology. 2010. V. 44. P. 8594–8600.
 21. Tagiverdiev S.S., Gorbov S.N., Bezuglova O.S., Skripnikov P.N. The content and distribution of various forms of carbon in urban soils of Southern Russia on the example of Rostov agglomeration // Geoderma Regional. June 2020. V. 21. e00266 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2020.e00266>
 22. Usiri D.A.N., Johnson Ch.E. Characterizations of organic matter in northern hardwood forest soil by ¹³C NMR spectroscopy and chemical methods // Geoderma. 2003. V. 111(1–2). P. 123–149. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00257-4)
 23. IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.

Soluble Organic Matter in Rostov Agglomeration Soils

S. N. Gorbov¹, O. S. Bezuglova¹, P. N. Skripnikov¹, and S. A. Tishchenko^{1,*}

¹ Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

*e-mail: tishchenko@srfedu.ru

The study of soil organic matter is a necessary step in solving many issues related to the rational exploitation of soil resources and forecasting the effects of techno-pedogenesis. The paper has discussed the soil profile accumulation and migration specifics of soluble organic matter (SOM) fraction isolated by cold and hot distilled water extraction. The organic carbon and organic nitrogen were determined on a TOC-L CPN Shimadzu carbon analyzer with the solid sample combustion. The soils were Calcic Chernozems (Pachic under natural steppe vegetation, their analogs under artificial tree plantations and urbostratozems (Urbic Technosols Molic, UrbicTechnosol и Technic Chernozem (Calcic)). The SOM takes only a small portion of soil organic matter not exceeding 0.14% of the soil in whole, which corresponds to 4.0% in terms of C org. For urbic horizons of anthropogenic soils this value is much lower and amounts to 0.04% to soil or about 2.0% in terms of C org. There is a slight accumulation of SOM at the level of carbonate barrier in horizon B in natural soils. The migration organic matter in the soil profile is most pronounced in surface humus accumulative horizons under forest vegetation. Anthropogenic soils are characterized by a morphological two-fold profile and is characterized by the chaotic distribution of SOM in anthropogenic thickness and a smooth decline in the buried chernozem. Besides, long-term conservation of soil profile under impermeable coatings contributed to the fact that in the lower part of the profile of anthropogenic soils there is no SOM accumulation at the level of the carbonate barrier, as its absolute values, as in the case of recalculation on organic matter of the soil. The low extinction coefficients of SOM in these horizons indicate the presence of low molecular weight substances of a phenolic nature. The C/N ratio decreases down the profile for virgin and fallow chernozems and does not change with depth for urban soils. The hot extraction C/N ratio was consistently high in all soils, which indicates the predominance of resistant to mineralization humic substances and the nitrogen heterocycles predominance among nitrogen-containing structures.

Keywords: Calcic Chernozems, Urban forest parks, Water-soluble carbon, Water-soluble nitrogen

**ФАКТОРЫ И ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ
И ГУМИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ**

УДК 631.4

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОСТАГРОГЕННОЙ ЭРОДИРОВАННОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ
ПОЧВЫ В СРАВНЕНИИ С ПАХОТНЫМ АНАЛОГОМ**© 2022 г. **Б. А. Борисов^а*, О. Е. Ефимов^а, О. В. Елисеева^а**^а*Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева,
Тимирязевская ул., 49, Москва, 127434 Россия***e-mail: borisov@rgau-msha.ru*

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

После доработки 22.12.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

В среднесмытой агродерново-подзолистой реградированной глубокоподзолистой тяжелосуглинистой почве (Albic Retisol (Loamic)) Московской области, находящейся в течение 22 лет в залежном состоянии, произошло достоверное увеличение содержания и запасов общего углерода по сравнению с пахотным аналогом, в основном за счет увеличения содержания углерода легкоразлагаемого органического вещества (легкой фракции). В залежной почве содержание углерода водозэкстрагируемого органического вещества было больше, чем в пахотной. Увеличение содержания этих групп лабильных органических веществ, по-видимому, обусловлено количеством и составом растительных остатков, поступающих в залежную почву, а также замедлением их минерализации по сравнению с пахотной почвой. Установлено существенное увеличение содержания легкой фракции в нижней части поля под пашней относительно верхней части, что связано с переносом легких частиц в результате водной эрозии. На поле под залежью эти различия минимальны. Наметились тенденции к уменьшению плотности и плотности твердой фазы в слое 0–10 см залежной почвы по сравнению с пахотной за счет накопления растительных остатков в этом слое. Залежная почва характеризовалась большим содержанием агрономически ценных агрегатов размером 0.25–10 мм, водостойчивых агрегатов и крупных (>0.05 мм) микроагрегатов.

Ключевые слова: залежная почва, агрегатное состояние почвы, Albic Retisol (Loamic)**DOI:** 10.31857/S0032180X22070036**ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы возрастает интерес к динамике органического углерода в почвах. Известно, что в почвах содержится больше углерода, чем во вместе взятых наземной биомассе и атмосфере [17, 24]; связывание углерода в наземных экосистемах происходит в первую очередь в почве [10, 11, 13].

Поскольку система почва–растение может играть существенную роль в изменении концентрации CO₂ в атмосфере в зависимости от скорости образования или минерализации органического вещества в почве [30], появляется необходимость контроля динамики почвенного органического вещества, определяемой современным или предыдущим типами растительности. Также следует оценивать структуру и агрегатное состояние почвы, которые определяются многими биологическими и химическими процессами, в том числе разложением и образованием органического вещества [26].

Уменьшить степень нарушения почвенного покрова можно путем применения систем минимизации обработки почвы, резервации земель и возделывания многолетних культур. Запасы углерода в почвах возрастают за счет перехода от традиционного пахотного земледелия к другим видам землепользования с более активным накоплением углерода или с уменьшением интенсивности обработки почвы (например, выращивания биоэнергетических культур, преобразования пашни в пастбища, возобновления естественной растительности) [9, 32]. В результате развития многолетней растительности на бывших сельскохозяйственных землях увеличивается накопление органического углерода в почвах, так как появляются условия для связывания атмосферного углерода [21]. Значение залежных сельскохозяйственных земель для динамики органического почвенного углерода, для запасов и состава органического вещества почв изучено недостаточно, вклад за-

лежей в глобальный углеродный баланс окончательно не определен [28].

Серьезные экономические преобразования в сельском хозяйстве России привели к переходу огромных площадей пахотных земель в залежное состояние. По официальным данным на 2014 г. [4] площадь заброшенных сельскохозяйственных угодий в России составила 30 млн га, из них пашни 20 млн га; особенно велики площади залежных почв в лесной зоне. После прекращения обработки почв растительность на них проходит естественные стадии сукцессии.

При исключении почв из сельскохозяйственного использования обычно происходит увеличение запасов углерода, скорость накопления определяется типом почвы и периодом восстановления [15, 16].

Выход из оборота сельскохозяйственных земель и происходящее в результате этого естественное возобновление растительности через сукцессию способствует смягчению последствий изменения климата благодаря связыванию углерода [7] как в составе биомассы, так и в виде органического вещества почвы [25].

Для черноземов и серых лесных почв Тюменской области отмечено значительное увеличение запасов органического углерода после перехода в залежь. Средняя скорость накопления углерода в слое 0–5 см за 20 лет в почвах заброшенных пахотных земель составила 0.66 Мг С/(га год). При этом в первые 10 лет показатели секвестрации были намного больше, чем в залежах возраста 11–20 лет, то есть наблюдалась тенденция к насыщению почвенным органическим углеродом на заброшенных землях [31].

Исследование постагрогенных изменений серых лесных почв Московской области показало, что запасы углерода в слое 0–20 см в пахотной почве составили 28.8 т/га, в залежи 15-летнего возраста эти запасы возросли до 33.6 т/га, а в залежи 30-летнего возраста до 40 т/га, при этом отмечено достоверное уменьшение плотности почвы, значительное увеличение доли макроагрегатов, их диаметра и коэффициента структурности, то есть в почвах под залежью происходило секвестирование углерода, постепенное восстановление естественной структуры и улучшение агрономических свойств [1].

В результате изучения постагрогенной динамики показателей гумусового состояния почв южной тайги, хвойно-широколиственных лесов и лесостепи показано, что с севера на юг тренд увеличения содержания органического углерода в ходе постагрогенной сукцессии ослабевает [5].

На изменения характера использования почв в первую очередь реагирует легкая фракция почвенного органического вещества, которая в основном состоит из растительных остатков разной

степени разложения и гумификации, имеет высокую концентрацию углерода, легко подвергается минерализации [29], тяжелая фракция более стабильна, представляет собой органо-минеральную субстанцию, имеющую высокую плотность и более низкое содержание углерода. Легкая фракция играет существенную роль в формировании и сохранении почвенной структуры, особенно макроагрегатов (>250 мкм) [20].

В почвах прерий (штат Миннесота, США), выведенных из обработки несколько десятилетий назад, последовательно увеличивалось содержание как стабильного, так и лабильного органического вещества, общее увеличение составляло в среднем 516.8 кг С/(га год) [19]. Установлено, что заметные изменения физических свойств почв (плотности, пористости, воздухопроницаемости, влагоемкости) начали проявляться на шестой–седьмой сезон после прекращения обработки почв и их перехода в залежное состояние [22].

Использование одних и тех же почв под пашню и пастбище показало, что содержание общего органического углерода оставалось постоянным при различных видах использования. Содержание таких лабильных форм органического вещества почв, как легкая фракция, микробная биомасса и водорастворимый углерод в почве пастбищ было значительно больше, чем под пашней. Лабильные формы могут служить индикатором состояния органического вещества почв, поскольку они быстро минерализуются при интенсивных обработках и вновь накапливаются после прекращения обработок [14]. Хотя водорастворимое органическое вещество в почвах составляет не более 2% от общего содержания почвенного органического вещества, оно считается чувствительным к изменениям характера использования почвы из-за его высокой растворимости и скорости оборота [12]. Водорастворимое органическое вещество является важным компонентом почвы, поскольку служит основным источником углерода и энергии для почвенных микроорганизмов и отвечает за перемещение многих питательных и загрязняющих веществ в почвенной среде [6].

Цель работы – исследование изменений показателей состояния органического вещества (содержания и запасов общего углерода, углерода легкой фракции, содержания водоэкстрагируемого органического вещества) и физических свойств (плотности, плотности твердой фазы, общей пористости, агрегатного и микроагрегатного состояния) в результате длительного пребывания дерново-подзолистой тяжелосуглинистой среднесмытой почвы в залежи.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования явились почвы расположенных рядом полей в Волоколамском районе Московской области. Одно из полей, площадью 12 га, находится под пашней, используется в полевом севообороте (фиксированного севооборота нет, возделывались яровые зерновые, однолетние и многолетние травы, кукуруза на силос, органические удобрения не вносились); другое поле, площадью 17 га, 22 года назад выведено из земледелия, в течение 7–8 лет после этого использовалось как сенокос, затем находилось в залежном состоянии, на нем произошла сукцессия травянистой растительности. В растительном покрове преобладают представители семейства злаковых: ежа сборная (*Dactylis glomerata*), тимopheевка луговая (*Phleum pratense*), овсяница красная (*Festuca rubra*), овсяница луговая (*Festuca pratensis*) и бобовых: клевер луговой (*Trifolium pratense*), горошек посевной (*Vicia sativa*), встречаются отдельные деревья – береза повислая (*Betula pendula*), ива козья (*Salix caprea*), возрастом не более 5–6 лет. Разделенные балкой поля расположены на склоне северо-западной экспозиции, крутизной 3°–3.5°, высота над уровнем моря 210–220 м, среднегодовая температура 3.3°C, среднегодовое количество осадков 610 мм. Почвенный покров пахотной почвы представлен агродерново-подзолистой среднепахотной глубокоподзолистой тяжелосуглинистой почвой на покровном суглинке (Albic Retisol (Loamic, Aric, Cutanic)), на поле отмечено проявление водной эрозии. Степень эрозии исследуемой почвы оценена как средняя, поскольку в распашку вовлечен горизонт A2B, признаки оподзоливания малозаметны, мощность горизонта A2B залежной почвы на 3–4 см больше, чем пахотной. Залежная почва – агродерново-подзолистая реградированная глубокоподзолистая тяжелосуглинистая на покровном суглинке (Albic Retisol (Loamic, Cutanic)). Признаками процессов реградации залежной почвы являются отсутствие следов струйчатой водной эрозии на поверхности, увеличение мощности горизонта A2B, увеличение содержания и запасов гумуса, улучшение структурного состояния и физических свойств. Глубина пахотного горизонта (как и глубина старопашотного горизонта на залежи) – 24 см.

Образцы почв отбирали на каждом из полей в верхней и в нижней частях склонов с площадок размером 20 × 20 м в пятикратной повторности методом конверта из слоев 0–10 и 10–20 см. Перепад высот между верхними и нижними площадками составил 9–10 м, расстояние по склону 260–280 м. Отбор образцов проведен в августе 2020 г., после уборки урожая пшеницы на возделываемом поле. Для определения плотности почвы отбирали керны диаметром 5 см и длиной 10 см, при расчете сухую массу почвы в керне делили на

его объем. Плотность твердой фазы определяли пикнометрическим методом, общую пористость расчетным методом.

Агрегатный анализ исследуемых почв проводили по методу Саввинова [3]: среднюю пробу не растертой почвы массой 0.5 кг просеивали через набор сит с диаметрами ячеек 10; 7; 5; 3; 2; 1; 0.5; 0.25 мм. Количество водоустойчивых агрегатов определяли путем мокрого просеивания через набор сит с диаметрами отверстий 5; 3; 2; 1; 0.5; 0.25 мм. Микроагрегатный анализ выполнен по Н.А. Качинскому [3].

Образцы почв проанализированы на содержание общего органического углерода, углерода легкой фракции и углерода водоэкстрагируемого органического вещества.

Легкую фракцию выделяли из просеянной (<1 мм) сухой почвы методом, описанном в [2]. Использовали две последовательные экстракции: первую проводили раствором NaI плотностью 1.8 г/см³ (соотношение почва : экстрагент 1 : 2), после тщательного перемешивания полученную суспензию центрифугировали при 5000 об./мин в течение 10 мин, легкую фазу почвы отделяли от супернатанта фильтрованием на бумажном фильтре, затем переносили в центрифужную пробирку и проводили вторую экстракцию раствором NaI плотностью 1.6 г/см³ для отделения минеральных илистых частиц. Суспензию центрифугировали и отделяли легкую фракцию от супернатанта на фильтре, так же как при первой экстракции. Легкую фракцию на фильтре промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70°C.

Содержание органического углерода в почве и в легкой фракции определяли методом сухого сжигания (900°C) с использованием анализатора CN Vario Micro Cube (Elementar, Langensfeld, Германия).

Содержание водоэкстрагируемого органического вещества почвы определяли путем встряхивания 10 г почвы, просеянной через сито 1 мм, с 20 мл деионизированной воды в течение 2 ч на горизонтальном встряхивателе при 140 об./мин [18] Концентрацию углерода в воде определяли при мокром сжигании с колориметрическим определением Cr³⁺ [23].

Для оценки значимости обнаруженных различий рассчитывали стандартное отклонение и наименьшую существенную разницу с уровнем значимости α , равном 0.05 (НСР $\alpha = 0.05$), расчет вариации и дисперсионный анализ выполнены с помощью программного комплекса STRAZ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В пахотной почве различия в содержании и запасах органического вещества между слоями 0–10 и 10–20 см были незначительными, поскольку

Таблица 1. Содержание и запасы общего углерода в дерново-подзолистой почве под пашней и под залежью

Землепользование	Глубина, см	Содержание общего углерода, %	Запасы общего углерода, т/га
Пашня, верхняя часть склона	0–10	0.97 ± 0.20	13.1
	10–20	0.95 ± 0.22	12.9
	0–20	–	26.0
Пашня, нижняя часть склона	0–10	1.28 ± 0.21	16.9
	10–20	1.26 ± 0.18	17.0
	0–20	–	33.9
Залежь, верхняя часть склона	0–10	1.99 ± 0.22	26.1
	10–20	1.37 ± 0.17	19.3
	0–20	–	45.4
Залежь, нижняя часть склона	0–10	1.96 ± 0.30	25.3
	10–20	1.50 ± 0.20	20.7
	0–20	–	46.0
НСР для $\alpha = 0.05$		0.31	–

эти слои относятся к одному пахотному горизонту, ежегодно перемешиваемому при обработках (табл. 1). В залежной почве произошло достоверное увеличение содержания и запасов общего углерода в слое 0–10 см по сравнению со слоем 10–20 см, что обусловлено накоплением преобладающей части растительных остатков в верхнем слое.

Для пахотной почвы отмечено достоверное более высокое содержание общего углерода в почвах нижней части поля по сравнению с верхней.

Содержание общего углерода было достоверно выше в залежной почве по сравнению с пахотной.

Для точной оценки воздействия обработки почвы на органическое вещество необходимо помимо содержания органического вещества, учитывать его запасы (единицы массы на единицу площади) [8]. Запас общего углерода в верхней части поля под пашней в слое 0–20 см составил 26.0 т/га, а в верхней части поля под залежью увеличился до 45.4 т/га. Для нижних частей полей увеличение на залежи запаса общего углерода в слое 0–20 см было менее значительным. Содержание и запасы общего углерода в почве верхней и нижней частей поля за 22 года пребывания в залежном состоянии практически выровнялись.

Различия в содержании и запасах углерода легкой фракции между слоями 0–10 и 10–20 см в пахотной почве были незначительными и обусловлены, по-видимому, растительными остатками года отбора образцов (табл. 2). В залежной почве в результате преимущественного накопления растительных остатков в слое 0–10 см проявились

достоверные различия в содержании и запасах углерода легкой фракции между слоями 0–10 и 10–20 см. Также отмечено достоверное увеличение содержания углерода легкой фракции в слоях 0–10 и 10–20 см пахотной почвы, расположенной в нижней части поля, по сравнению с этими слоями верхней части поля. По-видимому, это обусловлено переносом частиц легкой фракции органического вещества с верхней части поля на нижнюю в результате водной эрозии. На залежной почве различия в содержании и запасах углерода легкой фракции в почвах между верхней и нижней частями склонов почти сгладились и были недостоверными, что объясняется почти полной остановкой процесса водной эрозии под травянистой растительностью.

В почве залежного поля по сравнению с пахотной почвой содержание и запасы углерода легкой фракции возросли очень значительно – в 2–3 раза.

Сравнение прироста содержания и запасов общего углерода и углерода легкой фракции в результате перехода пахотной почвы в залежь показывает, что увеличение количества общего углерода преимущественно обусловлено ростом содержания и запасов легкой фракции.

Содержание водоекстрагируемого органического вещества в исследуемых почвах изменялось в соответствии с изменениями содержания и состава легкой фракции – было достоверно больше в почве нижней части обрабатываемого поля. В слое 0–10 см залежной почвы также отмечено значительное (в 3–4 раза) увеличение этого показателя по сравнению с пахотной почвой, что мо-

Таблица 2. Лабильные формы органического вещества в дерново-подзолистой почве под пашней и под залежью

Землепользование	Глубина, см	Содержание углерода легкой фракции, %	Запасы углерода легкой фракции, т/га	Содержание водозэкстрагируемого органического вещества, мг/г почвы
Пашня, верхняя часть склона	0–10	0.26 ± 0.10	3.5	2.4 ± 0.7
	10–20	0.24 ± 0.09	3.3	2.4 ± 0.6
	0–20	–	6.8	–
Пашня, нижняя часть склона	0–10	0.48 ± 0.18	6.3	3.8 ± 1.0
	10–20	0.45 ± 0.16	6.1	3.6 ± 0.6
	0–20	–	12.4	–
Залежь, верхняя часть склона	0–10	0.95 ± 0.19	12.4	11.3 ± 0.8
	10–20	0.43 ± 0.09	6.1	4.1 ± 0.4
	0–20	–	18.5	–
Залежь, нижняя часть склона	0–10	0.92 ± 0.37	11.9	11.5 ± 0.9
	10–20	0.52 ± 0.16	7.2	4.8 ± 0.7
	0–20	–	19.1	–
НСР для $\alpha = 0.05$		0.21	–	1.1

Таблица 3. Физические свойства дерново-подзолистой почвы под пашней и под залежью

Землепользование	Глубина, см	Плотность почвы	Плотность твердой фазы почвы	Общая пористость, %
		г/см ³		
Пашня, верхняя часть склона	0–10	1.35 ± 0.04	2.71 ± 0.07	50.2
	10–20	1.36 ± 0.05	2.70 ± 0.09	49.6
Пашня, нижняя часть склона	0–10	1.32 ± 0.04	2.66 ± 0.07	50.7
	10–20	1.35 ± 0.05	2.67 ± 0.08	49.4
Залежь, верхняя часть склона	0–10	1.31 ± 0.04	2.62 ± 0.04	50.0
	10–20	1.41 ± 0.04	2.66 ± 0.06	47.0
Залежь, нижняя часть склона	0–10	1.29 ± 0.04	2.61 ± 0.06	50.6
	10–20	1.38 ± 0.04	2.66 ± 0.03	48.1
НСР для $\alpha = 0.05$		0.06	0.10	–

жет обеспечить усиление биологической активности.

В залежной почве наметилась слабая тенденция к уменьшению плотности в слое 0–10 см и к ее увеличению в слое 10–20 см по сравнению с пахотной почвой, однако эти различия оказались недостоверными (табл. 3). Достоверное уменьшение плотности произошло в слое 0–10 см залежной почвы по сравнению со слоем 10–20 см. В залежных почвах можно отметить тенденцию к уменьшению плотности твердой фазы по сравнению с пахотными почвами, что обусловлено, по-

видимому, увеличением поступления растительных остатков в почву залежи и соответствующим увеличением содержания легкой фракции органического вещества. Однако эти различия были недостоверными. Общая пористость всех исследованных пахотных и залежных почв в соответствующих слоях почти не различалась.

Содержание агрономически ценных агрегатов размером 0.25–10 мм в слое 0–10 см залежной почвы увеличилось до 55.5% в верхней части склона и до 56.2% (табл. 4) в нижней части склона (на пашне количество агрономически ценных аг-

Таблица 4. Результаты агрегатного анализа (сухое просеивание, глубина 0–10 см)

Землепользование	Размер фракций, мм; содержание, %								
	>10	10–7	7–5	5–3	3–2	2–1	1–0.5	0.5–0.25	<0.25
Пашня, верхняя часть склона	15.4	10.1	4.4	4.7	7.5	3.3	5.3	11.3	38.0
Пашня, нижняя часть склона	13.2	12.2	5.1	5.9	8.1	4.1	5.0	10.7	35.7
Залежь, верхняя часть склона	11.4	12.8	6.8	7.8	8.7	4.7	4.4	10.2	33.2
Залежь, нижняя часть склона	11.6	12.5	7.3	8.2	8.4	4.7	4.8	10.3	32.2

Таблица 5. Содержание водоустойчивых агрегатов (мокрое просеивание, глубина 0–10 см)

Землепользование	Размер фракций, мм; содержание, %						
	>5	5–3	3–2	2–1	1–0.5	0.5–0.25	<0.25
Пашня, верхняя часть склона	3.6	5.7	12.4	5.9	3.8	4.4	64.2
Пашня, нижняя часть склона	5.9	6.9	10.7	6.0	4.5	4.2	61.8
Залежь, верхняя часть склона	13.2	10.1	11.4	4.1	3.7	3.2	54.3
Залежь, нижняя часть склона	12.8	10.5	9.9	4.0	3.4	3.7	55.7

регатов составляло 46.1 и 51.1% на соответствующих частях склона).

Установлено, что количество макроагрегатов положительно коррелирует с плодородием почвы [27]. Содержание макроагрегатов размером от 3 до 10 мм в слое 0–10 см пахотной почвы в нижней части склона (23.2%) было заметно больше, чем в почве верхней части склона (19.2%). В залежной почве количество макроагрегатов такого размера увеличилось по сравнению с пахотной почвой, причем различия между почвой верхней и нижней частей склона почти отсутствовали (27.1 и 27.4%).

Содержание водоустойчивых агрегатов в слое 0–10 см пахотной почвы в верхней части склона при низком содержании легкой фракции органического вещества составило 35.8% (табл. 5), в нижней части склона 38.2%. В почве под залежью (слой 0–10 см) количество водоустойчивых агрегатов увеличилось по сравнению с пахотной почвой и на разных частях склона составило 44.3–45.7%. Особенно заметно возросло в залежной почве содержание крупных водоустойчивых агрегатов размером от 2 до 5 мм (до 33.2–34.7), в пахотной почве – 21.7–23.5%.

Микроагрегатный анализ показал, что в слое 0–10 см почвы залежи содержание крупных микроагрегатов размером 0.05–0.25 мм составило 36.4–37.7, а в пахотной почве 24.8–28.2%.

Поскольку пахотная почва длительное время используется практически в неизменных условиях, с большой долей вероятности можно предположить, что показатели, характеризующие ее основные свойства, находятся в равновесном состоянии, и, сравнивая свойства современной пахотной и современной залежной почвы, можно выявить коли-

чественные изменения, произошедшие в результате перехода от сельскохозяйственного использования в полевом севообороте (вспашки с оборотом пласта) к залежи с естественной сукцессией травянистой растительности в течение 22 лет.

Известно, что в большинстве случаев в почвы, находящиеся под естественной травянистой растительностью, поступает больше растительных остатков по сравнению с находящейся в аналогичных условиях пахотной почвой. Прекращение обработки почвы также способствует уменьшению скорости минерализации растительных остатков. Количественная оценка изменения содержания и запаса общего углерода и углерода легкой фракции в дерново-подзолистой почве показала, что за 22 года, прошедших с момента прекращения обработки почвы и начала восстановления естественной растительности, в слое 0–20 см залежной почвы, расположенной в верхней части склона, запас общего углерода увеличился по сравнению с аналогичной почвой, остававшейся под пашней, почти вдвое с 26.0 до 45.4 т/га (на 19.4 т/га). В залежной почве в нижней части склона рост запаса общего углерода в слое 0–20 см составил 12.1 т/га. При этом запас углерода легкой фракции в слое 0–20 см под залежью в верхней части склона возрос по сравнению с пашней на 11.7 т/га, а в нижней части склона на 6.7 т/га, то есть увеличение запаса общего углерода на залежи было обусловлено увеличением запаса углерода легкой фракции.

В пахотной почве на склоне отмечена дифференциация легкой фракции органического вещества. Запасы углерода легкой фракции в слое 0–20 см пахотной почвы в верхней части поля составили 6.8 т/га, а в нижней части 12.4 т/га (то есть возросли более, чем на 80%). В залежной почве

запасы углерода легкой фракции в слое 0–20 см в верхней части поля были равны 18.5 т/га, а в таком же слое нижней части поля 19.1 т/га (больше, чем в верхней части, примерно на 3%). Таким образом, перераспределение по склону легкой фракции органического вещества в пахотной почве, очевидно, обусловлено водной эрозией. В залежной почве под покровом естественной травянистой растительности почти полностью прекратились эрозионные процессы, и за 22 года произошло выравнивание содержания и запасов легкой фракции органического вещества в почвах разных частей склона.

Значительный рост содержания водорастворимого органического вещества, имеющего большое значение для жизнедеятельности почвенных микроорганизмов в почве залежи, по-видимому, обусловлен увеличением содержания легкой фракции.

Достоверных различий в плотности залежной почвы по сравнению с равновесной плотностью пахотной почвы не обнаружено. Возможно, на данной стадии сукцессии разрыхляющий эффект от поступления дополнительных растительных остатков и накопления легкой фракции органического вещества в залежной почве был сравним по величине с разрыхляющим эффектом от регулярных обработок пахотной почвы. В горизонте 10–20 см залежной почвы отмечалась более высокая плотность по сравнению с пахотной почвой.

Вследствие распашки целинных почв происходит значительное уменьшение содержания макроагрегатов и увеличение доли микроагрегатов [20]. На объекте отмечен обратный процесс, в результате перехода пахотной почвы в залежное состояние возросло количество макроагрегатов, в том числе водостойких, а также крупных микроагрегатов. Можно предположить, что это обусловлено увеличением поступления растительных остатков в почву, накоплением легкой фракции органического вещества, после гумификации которой новообразованные гумусовые вещества при взаимодействии с минеральной частью почвы формируют макро- и микроагрегаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Через 22 года после перехода пахотной дерново-подзолистой почвы в залежное состояние произошло достоверное увеличение содержания в ней общего углерода, преимущественно за счет накопления углерода легкой фракции органического вещества, что обусловлено, по-видимому, увеличением поступления растительных остатков в почву и уменьшением скорости их минерализации при отсутствии обработок.

Наблюдавшееся в пахотной почве увеличение содержания легкой фракции органического вещества в нижней части склона по сравнению с верхней было почти полностью скомпенсировано в

почве залежи, так как здесь приостановился эрозионный процесс, приводивший к переносу частиц легкой фракции.

На текущей стадии сукцессии не обнаружено достоверных изменений плотности, плотности твердой фазы и общей пористости в залежной почве по сравнению с пахотным аналогом.

В постагрогенной почве отмечено увеличение количества крупных макроагрегатов, в том числе водостойких, а также крупных микроагрегатов по сравнению с обрабатываемой почвой.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баева Ю.И., Курганова И.Н., Лопес де Гереню В.О., Почикалов А.В., Кудеяров В.Н.* Физические свойства и изменение запасов углерода серых лесных почв в ходе постагрогенной эволюции (юг Московской области) // Почвоведение. 2017. № 3. С. 345–353.
2. *Борисов Б.А., Ганжара Н.Ф.* Географические закономерности распределения и обновления легко-разлагаемого органического вещества целинных и пахотных почв зонального ряда европейской части России // Почвоведение. 2008. № 9. С. 1071–1078.
3. *Ганжара Н.Ф., Борисов Б.А.* Практикум по почвоведению. М.: Изд-во РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2012. 285 с.
4. Доклад о состоянии и использовании земель сельскохозяйственного назначения Российской Федерации в 2014 г. М.: Минсельхоз России, 2015. 235 с.
5. *Телеснина В.М., Курганова И.Н., Лопес де Гереню В.О., Овсянян Л.А., Личко В.И., Ермолаев А.М., Мирин Д.М.* Динамика свойств почв и состава растительности в ходе постагрогенного развития в разных биоклиматических зонах // Почвоведение. 2017. № 12. С. 1514–1534.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X17120115>
6. *Bartos A., Szymański W., Klimek M.* Impact of conventional agriculture on the concentration and quality of water-extractable organic matter (WEOM) in the surface horizons of Retisols—A case study from the Carpathian Foothills in Poland // Soil and Tillage Research. V. 204. October 2020. P. 104750.
<https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104750>
7. *Bell S.M., Barriocanal C., Terrer C., Rosell-Melé A.* Management opportunities for soil carbon sequestration following agricultural land abandonment // Environmental Science & Policy. V. 108. June 2020. P. 104–111.
<https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.03.018>
8. *Ellert B.H., Bettany J.R.* Calculation of organic matter and nutrients stored in soils under contrasting management regimes // Canadian J. Soil Science. V. 75. № 4. November 1995. P. 529–538.
<https://doi.org/10.4141/cjss95-075>

9. *Freibauer A., Rounsevell M.D.A., Smith P., Verhagen J.* Carbon sequestration in the agricultural soils of Europe // *Geoderma*. V. 122. Iss. 1. September 2004. P. 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.021>
10. *Grace J.* Understanding and managing the global carbon cycle // *J. Ecology*. V. 92. Iss. 2. April 2004. P. 189–202. <https://doi.org/10.1111/j.0022-0477.2004.00874.x>
11. *Gregorich E.G., Greer K.J., Anderson D.W., Liang B.C.* Carbon distribution and losses: erosion and deposition effects // *Soil and Tillage Research*. V. 47. Iss. 3–4. 6 July 1998. P. 291–302. [https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(98\)00117-2](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(98)00117-2)
12. *Guigue J., Lévêque J., Mathieu O., Schmitt-Kopplin P., Lucio M., Arrouays D., Jolivet C., Dequiedt S., Chemidlin N., Prévost-Bouré L., Ranjard.* Water-extractable organic matter linked to soil physico-chemistry and microbiology at the regional scale // *Soil Biology and Biochemistry*. V. 84. May 2015. P. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.02.016>
13. *Guo L.B., Gifford R.M.* Soil carbon stocks and land use change: A meta analysis // *Global Change Biology*. V. 8. Iss. 4. April 2002. P. 345–360. <https://doi.org/10.1046/j.1354-1013.2002.00486.x>
14. *Haynes R.J.* Labile organic matter as an indicator of organic matter quality in arable and pastoral soils in New Zealand // *Soil Biology and Biochemistry*. V. 32. Iss. 2. February 2000. P. 211–219. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(99\)00148-0](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(99)00148-0)
15. *Kurganova I.N., De Gerenyu V.O.L.* Assessment and prediction of changes in the reserves of organic carbon in abandoned soils of European Russia in 1990–2020 // *Eurasian Soil Science*. 2008. V. 41. № 13. P. 1371–1377. <https://doi.org/10.1134/S1064229308130048>
16. *Kurganova I., Lopes de Gerenyu V., Kuzyakov Y.* Large-scale carbon sequestration in post-agrogenic ecosystems in Russia and Kazakhstan // *Catena*. V. 133. October 2015. P. 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.06.002>
17. *Lal R.* Soil carbon sequestration to mitigate climate change // *Geoderma*. 2004. V. 123. P. 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.032>
18. *Maxin C.R., Kogel-Knabner I.* Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter // *European J. soil science*. 1995. V. 4. P. 193–204. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01827.x>
19. *McLauchlan K.K.* Effects of soil texture on soil carbon and nitrogen dynamics after cessation of agriculture // *Geoderma*. V. 136. Iss. 1–2. December 2006. P. 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.03.053>
20. *Miller R.M., Jastrow J.D.* Hierarchy of root and mycorrhizal fungal interactions with soil aggregation // *Soil Biology and Biochemistry*. 1990. V. 2. Iss. 5. P. 579–584. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(90\)90001-G](https://doi.org/10.1016/0038-0717(90)90001-G)
21. *Post W.M., Kwon K.C.* Soil carbon sequestration and land-use change: processes and potential // *Global Change Biology*. 2000. V. 6. P. 317–327. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2000.00308.x>
22. *Pranagal J., Podstawka-Chmielewska E.* Physical properties of a Rendzic Phaeozem during a ten-year period of falling under the conditions of south-eastern Poland // *Geoderma*. V. 189–190. November 2012. P. 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.06.023>
23. *Prokushkin A.S., Shibata H., Prokushkin S.G. et al.* Dissolved Organic Carbon in Coniferous Forests of Central Siberia // *Eurasian J. Forest Research*. 2001. V. 2. P. 45–58.
24. *Schlesinger W.H., Andrews J.A.* Soil respiration and the global carbon cycle // *Biogeochemistry*. 2000. V. 48. P. 7–20. <https://doi.org/10.1023/A:1006247623877>
25. *Silver W.L., Ostertag R., Lugo A.E.* The potential for carbon sequestration through reforestation of abandoned tropical agricultural and pasture lands // *Restoration ecology*. December 2000. V. 8. № 4. P. 394–407. <https://doi.org/10.1046/j.1526-100x.2000.80054.x>
26. *Six J., Callewaert P., Lenders S., De Gryze S., Morris S.J., Gregorich E.G., Paul E.A., Paustian K.* Measuring and Understanding Carbon Storage in Afforested Soils by Physical Fractionation // *Soil Sci. Soc. Am. J.* November 2002. V. 66. Iss. 6. P. 1981–1987. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1981>
27. *Six J., Elliott E.T., Paustian K.* Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture // *Soil Biology and Biochemistry*. December 2000. V. 32. Iss. 14. P. 2099–2103. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00179-6](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00179-6)
28. *Smith J., Pearce B.D., Wolfe M.S.* Reconciling productivity with protection of the environment: is temperate agroforestry the answer? // *Renewable Agriculture and Food Systems*. March 2013. V. 28. Iss. 1. P. 80–92. <https://doi.org/10.1017/S1742170511000585>
29. *Tan Z., Lal R., Owens L., Izaurralde R.C.* Distribution of light and heavy fractions of soil organic carbon as related to land use and tillage practice // *Soil and Tillage Research*. January 2007. V. 92. Iss. 1–2. P. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.still.2006.01.003>
30. *Van Breemen N., Feijtel T.C.J.* Soil processes and properties involved in the production of greenhouse gases, with special relevance to soil taxonomic systems // *Soils and the greenhouse effect*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1990. P. 195–220.
31. *Wertebach T.-M., Hölzel N., Kämpf I., Yurtaev A., Tupitsin S., Kiehl K., Kamp J., Kleinebecker T.* Soil carbon sequestration due to post-Soviet cropland abandonment: estimates from a large-scale soil organic carbon field inventory // *Global change biology*. September 2017. V. 23. Iss. 9. P. 3729–3741. <https://doi.org/10.1111/gcb.13650>
32. *West T.O., Post W.M.* Soil Organic Carbon Sequestration Rates by Tillage and Crop Rotation // *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 2002. V. 66. Iss. 6. P. 1930–1946. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1930>

Organic Matter and Physical Properties of Postagrogenic Eroded Soddy-Podzolic Soil in Comparison with the Arable Analogue

B. A. Borisov^{1, *}, O. E. Efimov¹, and O. V. Eliseeva¹

¹ *Russian State Agrarian University, Moscow Timiryazev Agricultural Academy, Moscow, Russia*

**e-mail: borisov@rgau-msha.ru*

In medium-eroded agro-soddy-podzolic regraded deep-podzolic heavy loamy soil (Albic Retisol (Loamic)) based in the Moscow region, which has been in an abandoned state for 22 years, has experienced a significant increase in the content and reserves of total carbon compared to its arable analogue, mainly due to an increase in the carbon content of easily degradable organic matter (light fraction). There was a higher content of the carbon in water-extractable organic matter in fallow soil than in arable soil. The increase of the content of these groups of labile organic substances is apparently due to the amount and composition of plant residues entering the fallow soil, as well as a slowdown in their mineralization compared to arable soil. A significant increase in the content of the light fraction in the lower part of the field under the arable land, relative to the upper part, was found, which is associated with the transfer of light particles as a result of water erosion. In the abandoned field, these differences are minimal. There has been a downtrend of the density and of the solid phase density in a layer of 0–10 cm of fallow soil compared to arable due to the accumulation of plant residues in this layer. The fallow soil was characterized by a high content of agronomically valuable aggregates of 0.25–10 mm in size, waterproof aggregates and large (>0.05 mm in size) microaggregates.

Keywords: fallow soil, soil aggregate state, Albic Retisol (Loamic)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА С БИОТОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТЬЮ ПОЧВ

УДК 574.3:57.044:631.417.2:579.29

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИЙ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА С РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ И Cd^{2+} НА РОСТ *Scenedesmus obliquus*

© 2022 г. В. В. Тихонов^а, *, Е. Н. Воронова^а, М. М. Карпунин^а,
Р. А. Аймалетдинов^а, В. В. Демин^а, О. Ю. Дроздова^а

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vvt1985@gmail.com

Поступила в редакцию 06.12.2021 г.

После доработки 29.12.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Изучено влияние фракций растворенного органического вещества (РОВ) с разной молекулярной массой и ионов Cd^{2+} на скорость роста *Scenedesmus obliquus*. Исследования проводили как отдельно для РОВ и Cd^{2+} , так и при их совместном присутствии. Фракции РОВ (>30, 10–30, 3–10, 1–3 и <1 кДа) получали методом ультрафильтрации, рост водорослей фиксировали по содержанию хлорофилла, определяемого спектрофотометрически при 678 нм. Установлено, что Cd^{2+} в концентрации 5.62–22.5 мг/л стимулировал, а в концентрации 56.2 и 112.4 мкг/л подавлял рост водорослей. Фракции РОВ оказывали различное воздействие на *S. obliquus*. Они как подавляли, так и стимулировали рост водорослей в диапазоне 0.001–1 мг С/л, и эффект воздействия на скорость роста лежал в диапазоне ±10–25%. Наибольший положительный отклик на рост микроводорослей оказала фракция <1 кДа, что, вероятно, связано с активным участием данной фракции в питании организма. При наличии ингибирующих концентраций Cd^{2+} фракции РОВ 30, 1–3 и <1 кДа оказывали положительное влияние на рост *S. obliquus*. Возможными механизмами такого влияния РОВ являлось связывание с ним ионов Cd^{2+} (преимущественно на поверхности клеток водорослей), а также высокая биологическая активность его низкомолекулярной фракции <1 кДа. Впервые получены данные по влиянию тяжелых металлов на водоросли в присутствии фракций РОВ с разной молекулярной массой. Они расширяют наше представление о механизмах регулирования численности и состояния микроводорослей в экосистемах при воздействии на нее тяжелых металлов.

Ключевые слова: фракции растворенного органического вещества, молекулярный вес, водоросли, тяжелые металлы

DOI: 10.31857/S0032180X22070115

ВВЕДЕНИЕ

Антропогенное поступление тяжелых металлов в поверхностные континентальные воды может отрицательно повлиять на водные организмы, поскольку некоторые из этих металлов очень токсичны даже при относительно низких концентрациях [47]. Растворенное органическое вещество (РОВ) является одним из факторов, контролирующих формы нахождения металлов в природных водах. Биодоступность и токсичность некоторых металлов в поверхностных водах могут уменьшаться за счет образования комплекса с РОВ [18]. Кроме того, РОВ может сорбироваться на биотических поверхностях (например, поверхностях водорослей), препятствуя внутриклеточному поглощению металлов [17]. Доступность ионов металлов также зависит от такого динамического, меняющегося в зависимости от времени и

сезона, параметра, как размер частиц органической фракции, с которой они связаны [10, 11]. Зеленые микроводоросли рода *Scenedesmus* – обычные пресноводные виды, часто используемые в физиологических исследованиях. Также *Scenedesmus* spp. широко встречаются в почвах как перувлажненных [34], так и засушливых районов [22, 46], активно участвуя в депонировании С и N в почве [40]. Они в значительной степени устойчивы к металлам и легко накапливают их, включая Cd, Ni [19, 32], Pb [31] или Zn [14].

Основная часть РОВ в природных водах (до 70% от общего органического углерода) представлена гуминовыми веществами [18, 48]. В ряде работ изучалось влияние гуминовых веществ и подобных органических молекул на токсичность и биодоступность металлов как для макро- [55], так и микроводорослей [18, 38]. Отдельно изучалось влияние РОВ и, в частности, гуминовых веществ

на скорость роста водорослей [33, 44, 56]. Влияние фракций РОВ на рост водорослей изучен недостаточно, а исследований влияния фракций РОВ разной молекулярной массы на изменения токсичности тяжелых металлов по отношению к водорослям ранее не проводилось.

Таким образом, для оценки потенциальной токсичности кадмия в природных водах необходимо понимание роли различных фракций органических веществ в токсичности металлов.

В данной работе было изучено влияние пяти фракций РОВ, выделенных с использованием метода ультрафильтрации, на рост *Scenedesmus obliquus* (Turpin) Kuetzing, 1883. Также было исследовано влияние этих фракций на токсичность кадмия по отношению к *S. obliquus*.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

РОВ представлено гуминовой кислотой (cas № 1415-93-6, Aldrich), растворенной в 0.01 М NaOH с последующим доведением раствора до pH 7 с помощью 1 М HCl. Основные химические характеристики использованного препарата (Sigma-Aldrich): C – 68.98%, H – 5.26%, N – 0.74%, S – 4.24% и O – 43.55% COOH-группы – 4.38 ± 0.03 мэкв/г, OH-фенольные группы – 2.71 ± 0.03 мэкв/г [23, 37]. Дополнительная информация о структуре этой кислоты и ее фракций, полученных методом ультрафильтрации, приведена в следующих работах [16, 23].

Фракционирование РОВ по молекулярным весам. Для дополнительной очистки РОВ перед фракционированием проба была пропущена через фильтр 0.2 мкм. Фракционирование РОВ проводили методом ультрафильтрации с помощью установки фирмы Amicon и фильтров Millipore с размером пор 1, 3, 10 и 30 кДа. В эксперименте исследовали исходное РОВ (РОВ_{НФ}), а также его фракции: <1 кДа (РОВ_{<1 кДа}), 1–3 кДа (РОВ_{1–3 кДа}), 3–10 кДа (РОВ_{3–10 кДа}), 10–30 кДа (РОВ_{10–30 кДа}), >30 кДа (РОВ_{>30 кДа}). Концентрации фракций РОВ считали по органическому углероду, который определяли на жидкостном элементном анализаторе (Liqui-TOC trace, Elementar).

Определение карбоксильных групп фракций РОВ. Расчет количества карбоксильных групп проводили с учетом их содержания 10 ммоль/г ГК [29].

Растворы ионов кадмия. В опытах по влиянию ионов Cd на рост водорослей использовали водные растворы CdCl₂ (pH 7). Контроль количества Cd²⁺ проводили на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 5110 ICP-OES.

Анализ связанных форм кадмия с РОВ. С учетом химического состава растворов были выполнены расчеты форм кадмия в исследованных системах

с использованием программы Visual MINTEQ ver. 3.1 [13] в сочетании с базой данных и моделями привязки гуминовых веществ NICA-Donnan для вариантов с РОВ.

Водоросли. В качестве объекта исследования выбрана пресноводная зеленая водоросль *Scenedesmus obliquus* (Turpin) Kuetzing. Этот вид широко распространен в природе и является типичным объектом для биоиндикации и биотестирования. Предварительное культивирование альгологически чистой культуры водорослей проводили на среде Тамия в разведении 1/2. Состав среды: KNO₃ – 5 г/л, MgSO₄·7H₂O – 2.5 г/л, KH₂PO₄ – 1.25 г/л, FeSO₄·7H₂O – 0.003 г/л, Na₂ЭДТА – 0.037 г/л, раствор микроэлементов – 1 мл/л. Раствор микроэлементов (состав): H₃BO₃ – 2.86 г/л, MnCl₂·4H₂O – 1.81 г/л, ZnSO₄·4H₂O – 0.222 г/л, MoO₃ – 176.4 мг/10 л, NH₄VO₃ – 229.6 мг/10 л.

Для проведения экспериментов с добавлением солей тяжелых металлов и РОВ водоросли пересаживали на среду Тамия в разведении 1/40, из которой были удалены фосфаты и Na₂ЭДТА. Такая среда необходима, так как при увеличении содержания в воде кальция, магния и фосфатов токсичность солей тяжелых металлов для большинства видов водорослей уменьшается. Na₂ЭДТА способна сорбировать соли тяжелых металлов [2, 36]. Токсичность также зависит от кислотно-щелочных условий. Для поддержания постоянных значений pH в среду был добавлен буферный раствор HEPES. Конечная концентрация HEPES в среде 10⁻³ М. pH среды составлял 7.5. Водоросли выращивали в конических колбах объемом 50 мл при непрерывном облучении светодиодными лампами (LED) интенсивностью 20 мкМ квантов/(м² с) при температуре 22°C в накопительной культуре. Для определения относительного содержания хлорофилла а измеряли спектры его поглощения в суспензии водорослей в диапазоне от 350 до 850 нм на однолучевом спектрофотометре с интегрирующей сферой на базе спектрометра USB2000 (Ocean Optics, USA). Спектр поглощения суспензии водорослей вычисляли из двух спектров ослабления света, полученных при установке кюветы с образцом на разных расстояниях от интегрирующей сферы, что позволяло определить и рассеяние света на образце [27]. Относительное содержание хлорофилла определяли из вычисленных спектров как значение оптической плотности на длине волны 678 нм (максимум поглощения хлорофилла). Известно, что существует прямая корреляция между численностью в культуре водорослей и содержанием хлорофилла а. Для выяснения зависимости между относительным содержанием хлорофилла а и численностью водорослей в пробе была проведена калибровка. Для этого численность определяли методом прямого счета клеток в камере Горяева. Начальная

Таблица 1. Процентное содержание фракций в РОВ и карбоксильных групп в них (\pm ошибка среднего)

Фракция	$[-\text{COOH}]$, ммоль/г РОВ	% фракций
РОВ _{НФ}	2.7 ± 0.1	100
РОВ _{>30 кДа}	1.9 ± 0.2	77.8
РОВ _{10–30 кДа}	3.4 ± 0.2	9.7
РОВ _{3–10 кДа}	3.3 ± 0.1	1.5
РОВ _{1–3 кДа}	3.7 ± 0.3	1.0
РОВ _{<1 кДа}	3.3 ± 0.2	10.0

концентрация водорослей в экспериментах составляла 0.075–0.11 единиц оптической плотности на длине волны 678 нм, что соответствовало численности 185–230 тыс. клеток/мл.

Постановка экспериментов. В исследованиях влияния РОВ_{НФ} на рост водорослей добавляли водные растворы РОВ, конечные концентрации были 0.001, 0.01, 0.1, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 1.25, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мг/л. В контрольный вариант добавляли эквивалентное количество дистиллированной воды.

В исследованиях влияния Cd^{2+} на рост водорослей в опытные образцы добавляли водные растворы CdCl_2 , в которых конечная концентрация Cd^{2+} была 5.62, 11.24, 22.5, 56.2, и 112.4 мкг/л. В контрольный вариант добавляли эквивалентное количество дистиллированной воды.

В исследованиях влияния фракций РОВ на рост водорослей добавляли водные растворы РОВ, их конечные концентрации были 0.001, 0.01, 0.1 и 1 мг/л. В контрольный вариант добавляли эквивалентное количество дистиллированной воды.

В исследованиях с фракциями РОВ в присутствии Cd^{2+} на рост водорослей исследовали две концентрации металла 56.2 и 112.4 мкг/л и одну концентрацию органического вещества – 0.1 мг С/л. В контрольный вариант добавляли эквивалентное количество РОВ.

В экспериментах была трехкратная повторность для опытных вариантов и 12-кратная для контрольного варианта.

В исследованиях влияния связанных комплексов РОВ- Cd^{2+} на рост водорослей использовали растворы комплекса РОВ- Cd в соотношении 1 мг Cd^{2+} к 20 мг $\text{C}_{(\text{РОВ})}$. Мы исходили из того, что максимальная емкость связывания Cd^{2+} (поведение этого катиона в растворах гуминовых веществ сходно с поведением Cu^{2+}) фульвокислотами, выделенными из поверхностных вод, составляет в зависимости от условий эксперимента 1/5 – 1/20 мгCd(II)/мгРОВ [26].

Концентрации комплексов составляли 5.62, 11.24, 22.5, 56.2 и 112.4 мкг/л в пересчете по кадмию. В контрольный вариант добавляли эквивалентное количество кадмия или РОВ. В эксперименте была трехкратная повторность.

Расчет максимальной удельной скорости роста. Измерения спектров поглощения хлорофилла проводили сразу после добавления токсикантов и гуминовой кислоты, через 24, 48 и 72 ч после начала инкубации. Максимальную удельную скорость роста водорослей определяли путем логарифмирования значений численности в экспоненциальную фазу роста. Значения скорости роста культуры соответствовали угловому коэффициенту линейного уравнения вида $y = kx + b$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Доля фракций в РОВ и содержание карбоксильных групп в них. РОВ состоит преимущественно из фракции РОВ_{>30 кДа} (около 78%), которая содержала меньшее количество карбоксильных групп, чем остальные фракции (табл. 1). Достоверной разницы между содержанием карбоксильных групп в остальных фракциях не выявлено.

Влияние РОВ на рост водорослей. РОВ_{НФ} достоверно увеличивал скорость роста водорослей при концентрациях 0.25 и 1 мг/л на 9 и 19% соответственно. При концентрациях >30 мг/л происходило уменьшение скорости роста водорослей на 13–16% (рис. 1). В остальных вариантах достоверной разницы с контролем обнаружено не было. Слабовыраженная тенденция уменьшения скорости роста водорослей наблюдалась при воздействии сверхнизких доз РОВ (0.001 и 0.01 мг С/л).

Влияние фракций РОВ на рост водорослей. РОВ_{>30 кДа} подавляла рост водорослей в низких концентрациях (0.01 и 0.1 мг/л) и стимулировала при концентрации 1 мг/л. РОВ_{10–30 кДа} стимулировала рост водорослей при концентрации 1 мг/л. РОВ_{3–10 кДа} увеличивала рост водорослей при концентрации 0.001 и 0.01 мг/л. РОВ_{1–3 кДа} не влияла на рост водорослей во всех концентрациях, а РОВ_{<1 кДа} стимулировала рост водорослей во всех концентрациях (рис. 2). Разнонаправленное влияние на рост было просуммировано с учетом количества фракций в РОВ (табл. 1) и полученная теоретическая кривая доза-эффект хорошо совпала с практической кривой РОВ_{НФ}. Таким образом, биологическая активность РОВ_{НФ} может быть представлена как сумма биологических откликов индивидуальных фракций РОВ.

Влияние Cd на рост водорослей. Cd в концентрациях 5.6, 11.2 и 22.5 мкг/л стимулировал скорость роста водорослей на 9, 17 и 24% соответственно и подавлял рост при концентрации 56 и 112.4 мкг/л на 11 и 65% соответственно (рис. 3).

Влияния фракций РОВ на рост водорослей в присутствии Cd. Кадмий во всех вариантах эксперимента подавлял рост водорослей. Наличие в системе РОВ_{НФ}, РОВ_{>30 кДа}, РОВ_{1–3 кДа} и РОВ_{<1 кДа} достоверно увеличивало скорость роста *S. obliquus*.

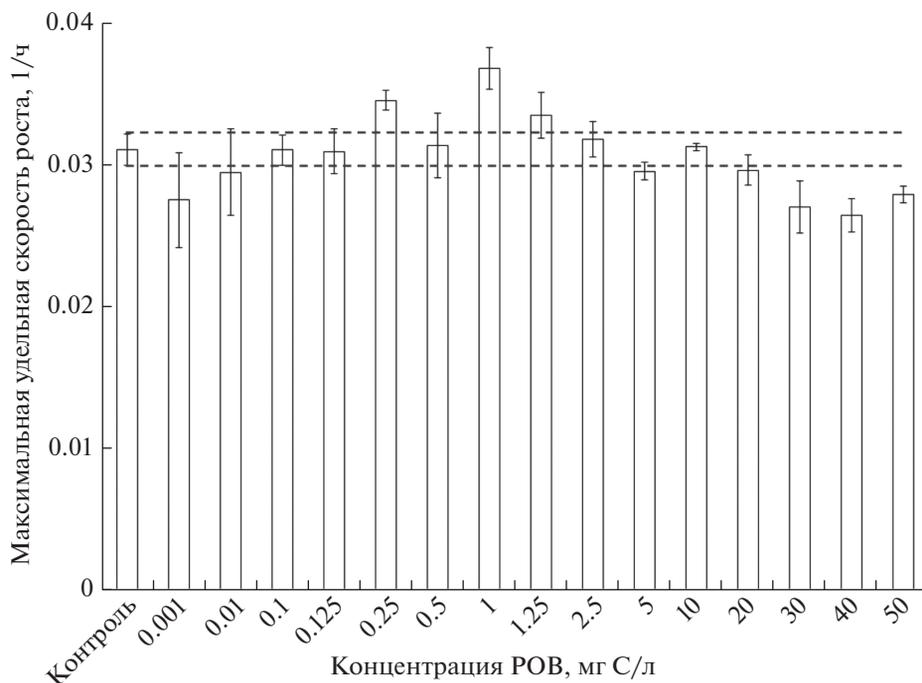


Рис. 1. Влияние РОВ_{НФ} на максимальную удельную скорость роста *Scenedesmus obliquus*.

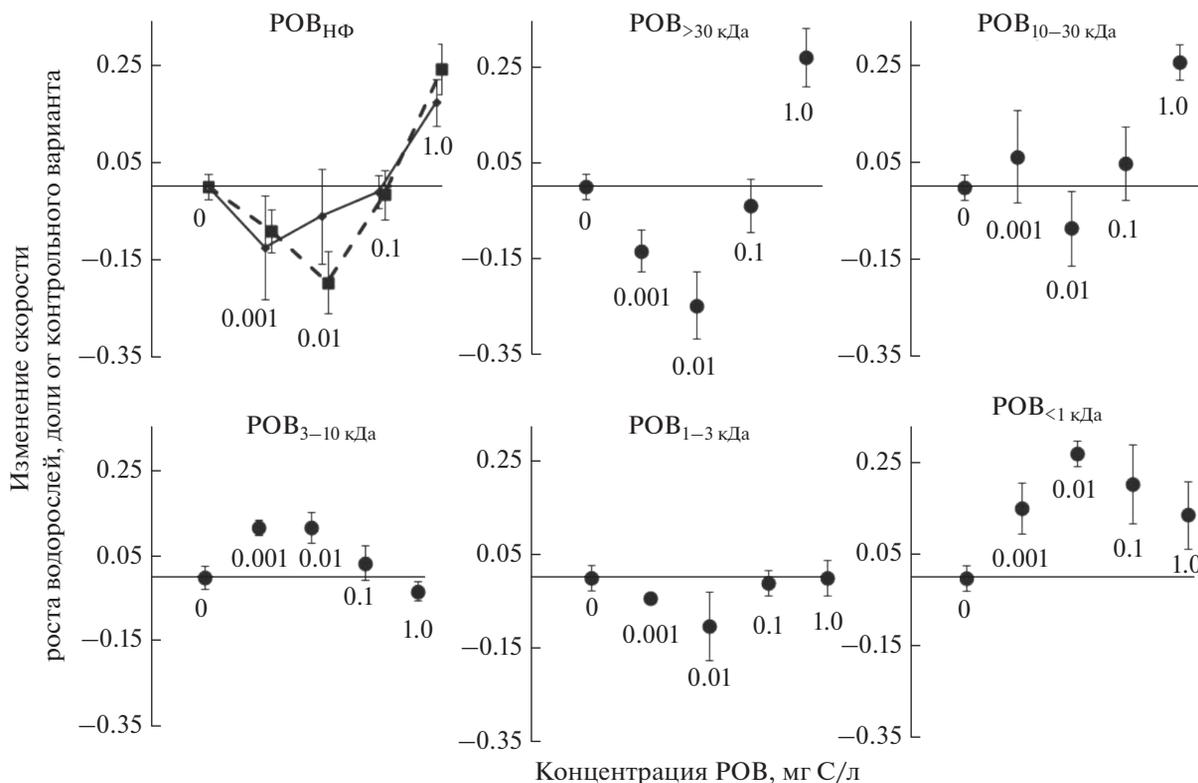


Рис. 2. Влияние РОВ_{НФ} и фракций на изменение максимальной удельной скорости роста *Scenedesmus obliquus*. РОВ_{НФ} (сплошная линия) – фактические данные, РОВ_{НФ} (пунктирная линия) – теоретическая кривая на основе суммирования эффектов с учетом количества фракций в РОВ.

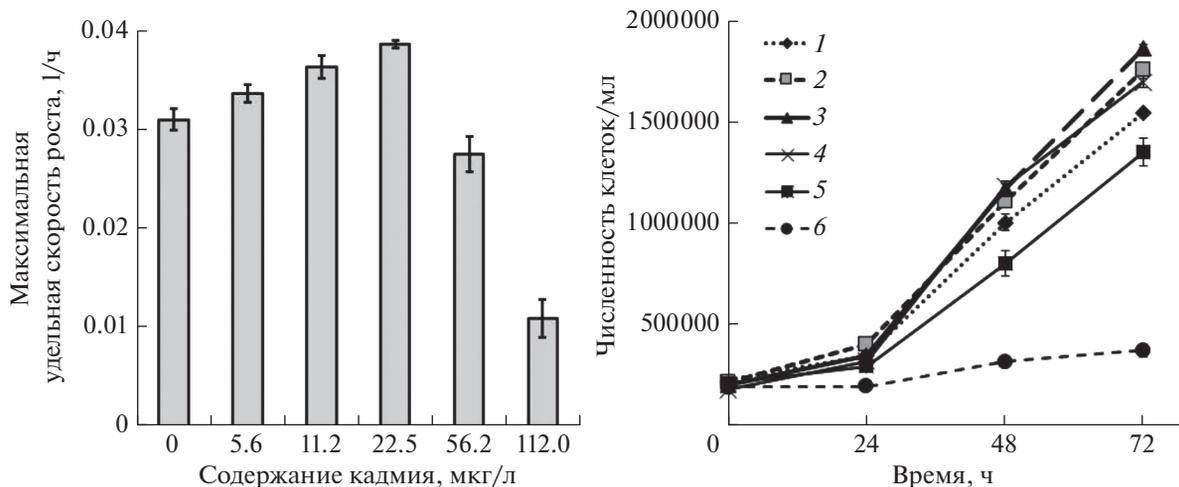


Рис. 3. Влияние CdCl_2 на скорость роста *Scenedesmus obliquus*. Концентрация Cd, мкг/л: 1 – контроль, 2 – 5.62, 3 – 11.24, 4 – 22.5, 5 – 56.2, 6 – 112.4.

В присутствии $\text{POB}_{10-30 \text{ кДа}}$, $\text{POB}_{3-10 \text{ кДа}}$ и 112 мкг/л Cd^{2+} рост водорослей полностью отсутствовал (рис. 4).

Влияние комплексов $\text{POB}_{\text{НФ}}\text{-Cd}$ на рост *Scenedesmus obliquus* при разном разбавлении. Комплексы $\text{POB}\text{-Cd}$ оказывали меньшее воздействие на рост водорослей, чем свободный Cd (рис. 5). Снижение токсичности Cd было не связано с биологической активностью $\text{POB}_{\text{НФ}}$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в наших экспериментах кривые доза-эффект отличались от классических колоколообразных графиков, характерных для эссенциальных элементов: небольшой, плохо выраженный эффект ингибирования роста клеток водорослей в области сверхнизких концентраций $\text{POB}_{\text{НФ}}$ сменялся слабым стимулированием роста и последующим ингибированием размножения клеток при концентрации $\text{POB}_{\text{НФ}}$ больше 2.5 мг/л. Ранее в ряде работ отмечено негативное влияние POB в концентрациях <0.1 мг/л [43–45]. Негативное влияние высокой концентрации POB связывали с повреждением клеточной мембраны и усилением окислительного стресса у микроводорослей [56]. Однако присутствие в среде POB в концентрации до 2 мг/л стимулировало синтез хлорофилла и биомолекул [56], а также улучшало питание водорослей, облегчая за счет хелатирования микроэлементов их последующий транспорт в клетки [41]. В наших экспериментах из состава питательной среды был удален хелатирующий агент – ЭДТА, и функцию переносчика ионов Fe^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} могли играть низкомолекулярные компоненты исходного $\text{POB}_{\text{НФ}}$. Вероятно, этим можно объяснить появление слабовыражен-

ного оптимума на кривой доза-эффект при содержании $\text{POB}_{\text{НФ}}$ около 1 мг С/л. При более высоких концентрациях $\text{POB}_{\text{НФ}}$ может начинаться повреждение клеточных мембран и действие двух различных механизмов биологического влияния POB на клетку вызывает разнонаправленные отклики [56], поэтому, по-видимому, и наблюдаются неклассические кривые доза-эффект. Влияние разных по молекулярной массе фракций POB на рост водорослей было ранее исследовано на таких тест-объектах, как динофлагелляты [9, 15, 42], зеленые [50] и диатомовые [9] водоросли, на представителях *Scenedesmus* sp. такая работа проведена впервые. В одних публикациях отмечалось различное воздействие фракций на рост водорослей: негативное влияние фракций 1–10 кДа [9] и фракции <1 кДа по сравнению с высокомолекулярными фракциями [50], в других, напротив, не обнаружено различий в действии между гуминовыми и фульвокислотами [15].

Анализ представленных на рис. 2 данных позволяет выявить одну из причин, вызывающих эти противоречия, – величина и знак эффекта зависят от использованной в экспериментах концентрации POB . Например, при концентрации 0.1 мг С/л влияние POB на рост водоросли практически отсутствовало (исключение – фракция $\text{POB}_{<1 \text{ кДа}}$). В то же время эффекты при содержании POB в среде 0.01 мг С/л в большинстве случаев максимальны и имеют различный знак: отрицательный для $\text{POB}_{\text{НФ}}$, $\text{POB}_{>30 \text{ кДа}}$, $\text{POB}_{10-30 \text{ кДа}}$ и $\text{POB}_{1-3 \text{ кДа}}$ и положительный для $\text{POB}_{3-10 \text{ кДа}}$ и $\text{POB}_{<1 \text{ кДа}}$. Максимальная амплитуда эффектов отмечается для фракций $\text{POB}_{>30 \text{ кДа}}$ и $\text{POB}_{<1 \text{ кДа}}$.

Хорошее совпадение экспериментальной и расчетной кривых доза-эффект для фракции $\text{POB}_{\text{НФ}}$ обусловлены в первую очередь тем, что на

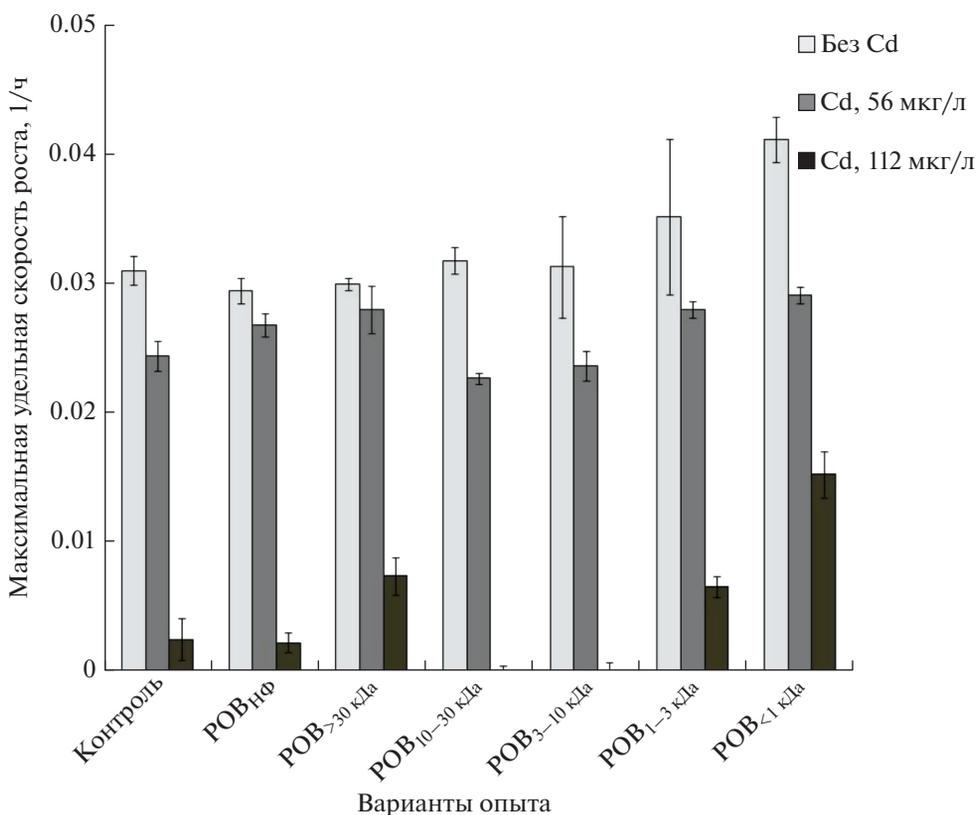


Рис. 4. Влияние CdCl_2 на скорость роста *Scenedesmus obliquus* в присутствии 0.1 мг С/л РОВ и его фракций.

80% она состоит из фракции $\text{POB}_{>30 \text{ кДа}}$, но, вероятно, высокая степень аддитивности исключает наличие синергетических эффектов. Высокая биологическая активность $\text{POB}_{<1 \text{ кДа}}$ может быть также объяснена возможностью низкомолекулярных органических веществ легче проникать в клетку, участвуя в ее питании [4, 5, 7, 41].

Известно, что Cd подавляет рост водорослей, разрушая клетки и негативно влияя на метаболизм, однако сведений положительного влияния на рост, который мы наблюдали в эксперименте (рис. 3), крайне мало. Так, в концентрациях 46–123 мкг/л Cd стимулировал рост *Scenedesmus protuberans* [21], при концентрации 21 мкг/л возрастал рост *Scenedesmus accuminatus* var. *biseratus* [52], а концентрация 200 мкг/л не влияла на рост *Schroederia setigera* [28]. Механизмы процесса остаются малоизученными. Отмечалось, что среди родов *Ankistrodesmus*, *Chlorella* и *Scenedesmus* представители рода *Scenedesmus* являлись наиболее устойчивыми к загрязнению воды Cd [12]. Можно предположить, что при низких концентрациях микроэлементов в растворе (1/40 среды Тамия) ионы Cd^{2+} , занимая отрицательно заряженные центры, ассоциированные с клеточной стенкой водоросли, могли хотя бы частично облегчать поступление Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} в клетку. В то же

время низкая концентрация конкурирующих с Cd^{2+} ионов эссенциальных микроэлементов ограничивает верхний предел концентраций, при которых наблюдается стимулирующий эффект Cd: 22.5 мкг/л в наших экспериментах и 123–200 мкг/л зарегистрированная в работах, цитированных выше, в которых использовались стандартные питательные среды.

Имеется множество работ, посвященных изучению влияния РОВ на уменьшение токсичности и биодоступности Cd микроводорослям [20, 51]. Часть авторов описывала явление образованием комплексов Cd-РОВ в растворе и уменьшением доступности свободных ионов к клетке [20, 35], другие объясняли явление адсорбцией РОВ на поверхности клеток [30], что уменьшало количество адсорбционных центров для свободного металла. Некоторые авторы при работе со схожим по поведению ионом Cu^{2+} объясняли снижение токсичности металла защитой РОВ ферментативного аппарата водорослей, что приводило к уменьшению секреции биопленок по сравнению с вариантом Cu^{2+} без РОВ [39]. Имеются данные, что переход на миксотрофию вызывал большую резистентность к Cd у водорослей, чем чисто автотрофное питание [24]. Миксотрофия известна и для *Scenedesmus obliquus* [54].

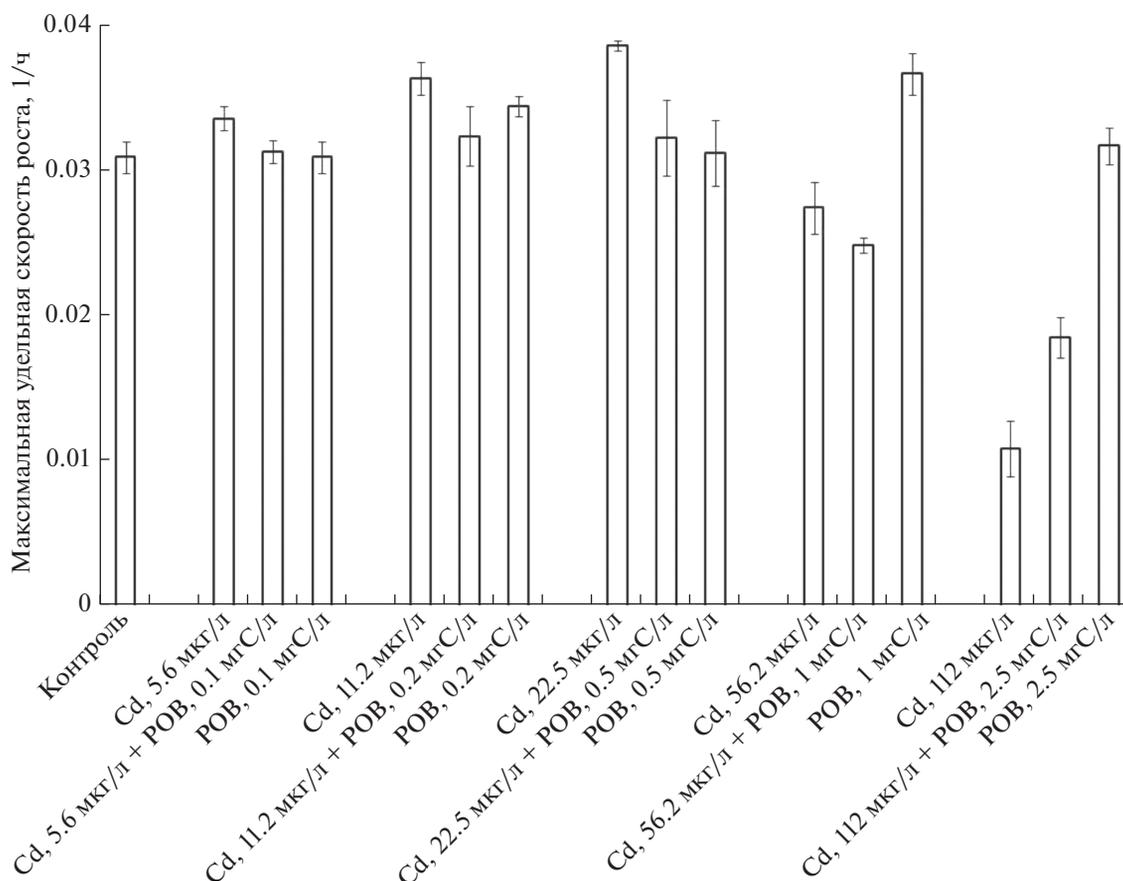


Рис. 5. Максимальная удельная скорость роста *Scenedesmus obliquus* в присутствии различных концентраций $Pb_{HФ}$ и Cd.

Для оценки возможности образования в достаточном количестве комплексов Cd^{2+} с POB с помощью программы VisualMinteq ver. 3.1 и модели NICA-Donnan, описывающей взаимодействие ионов металлов с POB , были выполнены расчеты для концентрации фракций POB в среде 0.1 и 2.5 мг/л и соответствующего количества карбоксильных групп. Полученные результаты показывают, что в использованной культуральной среде доля комплексов Cd^{2+} с POB при концентрации последних 0.1 мг С/л равнялась 0.3%, а при 2.5 мг С/л – 10%. Все органическое вещество в растворе было связано в комплексы с катионами питательной среды: абсолютно доминировали комплексы с Mg^{2+} , комплексы с Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} существовали в минорных количествах. Таким образом, основным механизмом уменьшения токсичности Cd в присутствии $POB_{>30 кДа}$ не может быть объяснено связыванием ионов Cd^{2+} в растворе, а компенсация негативного влияния Cd^{2+} на клетки водоросли за счет положительной биологической активности POB возможно только для фракции $POB < 1 кДа$.

Можно предположить, что основным механизмом уменьшения токсичности Cd^{2+} является огра-

ничение скорости переноса катиона через клеточную стенку к плазматической мембране из-за тех затруднений, которые возникают при связывании POB на поверхности клеток. Локализация гуминовых веществ на клетках может рассматриваться как один из механизмов проявления защитного действия этих полимеров на живые организмы [1]. Показано, что POB активно адсорбируется на микроводорослях [6], в количестве, близком для клеток бактерий [3]. Прокариоты связывают преимущественно высокомолекулярные фракции POB [25, 49] и, вероятно, это может быть справедливо и для водорослей.

Концентрация эссенциальных микроэлементов в очень разбавленных средах является величиной, по порядку близкой к концентрации исследуемого токсичного иона металла и концентрации отрицательно заряженных центров связывания ионов как в молекулах POB (COOH-группы), так и в клеточных стенках водоросли (те же COOH-группы). Поэтому наблюдаемые изменения в скоростях роста водоросли следует приписывать не только присутствию ионов Cd^{2+} , но и возможному дефициту эссенциальных микроэлементов.

Эффект смягчения негативного действия Cd^{2+} , вызванный присутствием в культуральной среде фракций $POB_{>30 \text{ кДа}}$ и $POB_{<1 \text{ кДа}}$ следует, вероятно, объяснять разными причинами. Сорбция высокомолекулярных фракций POB клеточными стенками водоросли тормозит перенос в клетку и ионов Cd^{2+} , и ионов эссенциальных элементов. Напротив, низкомолекулярные компоненты POB , образуя комплексы с ионами микроэлементов, ускоряют их транспорт через клеточную стенку, улучшая снабжение клетки необходимыми элементами, смягчая таким образом негативный эффект присутствия в среде Cd^{2+} .

Хорошо выраженная аддитивность действия различных фракций POB , полученная в описанных выше экспериментах, нарушалась с введением в раствор ионов Cd^{2+} . Обращает внимание ярко выраженный отрицательный эффект присутствия в среде фракций $POB_{10-30 \text{ кДа}}$ и $POB_{3-10 \text{ кДа}}$ (рис. 4), в то время как на кривых доза-эффект какие-либо значимые эффекты для этих фракций не наблюдались (рис. 2). Возможно, причиной отклонения от простых закономерностей являлось значительное различие в константах устойчивости комплексов различных фракций POB с ионами металлов. Зависимость констант устойчивости POB с кадмием от молекулярной массы фракций, по-видимому, не линейна, например для Co [53] получен следующий ряд: $k_{POB \ 5-10 \text{ кДа}} \gg k_{POB \ < 5 \text{ кДа}} > k_{POB \ 30-100 \text{ кДа}} > k_{POB \ 10-30 \text{ кДа}}$ и определено, что низкомолекулярные фракции $<10 \text{ кДа}$ увеличивали выживаемость дафний в присутствии кобальта, а высокомолекулярные (30–100 и $>100 \text{ кДа}$), напротив, подавляли их жизнедеятельность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование по влиянию Cd на рост водорослей в присутствии фракций POB разных молекулярных масс является первым исследованием на водорослях. Полученные данные свидетельствуют о том, что фракции POB могут как усиливать, так и уменьшать токсичность металла. Сложность изучения данного феномена заключается в разнообразии эффектов для POB и тяжелых металлов: Cd в микроконцентрациях может оказывать положительное влияние на рост водорослей, в то время как POB уже в концентрации 1 мкг/л – подавляет рост. Таким образом, исследования только чистых веществ и использование исключительно критерия скорости роста при оценке воздействия токсикантов на организмы, являются некорректным подходом, хотя они лежат в основе многих экотоксикологических тестов (например, OECD 201, ГОСТ 32293-2013). По-видимому, не совсем точно говорить о POB (или гуминовых веществах), как веществах, смягчающих стресс при рассмотрении воздействия на индивидуаль-

ную особь, и следует признать, что, находясь в естественных природных условиях, водоросли подвержены большему стрессу, нежели лабораторные культуры, в том числе под действием POB . На популяционном и экосистемном уровнях POB безусловно являются веществами, ослабляющими негативные эффекты, и при взаимодействии с металлами основным механизмом смягчения воздействия является связывание POB и их фракциями токсикантов в неактивные комплексы. На наш взгляд, перспективными являются работы по изучению адсорбционных явлений POB и прочих токсикантов на поверхности организмов. Адсорбция веществ на клетках микроорганизмов и ее изменение под действием природных факторов может являться важным фактором устойчивости природных экосистем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа по фракционированию POB выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 075-15-2021-1396.

Работа по химическому анализу POB выполнена в рамках темы государственного задания “Почвенные микробиомы: геномное разнообразие, функциональная активность, география и биотехнологический потенциал”, № 121040800174-6

Работа с микроводорослями осуществлена при поддержке РНФ проект № 21-77-10028.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демин В.В., Терентьев В.А., Завгородняя Ю.А. Вероятный механизм действия гуминовых веществ на живые клетки // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. С. 37–40.
2. Мур Д., Раммамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 288 с.
3. Тихонов В.В., Орлов Д.С., Лисовицкая О.В., Завгородняя Ю.А., Бызов Б.А., Демин В.В. Сорбция гуминовых кислот бактериями // Микробиология. 2013. № 82(6). С. 691–697.
4. Antia N., Harrison P., Oliveira L. Phycological reviews: the role of dissolved organic nitrogen in phytoplankton nutrition, cell biology, and ecology // Phycologia. 1991. V. 30. P. 1–89. <https://doi.org/10.2216/i0031-8884-30-1-1.1>
5. Baltazar M., Correia S., Guinan K., Sujeeth N., Bragança R., Gonçalves B. Recent advances in the molecular effects of biostimulants in plants: An Overview // Biomolecules. 2021. V. 11. P. 1096. <https://doi.org/10.3390/biom11081096>

6. *Campbell P., Twiss M., Wilkinson K.* Accumulation of natural organic matter on the surfaces of living cells: implications for the interaction of toxic solutes with aquatic biota // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 2011. V. 54. P. 2543–2554.
<https://doi.org/10.1139/cjfas-54-11-2543>
7. *Canellas L., Olivares F., Aguiar N., Jones D., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A.* Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture // *Sci. Hortic.* 2015. V. 196. P. 15–27.
<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013>
8. *Fagerberg T., Carlsson P., Lundgren M.* A large molecular size fraction of riverine high molecular weight dissolved organic matter (HMW DOM) stimulates growth of the harmful dinoflagellate *Alexandrium minutum* // *Harmful Algae.* 2009. V. 8. P. 823–831.
<https://doi.org/10.1016/j.hal.2009.02.002>
9. *Fagerberg T., Jephson T., Carlsson P.* Molecular size of riverine dissolved organic matter influences coastal phytoplankton communities // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2010. V. 409. P. 17–25.
<https://doi.org/10.3354/meps08616>
10. *Giesy J., Briese L.* Metals associated with organic carbon extracted from Okefenokee swamp water // *Chem. Geol.* 1977. V. 20. P. 109–120.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(77\)90040-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(77)90040-7)
11. *Giesy J., Lerversee G., Williams D.* Effects of naturally occurring aquatic organic fractions on cadmium toxicity to *Simocephalus serrulatus* (Daphnidae) and *Gambusia affinis* (Poeciliidae) // *Water Res.* 1977. V. 1. P. 1013–1020.
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(77\)90160-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(77)90160-9)
12. *Granda D., Vallejo C., Botero L.* Cadmium (Cd) tolerance evaluation of three strains of microalgae of the genus *Ankistrodesmus*, *Chlorella* and *Scenedesmus* // *Revista Facultad De Ingeniería Universidad De Antioquia.* 2019. V. 92. P. 60–69.
<https://doi.org/10.17533/udea.redin.20190523>
13. *Gustafsson J.* Visual MINTEQ Ver. 3.1. [Электронный ресурс] <http://vminteq.lwr.kth.se>. 2013
14. *Hamed S., Zinta G., Klöck G., Asard H., Selim S., Abdelgawad H.* Zinc-induced differential oxidative stress and antioxidant responses in *Chlorella sorokiniana* and *Scenedesmus acuminatus* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2017. V. 140. P. 256–263.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.055>
15. *Heil C.* Influence of humic, fulvic and hydrophilic acids on the growth, photosynthesis and respiration of the dinoflagellate *Prorocentrum minimum* (Pavillard) Schiller // *Harmful Algae.* 2005. V. 4(3). P. 603–618
<https://doi.org/10.1016/j.hal.2004.08.010>
16. *Klein O., Kulikova N., Konstantinov A., Zykova M., Perminova I.* A systematic study of the antioxidant capacity of humic substances against peroxy radicals: relation to structure // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 3262.
<https://doi.org/10.3390/polym13193262>
17. *Knauer K., Buffle L.* Adsorption of fulvic acid on algal surfaces and its effect on carbon uptake // *J. Phycology.* 2001. V. 37. P. 47–51.
<https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2001.037001047.x>
18. *Koukal B., Guéguen C., Pardos M., Dominik J.* Influence of humic substances on the toxic effects of cadmium and zinc to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* // *Chemosphere.* 2003. V. 53(8). P. 953–961.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00720-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00720-3)
19. *Kováčik J., Klejduš B., Babula P., Hedbavny J.* Age affects not only metabolome but also metal toxicity in *Scenedesmus quadricauda* cultures // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 306. P. 58–66.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.056>
20. *Lamelas C., Slaveykova V.* Comparison of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) biouptake by green algae in the presence of humic acid // *Environ Sci Technol.* 2007. V. 41. P. 4172–4178.
<https://doi.org/10.1021/es063102j>
21. *Le V., Vo M., Le N., Nguyen N., Hoang N., Vo T., Dao T.* Development of freshwater microalgae under exposure to atrazine and cadmium // *J. Science Technology Development.* 2019. V. 3(4). P. 299–306.
<https://doi.org/10.32508/stdjns.v3i4.609>
22. *Lewis L., Flechtner V.* Cryptic species of *Scenedesmus* (Chlorophyta) from desert soil communities of Western North America // *J. Phycology.* V. 40(6). P. 1127–1137.
<https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2004.03235.x>
23. *Malcolm R., MacCarthy P.* Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil researches // *Environ. Sci. Technol.* 1986. V. 20. P. 904–911.
<https://doi.org/10.1021/es00151a009>
24. *Marchello A., Oliveira N., Lombardi A., Polpo A.* An investigation onto Cd toxicity to freshwater microalga *Chlorella sorokiniana* in mixotrophy and photoautotrophy: A Bayesian approach // *Chemosphere.* 2018. V. 211. P. 794–803.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.019>
25. *Maurice P., Manecki M., Fein J., Schaefer J.* Fractionation of an aquatic fulvic acid upon adsorption to the bacterium *Bacillus subtilis* // *Geomicrobiol. J.* 2004. V. 21. P. 69–78.
<https://doi.org/10.1080/01490450490266235>
26. *McKnight D., Wershaw R.* Complexation of copper by fulvic acid from the Suwannee River – Effect of counter-ion concentration // *Humic substances in the Suwannee River: Interaction, properties, and proposed structures.* U.S. Geological Survey Water-Supply Paper. 1994. P. 33–44.
27. *Merzlyak M., Naqvi K.* On recording the true absorption and scattering spectrum of a turbid sample: application to cell suspensions of the cyanobacterium *Anabaena variabilis* // *J. Photochem. Photobiol.* 2000. V. 58. P. 123–129.
[https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(00\)00114-7](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(00)00114-7)
28. *Nguyen V., Vo T., Tran Q., Vo T., Bui T., Trinh B., Dao T.* Growth and metal removal efficiency of the green algae *Schroederia setigera* and *Selenastrum bibraianum* exposed to nickel, zinc and cadmium // *Vietnam J. Science and Technology.* 2020. V. 58(5A). P. 22–31.
<https://doi.org/10.15625/2525-2518/58/5A/15183>
29. *Oliver B., Thurman E., Malcolm R.* The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters // *Geochimica Cosmochimica Acta.* 1983. V. 47. P. 2031–2035.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90218-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90218-1)
30. *Pempkowiak J., Kosakowska A.* Accumulation of cadmium by green algae *Chlorella vulgaris* in the presence of

- marine humic substances // Environ. Int. 1998. V. 24. P. 583–588.
[https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(98\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(98)00044-0)
31. Piotrowska-Niczyporuk A., Bajguz A., Talarek M., Bralska M., Zambrzycka E. The effect of lead on the growth, content of primary metabolites, and antioxidant response of green alga *Acutodesmus obliquus* (Chlorophyceae) // Environmental Science and Pollution Research. 2015. V. 22(23). P. 19112–19123.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5118-y>
32. Pokora W., Bascik-Remisiewicz A., Tukaj S., Kalinowska K., Pawlik-Skowronska B., Dziadziszko M., Tukaj Z. Adaptation strategies of two closely related *Desmodesmus armatus* (green alga) strains contained different amounts of cadmium: a study with light-induced synchronized cultures of algae // J. Plant Physiol. 2014. V. 171(2). P. 69–77.
<https://doi.org/10.1016/j.jplph.2013.10.006>
33. Pouneva I. Effect of humic substances on the growth of microalgal cultures // Russian J. Plant Physiology. 2005. V. 52. P. 410–413.
<https://doi.org/10.1007/s11183-005-0060-3>
34. Sarwa P., Verma S. Identification and characterization of green microalgae, *Scenedesmus* sp. MCC26 and *Acutodesmus obliquus* MCC33 isolated from industrial polluted site using morphological and molecular markers // Int. J. Appl. Sci. Biotechnol. 2017. V. 5(4). P. 415–422.
<https://doi.org/10.3126/ijasbt.v5i4.18083>
35. Sedlacek J., Kallqvist T., Gjessing E. Effect of an aquatic humus on uptake and toxicity of cadmium to *Selenastrum capricornutum* Printz // Aquatic and Terrestrial Humic Materials. Ann. Arbor. Science Publishers MI. 1983. P. 495–516.
36. Serra A., Guasch H., Admiraal W., Van der Geest H., Van Beusekom S. Influence of phosphorus on copper sensitivity of fluvial periphyton: the role of chemical, physiological and community-related factors // Ecotoxicology. 2010. V. 19. P. 770–780.
<https://doi.org/10.1007/s10646-009-0454-7>
37. Shin H., Monsallier J., Choppin G. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid // Talanta. 1999. V. 50. P. 641–647.
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00161-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00161-7)
38. Shi W., Jin Z., Hu S., Fang X., Li F. Dissolved organic matter affects the bioaccumulation of copper and lead in *Chlorella pyrenoidosa*: a case of long-term exposure // Chemosphere. 2017. V. 174. P. 447–455.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.119>
39. Shi Z., Xu H., Wang Z., Du H., Fu X. Effects of co-exposure to copper and humic acids on microalga *Chlorella vulgaris*: growth inhibition, oxidative stress, and extracellular secretion // Environ. Pollut. Bioavailability. 2021. V. 33(1). P. 415–424.
<https://doi.org/10.1080/26395940.2021.1995504>
40. Shtina E. The principal directions of experimental investigations in soil algology with emphasis on the USSR // Geoderma. 1974. V. 12. P. 151–156.
[https://doi.org/10.1016/0016-7061\(74\)90047-0](https://doi.org/10.1016/0016-7061(74)90047-0)
41. Steinberg C., Meinelt T., Timofeyev M., Bittner M., Menzel R. Humic substances (review series). part 2: interactions with organisms // Environ. Sci. Pollut. Resour. 2008. V. 15. P. 128–135.
<https://doi.org/10.1065/espr2007.07.434>
42. Stolte W., Panosso R., Gisselson L., Granéli E. Utilization efficiency of nitrogen associated with riverine dissolved organic carbon (>1 kDa) by two toxin-producing phytoplankton species // Aquat. Microb. Ecol. 2002. V. 29. P. 97–105.
<https://doi.org/10.3354/ame029097>
43. Sun B., Tanji Y., Unno H. Influences of iron and humic acid on the growth of the cyanobacterium *Anabaena circinalis* // Biochemical Engineering Journal. 2005. V. 24. P. 195–201.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.02.014>
44. Sun B., Tanji Y., Unno H. Extinction of cells of cyanobacterium *Anabaena circinalis* in the presence of humic acid under light // Applied Microbiology and Biotechnology. 2006. V. 72(4). P. 823–828.
<https://doi.org/10.1007/s00253-006-0327-4>
45. Suzuki D., Shoji R. Toxicological effects of chlorophenols to green algae observed at various pH and concentration of humic acid // J. Hazard. Mater. 2020. V. 400(5). P. 123079.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123079>
46. Terlova E., Lewis L. A new species of *Tetradesmus* (Chlorophyceae, Chlorophyta) isolated from desert soil crust habitats in southwestern North America // Plant and Fungal Systematics. 2019. V. 64(1). P. 25–32.
<https://doi.org/10.2478/pfs-2019-0004>
47. Tessier A., Turner D. (Eds.) Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. Wiley and Sons Ltd., Chichester, England. 1995. V. 3. P. 696.
48. Thurman E. Organic geochemistry of natural waters. Springer, Netherlands. 1985. 497 p.
49. Tikhonov V., Drozdova O., Cheptsov V., Demin V. Sorption of dissolved organic matter by freshwater bacterioplankton // E3S Web of Conferences. 2021. V. 265(04003). P. 7.
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126504003>
50. Tulonen T., Salonen K., Arvola L. Effects of different molecular weight fractions of dissolved organic matter on the growth of bacteria, algae and protozoa from a highly humic lake // Hydrobiologia. 1992. V. 229. P. 239–252.
<https://doi.org/10.1007/BF00007003>
51. Vigenault B., Campbell P. Uptake of cadmium by freshwater green algae: Effects of pH and aquatic humic substances // J. Phycol. 2005. V. 41. P. 55–61.
<https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2005.04068.x>
52. Vo M., Nguyen V., Vo T., Bui T., Dao T. Responses of green algae and diatom upon exposure to chromium and cadmium // Vietnam J. Sci. Technol. Eng. 2020. V. 62(1). P. 69–73.
[https://doi.org/10.31276/VJSTE.62\(1\).69-73](https://doi.org/10.31276/VJSTE.62(1).69-73)
53. Watanabe C., Monteiro A., Gontijo E., Lira V., Bueno C., Kumar N., Fracácio R., Rosa A. Toxicity assessment of arsenic and cobalt in the presence of aquatic humic substances of different molecular sizes // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2017. V. 139. P. 1–8. ISSN 0147-6513.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.018>
54. Yang S., Liu G., Meng Y., Wang P., Zhou S., Shang H. Utilization of xylose as a carbon source for mixotrophic

- growth of *Scenedesmus obliquus* // Bioresour. Technol. 2014. V. 172. P. 180–185.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.122>
55. Ytreberg E., Karlsson J., Ndungu K., Hassellöv M., Breitharth E., Eklund B. Influence of salinity and organic matter on the toxicity of Cu to a brackish water and marine clone of the red macroalga *Ceramium tenuicorne* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2011. V. 74(4). P. 636–642.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.09.013>
56. Zheng X., Xu Z., Zhao D., Luo Y., Lai C., Huang B., Pan X. Double-dose responses of *Scenedesmus capricornus* microalgae exposed to humic acid // Science of The Total Environment. 2022. V. 806(1). P. 150547.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150547>

Effect Dissolved Organic Matter Fractions of Varying Molecular Weight and Cd²⁺ on *Scenedesmus Obliquus* Growth

V. V. Tikhonov¹, *, E. N. Voronova¹, M. M. Karpukhin¹, R. A. Aimaletdinov¹,
 V. V. Demin¹, and O. Yu. Drozdova¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: vvt1985@gmail.com

The effect of dissolved organic matter (DOM) fractions of various sizes and Cd²⁺ on the growth rate of *Scenedesmus obliquus* was studied. The studies were carried out both separately for DOM and Cd²⁺, and in their joint presence. DOM fractions (>30, 10–30, 3–10, 1–3 and <1 kDa) were obtained by ultrafiltration; algae growth was corresponded by the chlorophyll content, determined spectrophotometrically at 678 nm. It was found that cadmium at concentrations of 5.62–22.5 mg/L stimulated and at concentrations of 56.2 and 112.4 µg/L suppressed the growth of algae. DOM fractions had different effects on *S. obliquus*, both reduced and stimulated the growth of algae in the range of 0.001–1 mgC/L, and the effect on the growth rate was in the range of ±10–25%. The greatest positive response to the growth of microalgae was shown by the fraction <1 kDa, which is probably associated with the active participation of this fraction in its nutrition. In the presence of inhibitory concentrations of Cd²⁺, DOM fractions of 30, 1–3, and <1 kDa had a positive effect on the growth of *S. obliquus*. The probable mechanisms of such an effect of DOM were the binding of Cd²⁺ ions with it (mainly on the surface of algal cells), as well as the high biological activity of its low molecular weight fraction <1 kDa. For the first time, data were obtained on the effect of heavy metals on the growth of algae in the presence of fractions of DOM of different sizes. The data obtained expand our understanding of the mechanisms of regulation of the number and state of microalgae in ecosystems when exposed to heavy metals.

Keywords: fractions of dissolved organic matter, molecular weight, algae, heavy metals

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
С БИОТОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТЬЮ ПОЧВ**

УДК 631.417.7

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО
НЕКОТОРЫХ ПОЧВ В МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ**© 2022 г. О. С. Якименко^а*, А. Р. Зиганшина^а, А. А. Степанов^а, И. Г. Панова^б, А. А. Ярославов^б^аФакультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия^бХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: iakim@soil.msu.ru

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Изучено воздействие почвенных модификаторов нового поколения на основе полиэлектролитов (ПЭ) на качественный и количественный состав органического вещества двух почв: опесчаненного агрозема (Dystric Arenosol (Aric) с низким содержанием гумуса) и среднесуглинистой среднегумусированной серой почвы (Abruptic Luvisol (Siltic, Cutanic)). Полимерные рецептуры включали синтетический поликатион, поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (ПДАДМАХ), полианион гуминовой природы, “Лигногумат” (ЛГ), и катионный интерполиэлектролитный комплекс (ИПЭК) на их основе. В лабораторных экспериментах проанализирован состав почвенного органического вещества (ПОВ) после обработки ПЭ по сравнению с вмещающей почвой. На основе методов гелепроникающей хроматографии и обратно-фазовой гидрофобной хроматографии дана оценка влияния ПЭ на молекулярно-массовое распределение и амфифильные свойства ПОВ. Показано, что воздействие ПЭ зависит как от химической природы полимеров, так и от свойств почв. Обработка ЛГ способствует мобилизации подвижных фракций гумуса; ПДАДМАХ закрепляется в составе более прочносвязанных фракций. ИПЭК занимает промежуточную позицию, увеличивая выход подвижных фракций только в агроземе. Средневесовая молекулярная масса ПОВ незначительно уменьшается с внесением всех полимеров. Воздействие ИПЭК на амфифильность ПОВ зависит от свойств нативного гумуса почв: в серой почве увеличилась доля гидрофильных, а в агроземе – гидрофобных фракций. ПОВ почвы с низким содержанием гумуса и глинистой фракции более подвержено воздействию ПЭ. В более гумусированной, тяжелой почве полимеры эффективней связаны с почвенной органо-минеральной матрицей; их воздействие на ПОВ выражено слабо.

Ключевые слова: интерполиэлектролитный комплекс, поли(диаллилдиметиламмоний хлорид), лигногумат, молекулярно-массовое распределение, амфифильность органического вещества почв

DOI: 10.31857/S0032180X22070139

ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько десятилетий в разработке экологически безопасных агротехнологий особое внимание уделяется гидрофильным полимерным материалам [13, 23, 40]. Современные полимерные составы применяют главным образом в качестве влагоудерживающих агентов [16, 22, 41]; для повышения эффективности пестицидов и удобрений за счет формирования систем с контролируемым высвобождением веществ [42], для стабилизации почвенной структуры и рекультивации почв [7, 11, 27, 31, 33]. В частности, сетчатые макромолекулы при внесении в почву способны оптимизировать ее водный режим, предотвращать вынос питательных элементов; линейные полимеры способны улучшать структуру почвы, повышать стойкость почвы к водной и ветровой эрозии [19, 29, 37, 43, 45].

В последнее время помимо индивидуальных полимеров (например, полиакриламида, альгината, хитозана), в качестве почвенных кондиционеров предложено использовать интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), продукты взаимодействия двух противоположно заряженных ионногенных полимеров – полиэлектролитов (ПЭ) [11, 26, 27, 35]. Такие поликомплесы представляют собой особый класс ПЭ и являются блок-сополимерами, содержащими протяженные заряженные гидрофильные и незаряженные гидрофобные блоки [5, 50]. За счет присутствия на поверхности почвенных частиц сайтов с различной аффинностью, гидрофильные блоки поликомплесов связываются с противоположно заряженными областями на поверхности частиц почвы и склеивают их. Гидрофобные блоки вызывают тот

же эффект, но только в отношении гидрофобных участков [1, 8, 13].

Эффективность действия ИПЭК в качестве стабилизирующих агентов зависит как от свойств почв (минерального состава, качественного и количественного состава гумуса), так от состава полимерной рецептуры, в том числе соотношения катионных и анионных групп. Катионные полимеры электростатически адсорбируются на отрицательно заряженных сайтах почвенных частиц; анионные ПЭ связываются с катионными сайтами частиц через поливалентные ионы металлов либо адсорбируются на имеющихся в небольшом количестве катионных сайтах [13, 28, 32]. ПЭ с функциональными группами преимущественно взаимодействуют с глинистыми частицами, несущими большой заряд на поверхности [7, 30]. В результате происходит изменение поверхностных и коллоидных свойств почвенных частиц, формирование межчастичных полимерных мостиков, что приводит к закреплению структуры почвенных агрегатов.

При нанесении водного раствора (или дисперсии) ИПЭК на поверхность почвы после ее высыхания происходит формирование полимерно-почвенных композитов (ПК) на поверхности почвы, либо на поверхности почвенных агрегатов [14, 50]. ПК представляют собой своего рода защитные покрытия, которые затрудняют процессы эрозии и дефляции, при этом проницаемые для воздуха и влаги и не препятствующие росту растительности [4, 50].

В недавних работах было показано, что в качестве составляющих ИПЭК могут выступать не только синтетические, но и природные ПЭ, в том числе гуминовые вещества [14, 48]. Являясь природными полиамфолитами, содержащими широкий набор функциональных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и т. д.), среди которых преобладают карбоксильные, обеспечивающие отрицательный заряд макромолекул, гуминовые вещества подходят для получения поликомплексов [37, 39]. Такой подход отвечает принципам “зеленой химии” и природоподобных технологий, а также привлекателен с экономической точки зрения, поскольку гуминовые вещества разного происхождения, состава и цены широко представлены на рынке в качестве почвоулучшителей и стимуляторов роста растений [20, 34]. Хотя в деталях строения макромолекул промышленные гуматы отличаются от почвенных гуминовых веществ, но в целом за счет генетического сходства являются их аналогами.

Влияние ИПЭК с участием гуматов на водно-физические свойства почв и грунтов в настоящее время активно изучается [2, 14]. Протестированы различные ИПЭК-рецептуры (нейтральные, анионные и катионные с различной плотностью заряда) и показана их эффективность для закрепления

мономинерального кварцевого песка [38], повышения противоэрозийной стойкости чернозема [36], улучшения агрегатного состава конструкторов [21].

В то же время вопрос о действии ПЭ-рецептур на химические свойства почв остается мало освещенным. Ряд работ [8, 10, 24] демонстрирует, что модификация почвы полиэлектролитами может оказать влияние на ее поглощательную способность, смачиваемость, кислотно-основную буферность и, как следствие, на миграционную способность катионов и анионов, а также органических молекул в почвах. При этом влияние ПЭ на состав и свойства органического вещества почв (ПОВ) практически не изучено. Лишь в отдельных публикациях, например, [45], дана оценка динамики подвижных фракций ПОВ, темпов его минерализации под воздействием ПЭ. Можно предположить, что модификация органо-минеральных почвенных субстратов поликомплексами, в том числе на основе гуминовых веществ, существенным образом воздействует на подвижность компонентов ПОВ.

В связи с этим целью данной работы является оценка влияния катионного ИПЭК на основе полианиона гуминовой природы и синтетического поликатиона, поли(диаллилдиметаммоний хлорида) (ПДАДМАХ), на качественный и количественный состав органического вещества двух почв: опесчаненного агрозема с низким содержанием гумуса и среднесуглинистой среднегумусированной серой почвы. В серии лабораторных экспериментов выявлены особенности формирования почвенно-полимерных композитов, проанализирован состав органического вещества ПК и подстилающего слоя по сравнению с вмещающей почвой и дана оценка влияния поликомплекса на молекулярно-массовое распределение и гидрофильно-гидрофобные свойства ПОВ. Полученные результаты сопоставлены с воздействием составляющих ИПЭК полиэлектролитов: ПДАДМАХ и промышленного гуминового препарата “Лигногумат”.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Почвы. Для исследования были выбраны две почвенные разности, различные по содержанию гумуса и гранулометрическому составу: малогумусный опесчаненный агрозем (Dystric Arenosol (Aric) по [6]) и среднегумусная среднесуглинистая серая почва Abruptic Luvisol (Siltic, Cutanic) по [6] (табл. 1).

Пробы агрозема (агрозем светлый бескарбонатный, среднепахотный связнопесчаный на отложениях речных террас по [6]) отбирали в д. Ерохино Куньинского района Псковской области из горизонта Р; пробы серой лесной почвы (серая типичная мелкая среднесуглинистая на покровных су-

Таблица 1. Некоторые свойства почв

Почва	рН		C _{общ}	N _{общ}	Частицы	
	водный	солевой			>0.01 мм	<0.01 мм
Серая	5.3	4.1	2.22	0.23	56.7	43.3
Агрозем	4.7	3.8	1.03	0.13	79.6	20.4

глинках по [6]) – в Щекинском районе Тульской области из горизонта АУ.

Полиэлектролиты. В работе использовали три типа ПЭ: синтетический поликатион, полианион на основе гуминовых веществ и водорастворимый положительно заряженный поликомплекс, полученный при их взаимодействии. В качестве поликатиона был выбран поли(диаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) (рис. 1), полианиона – промышленный гуминовый препарат Лигногумат (ЛГ).

Оба полимера производятся промышленно; ПДАДМАХ используется как флокулянт и коагулянт в технологиях водоочистки [30] и проходит тестирование в качестве почвенного структурообразователя для закрепления почв различной текстуры [36, 38]. ЛГ широко применяется в агротехнологиях как стимулятор роста растений и почвенный кондиционер [15, 25, 44] и содержит в своем составе гуминовые кислоты (ГК), схожие по свойствам и строению с ГК почв на ранних стадиях почвообразования [33, 49].

Катионный ПДАДМАХ с средневесовой молекулярной массой $M_w = 2.0\text{--}3.5 \times 10^5$ Da, содержащий 51.4% углерода и 7.4% азота (Sigma-Aldrich) и анионный ЛГ с $M_w = 6.5\text{--}7.5 \times 10^3$ Da, 36.3% С и 0.53% N (НПО “РЭТ”, Россия) использовали без дополнительной очистки. ИПЭК получали смешением равных объемов 1 мас. % водных растворов ПДАДМАХ и ЛГ, предварительно доведенных на рН-метре рН-420 (Аквилон, Россия) до рН 7. Соотношения ЛГ и ПДАДМАХ были взяты с таким расчетом, чтобы полученный ИПЭК имел нескомпенсированный положительный заряд, обусловленный трехкратным зарядовым избытком ПДАДМАХ [21], обеспечивающим водорастворимость поликомплекса. Подобная “нестехиометричная” композиция демонстрировала наилучший эффект повышения стойкости чернозема к водной эрозии [38]. ИПЭК использованного состава содержал 42.6% С и 4.44% N.

Обработка почв и отбор проб. Навески воздушных почв, пропущенных через сито с размером ячеек 2 мм, помещали в сосуды, на поверхность наносили из пульверизатора 1 мас. % растворы полимерных препаратов в дозе 2 л/м² и оставляли на воздухе 6 сут. Сформировавшиеся

на поверхности полимер-почвенные композиты (ПК) отделяли от подстилающего слоя почвы. Химические анализы проводили как в пробах ПК, так и подстилающем слое почвы в трех повторностях.

Химические анализы. Содержание общего углерода и общего азота в пробах почв и ПЭ определяли на CNHS-анализаторе “Vario EL III” (Elementar, ФРГ). Содержание водорастворимого углерода – в водных вытяжках в соотношении почва : вода 1 : 5. Для измерения содержания ОВ, переходящего в щелочную вытяжку, к почве приливали раствор 0.1н NaOH в соотношении 1 : 20, взбалтывали 1 ч на орбитальном шейкере Loip Ls-210 с частотой 150 об./мин, центрифугировали 5 мин на центрифуге Centrifuge 5804 (Eppendorf, Германия) со скоростью $12700 \times g$, после чего в супернатанте измеряли содержание углерода.

Содержание органического углерода в водных и щелочных экстрактах определяли на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN (Shimadzu, Япония) в режиме ТОС.

Гель-проникающая хроматография. Определение молекулярно-массового распределения ОВ, переходящих в щелочную вытяжку, проводили методом гель-проникающей хроматографии на приборе BioLogic LP (Bio-Rad, США). Условия эксперимента были следующие: гель сефароза G-50; колонка – 1.84×76 см (LKB, Farmacia). Элюирующим буфером был раствор 0.05 М Tris-HCl с рН 8.2 и добавлением 0.1%-ого раствора SDS-Na; скорость элюирования – 0.5 мл/мин. Детектирование вели при 206 нм. Чувствительность метода – 0.2% Т.

Колонку калибровали после фракционирования стандартной смеси голубого декстрана и бихромата калия и получали значения свободного объема V_0 (13.0 мин) и внутреннего объема V_i

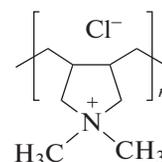


Рис. 1. Структурная формула ПДАДМАХ.

(39.0 мин). Средневесовые молекулярные массы рассчитывали по формуле:

$$\lg M = 4.79 - 0.42 V_e / V_0, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса, V_e – объем элюации, V_0 – свободный объем.

Оценка амфифильных свойств ОВ. Определение степени гидрофильности ОВ (то есть соотношения в составе препарата гидрофобных и гидрофильных фракций) проводили методом обратной-фазовой гидрофобной хроматографии [3, 17, 18, 46, 47]. В основе метода лежит прямое взаимодействие молекул вещества с гидрофобными фрагментами (алифатической или ароматической природы), фиксированными на поверхности твердой матрицы. Для увеличения интенсивности взаимодействия с матрицей чаще всего увеличивают полярность элюента; при этом происходит экспонирование гидрофобных участков, спрятанных внутрь молекулы. Для уменьшения интенсивности взаимодействия экранируют гидрофобные участки, вводя детергенты. Таким образом, первыми из колонки выходят наиболее гидрофильные фракции, тогда как наиболее гидрофобные фракции максимально долго удерживаются на колонке.

В качестве рабочей матрицы применяли вариант модифицированной “сшитой” агарозы Octil-Sepharose CL 4B фирмы “Pharmacia”. Для оптимального разделения ОВ использовали следующий режим смены буферов, последовательно изменяющих сродство органического вещества элюата к материалу колонки и к друг другу:

0–20 мин: Трис-НCl + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

20–40 мин: Трис-НCl;

40–120 мин: Трис-НCl + SDS-Na (0–0.3%).

Скорость элюирования – 1 мл/мин. Высокая концентрация сульфата аммония в стартовом буфере увеличивает эффективность гидрофобного связывания ГК с матрицей геля благодаря солевому эффекту.

Степень гидрофильности и гидрофобности ОВ, была рассчитана как соотношение площадей под графиками гидрофильных и гидрофобных фракций:

$$hph = S_{\text{фил}} / S_{\text{фоб}}, \quad (2)$$

где hph – степень гидрофильности, $S_{\text{фил}}$ – сумма площадей гидрофильных фракций со временем выхода до 40 мин; $S_{\text{фоб}}$ – сумма площадей гидрофобных фракций со временем выхода 40–120 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Под воздействием полимерных рецептур на поверхности почвы сформировались ПК разной степени выраженности в зависимости как от свойств почв, так и от природы ПЭ. Наиболее мощные и устойчивые композиты формирова-

лись на низкогумусном опесчаненном агроземе (рис. 2а). При этом обработка ПДАДМАХ и ЛГ приводила к формированию хрупких, но хорошо отделяемых ПК, тогда как при внесении ИПЭК на поверхности образовывалась довольно прочная “корка” мощностью около 1 см.

На серой лесной почве формирование ПК было выражено значительно слабее (рис. 2б). ПДАДМАХ и ЛГ обеспечивали лишь некоторое уплотнение поверхностного слоя почвы, а при обработке ИПЭК формировалось хрупкое, но устойчивое покрытие.

Содержание азота и углерода. Все внесенное с полимерами вещество сосредоточилось в верхнем слое, образующем ПК. Несмотря на тот факт, что при используемой дозе в составе ПЭ было внесено не более 2–2.5 мг/г углерода, в составе органического вещества ПК выявлены небольшие различия по сравнению с ОВ исходных почв (табл. 2).

По содержанию общего азота в составе ПК различий с контролем не обнаружено, за исключением варианта с внесением ПДАДМАХ, который содержит 7.4% азота в виде четвертичных аминогрупп. Содержание общего углерода в ПК увеличилось по сравнению с контролем и подстилающими слоями на 0.4–1.2 мг/г в агроземе и на 0.9–1.6 мг/г в серой почве. В итоге обогащенность гумуса азотом несколько уменьшается при обработке ЛГ (отношение C/N расширяется от 8.7–9.3 до 9.7–9.8), и увеличивается в вариантах с ПДАДМАХ.

Более интересную информацию позволяет получить анализ содержания подвижных фракций гумуса, переходящих в водную и щелочную вытяжки. В малогумусном опесчаненном агроземе содержание водорастворимого С увеличилось по сравнению с контролем в 1.4–2.1 раза, что свидетельствует об увеличении лабильных фракций ПОВ под воздействием ПЭ. В серой почве накопление водорастворимого ОВ наблюдается только при внесении ЛГ. Вероятно, из-за более высокого содержания гумуса и глинистой фракции в составе серой почвы поликатион ПДАДМАХ и положительно заряженный ИПЭК могли быть связаны в составе почвенно-поглощающего комплекса и не переходить в водную вытяжку. В отличие от них, ЛГ представляет собой полиамфолит с преобладанием отрицательно заряженных функциональных групп и обладает наибольшей подвижностью в составе почвенной водной вытяжки.

В щелочных экстрактах наблюдается сходная, но более слабо выраженная тенденция: увеличение содержания С в агроземе во всех вариантах опыта, а в серой почве – только при внесении ЛГ. Этот факт указывает на эффективное связывание (сорбцию) положительно заряженных ПДАДМАХ и ИПЭК с органо-минеральным комплексом почвы, за счет чего и происходит уменьшение подвижности ОВ щелочной вытяжки. Высказанное

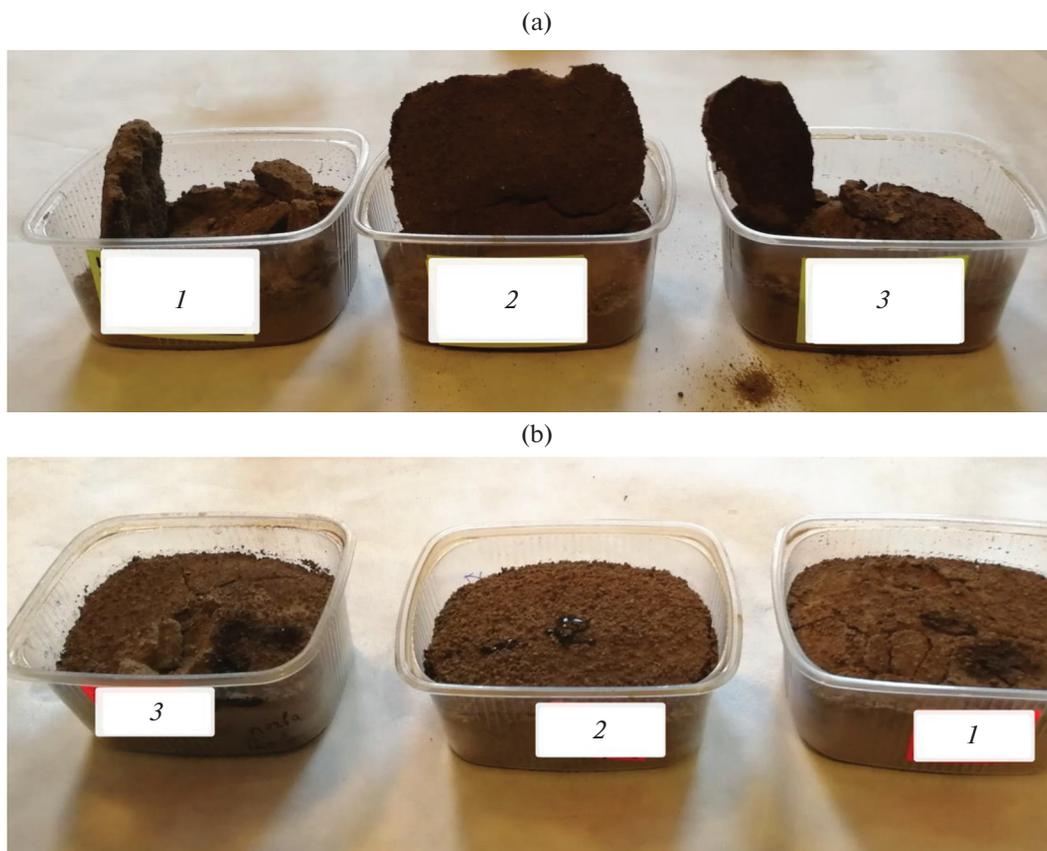


Рис. 2. Формирование почвенно-полимерных композитов на агрозем (а) и серой лесной почве (б) при обработке ПДАДМАХ (1), ИПЭК (2) и ЛГ (3).

предположение хорошо согласуется с данными работ Курочкиной с соавт. [8, 9], в которых отмечено, что образование органо-минеральных соединений за счет взаимодействия ПЭ с алюмосиликатами в очень большой степени зависит от характера поверхности твердой фазы – присутствия

на ней положительно и отрицательно заряженных ареалов, а также строения и состава функциональных групп ПЭ.

Указанные закономерности иллюстрирует рис. 3, на котором приведена доля водорастворимого и щелочнорастворимого углерода в составе гу-

Таблица 2. Содержание общего азота ($N_{\text{общ}}$) и общего углерода ($C_{\text{общ}}$) в водной ($C_{\text{H}_2\text{O}}$) и щелочной (C_{NaOH}) вытяжках) в почвенно-полимерных композитах

Вариант	C/N	$N_{\text{общ}}$	$C_{\text{общ}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	C_{NaOH}
Агрозем					
Контроль	8.7	1.2 ± 0.1	10.4 ± 0.5	0.22 ± 0.09	1.47 ± 0.36
ЛГ	9.8	1.1	10.8	0.47	1.91
ПДАДМАХ	8.8	1.3	11.5	0.46	1.57
ИПЭК	8.9	1.3	11.6	0.31	2.02
Серая почва					
Контроль	9.3	2.4 ± 0.1	22.4 ± 0.3	0.47 ± 0.06	2.82 ± 0.22
ЛГ	9.7	2.4	23.3	0.90	3.24
ПДАДМАХ	7.7	3.1	23.9	0.44	2.35
ИПЭК	9.2	2.6	24.0	0.41	2.94

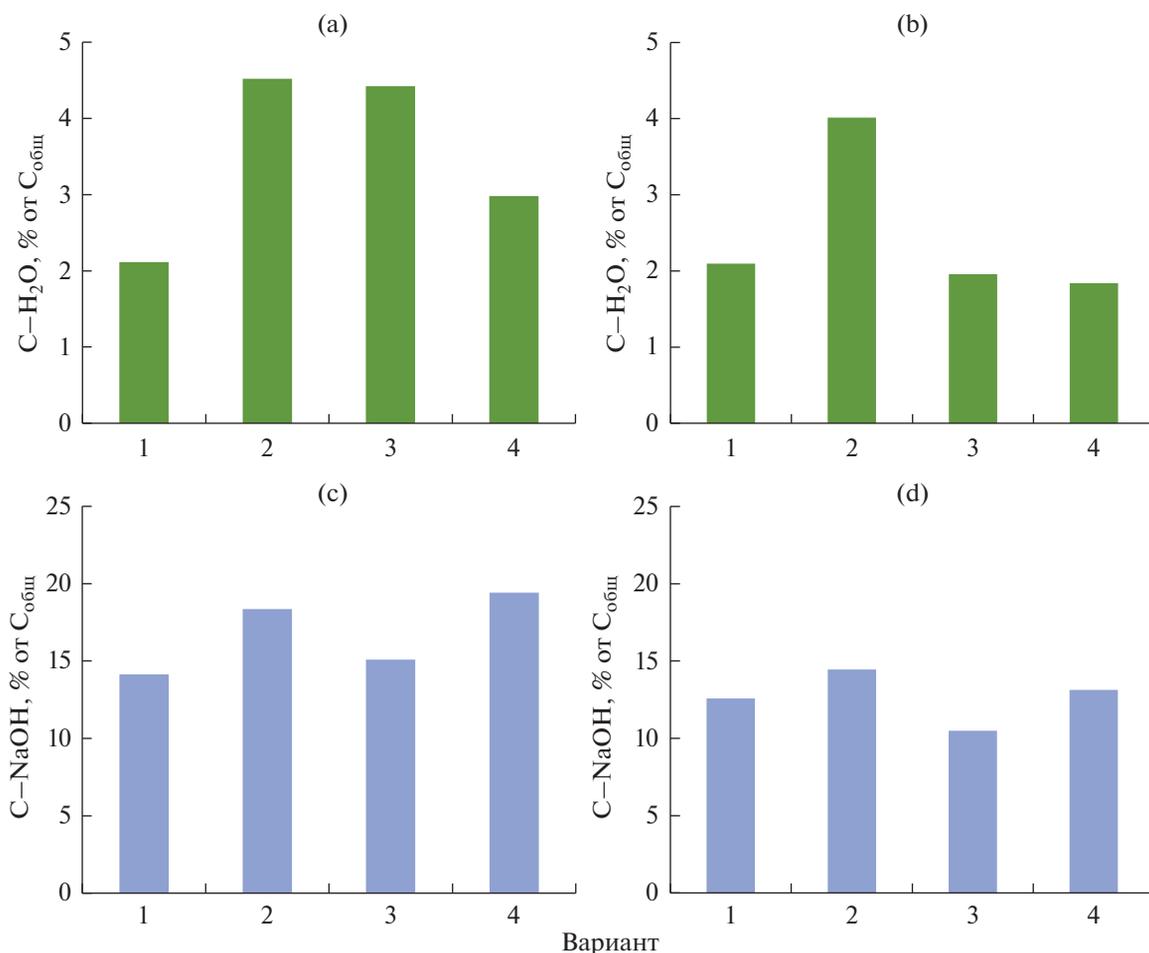


Рис. 3. Доля водорастворимого (а, б) и щелочнорастворимого (с, д) углерода в составе гумуса ПК агрозема (а, с) и серой почвы (б, д) в контроле (1) и при обработке ЛГ (2), ПДАДМАХ (3) и ИПЭК (4).

муса. В обеих почвах внесение ЛГ способствует двукратному увеличению доли водорастворимого С, тогда как для ПДАДМАХ такая тенденция выявлена только для агрозема (рис. 3а, 3б). ИПЭК занимает промежуточную позицию, проявляя подвижность только в водной вытяжке из агрозема.

В щелочных вытяжках также наблюдается накопление С-NaOH в вариантах с внесением ЛГ и ИПЭК (рис. 3с, 3д). Обработка ПДАДМАХ, напротив, не привела к увеличению этой фракции, что также свидетельствует о связывании поликатиона и его возможном закреплении в составе более прочносвязанных фракций гумуса.

Влияние полиэлектролитов на молекулярно-масовое распределение органического вещества. Полученные графики элюирования представляют собой широкий максимум, что означает, что органическое вещество щелочных вытяжек из почв, вступивших во взаимодействие с ПЭ, гомогенно по составу (рис. 4).

При внесении ПЭ во всех вариантах опыта наблюдается небольшое уменьшение средневесовой

молекулярной массы ПОВ (табл. 3). Вероятно, воздействие ПЭ приводит к полному или частичному разрушению ассоциатов молекул ОВ за счет разрыва слабых связей – ионных, Ван-дер-Ваальсовых, гидрофобного взаимодействия. Сходный механизм воздействия на гуминовые вещества почв описан ранее для различных детергентов [10, 12].

Влияние полиэлектролитов на амфифильные свойства органического вещества. При помощи обратно-фазовой гидрофобной хроматографии были получены кривые элюирования ПЭ, по которым рассчитаны степень гидрофильности и гидрофобности ОВ. Распределение амфифильных фракций в щелочных вытяжках из почвенно-полимерных композитов представлено на рис. 5, а количественные изменения в соотношениях гидрофильных и гидрофобных фракций по показателю степени гидрофильности *hph* – в табл. 4. Как видно из графиков, состав элюатов разделяется на 2 гидрофильные и 1–4 гидрофобные фракции.

Амфифильные свойства гумуса исследуемых почв различны: в ОВ агрозема преобладают гид-

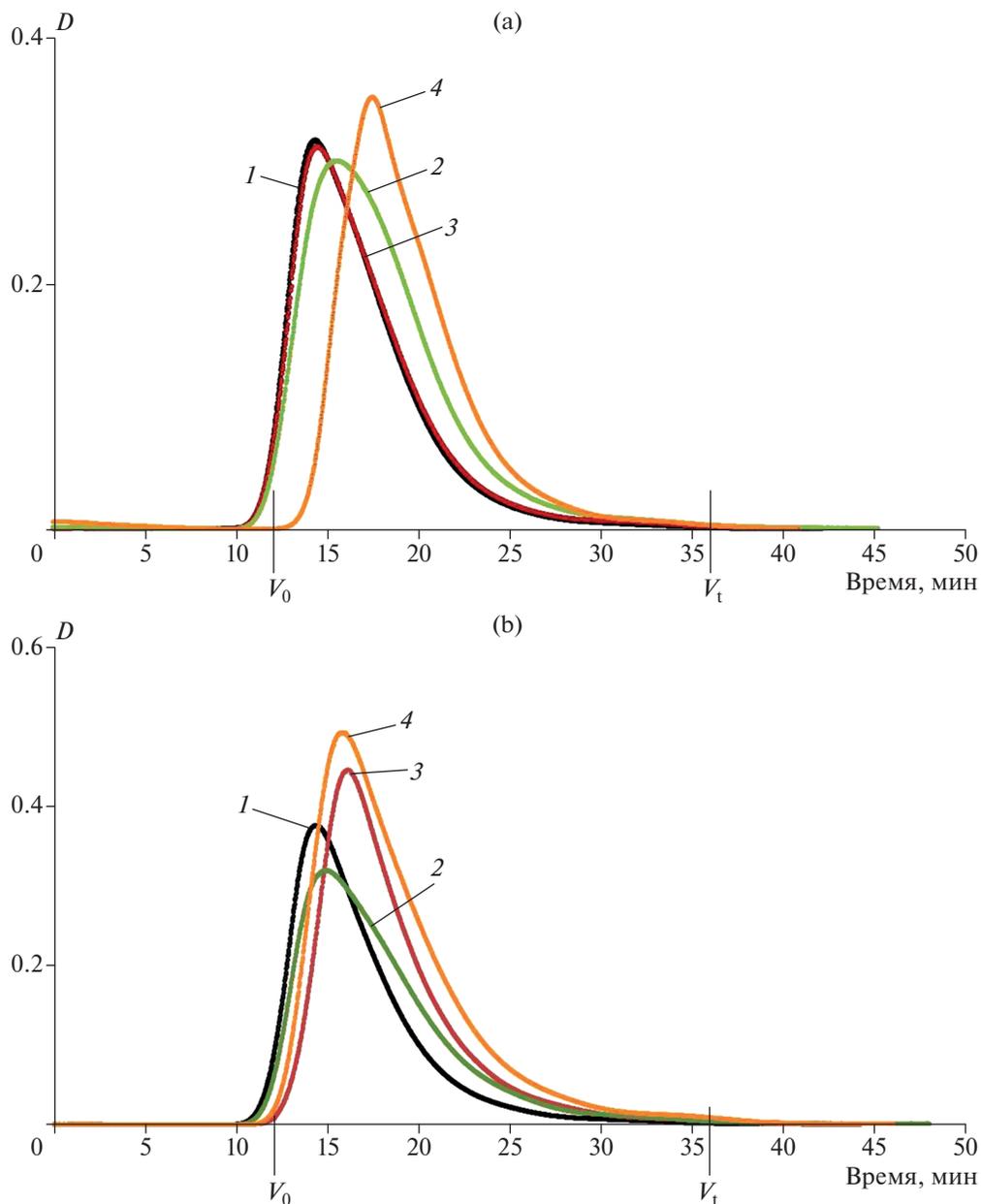


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение ОВ щелочных вытяжек из ПК агрозема (а) и серой почвы (б) в контроле (1) и при обработке ПДАДМАХ (2), ЛГ (3) и ИПЭК (4).

рофобные фракции (hph составляет 0.8), тогда как гумус серой почвы почти поровну представлен гидрофильными и гидрофобными фракциями. В обеих почвах внесение ПДАДМАХ увеличивает гидрофильность ОВ. Представляя собой поликатион с высокой плотностью заряда, ПДАДМАХ является высоко гидрофильным веществом и передает это свойство почвенному ОВ. В природных условиях такая гидрофилизация может приводить к усилению миграции гумуса по почвенному профилю. ЛГ, напротив, способствует гидрофобизации ОВ, сильнее выраженной на малогумусном песча-

Таблица 3. Средневесовые молекулярные массы ОВ щелочных вытяжек из почв с внесением ПЭ, кДа

Вариант опыта	Агрозем	Серая почва
Контроль	23.3	23.4
ЛГ	23.1	20.8
ПДАДМАХ	21.6	22.5
ИПЭК	18.9	21.3

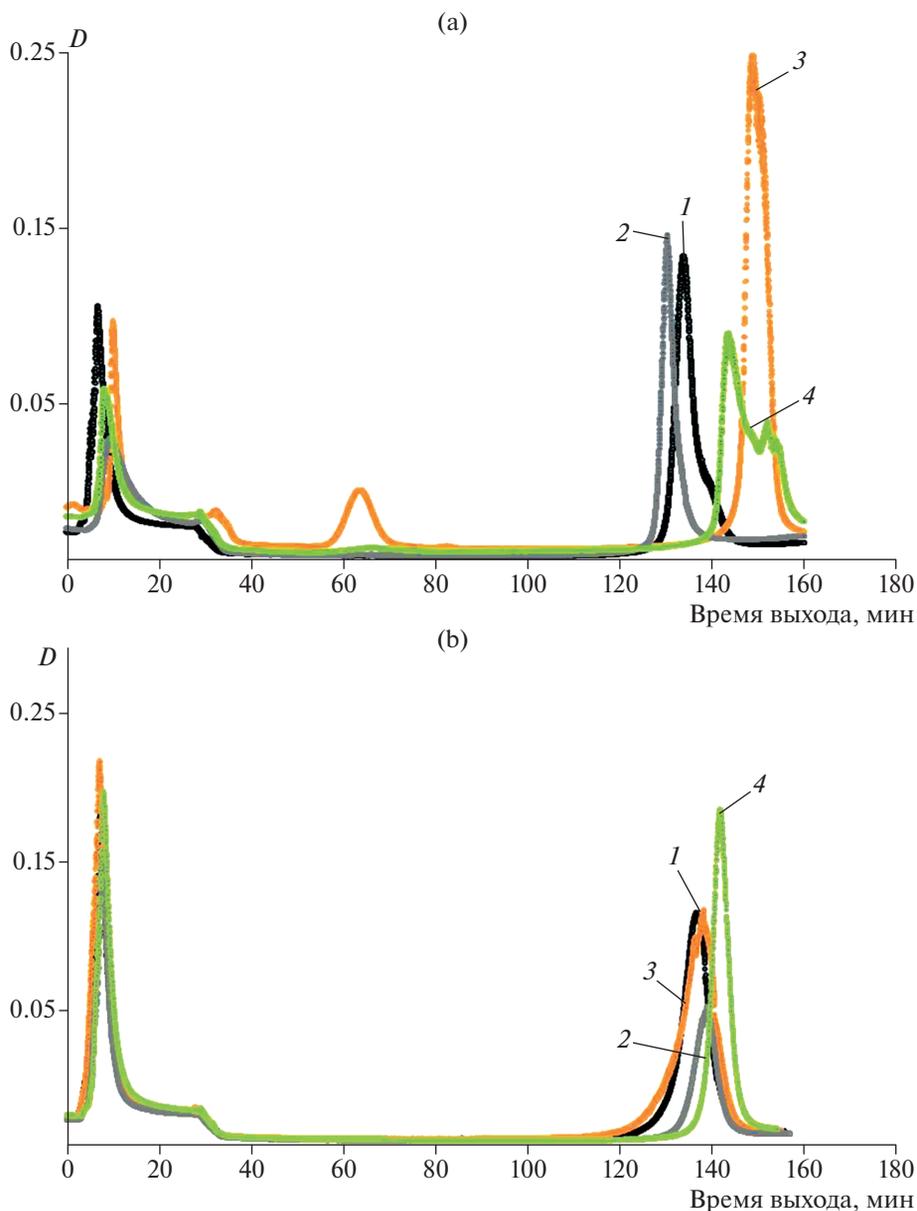


Рис. 5. Распределение амфифильных фракций ОВ почвенно-полимерных композитов агрозеолита (а) и серой почвы (б) в контроле (1) и при обработке ПДАДМАХ (2), ЛГ (3) и ИПЭК (4).

Таблица 4. Доля гидрофильных, гидрофобных фракций (%), степень гидрофильности (hph) ОВ щелочных вытяжек из ПК

Вариант опыта	Гидрофильность	Гидрофобность	hph
Агрозем			
Контроль	45.2	54.8	0.82
ЛГ	33.3	66.7	0.50
ПДАДМАХ	47.8	52.2	0.92
ИПЭК	41.5	58.5	0.71
Серая почва			
Контроль	50.9	49.1	1.04
ЛГ	49.0	51.0	0.96
ПДАДМАХ	62.1	37.9	1.64
ИПЭК	54.2	45.8	1.18

ненном агроземе и в природных условиях, может закреплять ОВ в верхнем слое.

Воздействие ИПЭК было различным для двух почв: в серой лесной увеличивалась доля гидрофильных фракций, а в агроземе — гидрофобных. Подобное изменение, вероятно, обусловлено особенностями строения и свойств (прежде всего — адгезионной способностью) минеральных частиц и органического вещества почв. Накопление гидрофобных компонентов в составе ОВ опесчаненного низкогумусного агрозема при внесении ИПЭК может способствовать формированию хорошо агрегированной структуры и/или прочного ПК на поверхности. В более гумусированной серой почве с гидрофильным составом исходного ОВ еще большее увеличение показателя гидрофильности, напротив, может сигнализировать о потенциальном ухудшении ее физических свойств при обработке ИПЭК, таких как плотность и структурный состав. Возможно, именно качественный состав гумуса (степень гидрофильности) наряду с содержанием гумуса и минеральным составом, определяют особенности формирования ПК на поверхности почв при их обработке ПЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модифицирование поверхностного слоя почв путем обработки изучаемыми ПЭ-составами с формированием почвенно-полимерного композита приводит к небольшим изменениям в количественном и качественном составе ПОВ.

2. Воздействие ПЭ различно в зависимости как от химической природы и состава функциональных групп полимеров, так и от свойств почв. В целом обработка полианионным ЛГ способствует мобилизации подвижных фракций ПОВ, тогда как поликатион ПДАДМАХ закрепляется в составе более прочносвязанных фракций гумуса. Положительно заряженный ИПЭК занимает промежуточную позицию, увеличивая выход подвижных фракций ПОВ только в агроземе. Средневесовая молекулярная масса ПОВ (веществ щелочной вытяжки) незначительно уменьшается с внесением всех полимеров. В обеих почвах обработка ПДАДМАХ приводит к увеличению гидрофильности ПОВ, тогда как ЛГ способствует его гидрофобизации. Воздействие ИПЭК на амфифильность ПОВ зависит от свойств нативного гумуса почв: в серой увеличивает долю гидрофильных фракций, а в агроземе — гидрофобных.

3. ПОВ почвы с низким содержанием гумуса и глинистой фракции (агрозем с 1% С и 20% физической глины) более подвержено воздействию ПЭ и все указанные выше эффекты выражены наиболее отчетливо. В более гумусированной и тяжелой почве (серая с 2% С и 43% физической глины) полимеры иммобилизованы за счет свя-

звания с почвенной органоминеральной матрицей и их воздействие на ПОВ выражено слабо.

4. В аспекте потенциального практического применения изученных ПЭ наиболее перспективным препаратом можно считать ИПЭК.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”. Почвенные анализы выполнены по госзаданию № 121040800154-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимхан А.М. Адсорбция полиакриловой кислоты и полиакриламида на монтмориллоните // Журн. физической химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1898.
2. Демидов В.В., Панова И.Г., Шульга П.С., Ильясов Л.О., Ярославов А.А. Противозерозионные свойства чернозема, обработанного полиэлектролитными комплексами на основе гуматов калия // Проблемы и перспективы научно-инновационного обеспечения агропромышленного комплекса регионов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2019. С. 503–507.
3. Заварзина А.Г., Ванифатова Н.Г., Степанов А.А. Фракционирование гуминовых кислот по относительной гидрофобности, размеру и заряду методом высаливания // Почвоведение. 2008. № 12. С. 1466–1474.
4. Изумрудов В.А., Мусабаева Б.Х., Касымова Ж.С., Кливленко А.Н., Оразжанова Л.К. Интерполиэлектродитные комплексы: достижения и перспективы применения // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 10. С. 1046–1062.
5. Кабанов В.А. Полиэлектродитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5–23.
6. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 341 с.
7. Кульман А. Искусственные структурообразователи почвы. М.: Колос, 1982.
8. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л. Влияние преадсорбированных полиэлектролитов на гидрофильно-гидрофобные свойства синтетических алюмосиликатов // Журн. физической химии. 2010. Т. 84. № 1. С. 87–96.
9. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л. Формирование минерало-органической матрицы при адсорбции полиэлектролитов на почвенных минералах и почвах // Почвоведение. 2012. № 11. С. 1199.
10. Милановский Е.Ю., Шейн Е.В., Степанов А.А. Лиофильно-лиофобные свойства органического ве-

- щества и структура почвы // Почвоведение. 1993. № 6. С. 122–126.
11. Оразжанова Л.К., Касымова Ж.С., Мусабаяева Б.Х., Кливенко А.Н. Структурирование почв в присутствии интерполимерного комплекса хитозан–полиакриловая кислота // Почвоведение. 2020. № 12. С. 1498–1507.
 12. Орлов Д.С., Милановский Е.Ю. Гель-хроматография в почвоведении – возможности и ограничения метода // Современные физические и химические методы исследования почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. С. 94.
 13. Панова И.Г., Ильясов Л.О., Ярославов А.А. Поликомплексные рецептуры для защиты почв от деградации // Высокомолекулярные соединения. 2021. Т. 63. № 2. Сер. С. С. 232–244.
 14. Панова И.Г., Хайдапова Д.Д., Ильясов Л.О., Кушов И.И., Умарова А.Б., Сыбачин А.В., Ярославов А.А. Полиэлектродитные комплексы гуматов калия и поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) для закрепления песчаного грунта // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2019. Т. 61. № 6. С. 1–6.
 15. Поздняков Л.А., Степанов А.Л., Гасанов М.Э., Семенов М.В., Якименко О.С., Суада А.К., Рай А.Н., Шеголькова Н.М. Влияние лигногумата на биологическую активность почвы о. Бали, Индонезия // Почвоведение. 2020. № 5. С. 601–609.
 16. Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Николаева Е.И. Термодинамический анализ влияния сильнонабухающих полимерных гидрогелей на физическое состояние образцов почв и грунтов // Почвоведение. 2014. № 2. С. 192–192.
 17. Степанов А.А. Получение амфифильных фракций гуминовых кислот и их характеристика // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2008. № 3. С. 29–32.
 18. Трубецкой О.А., Трубецкая О.Е. Обратнo-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография стабильных электрофоретических фракций почвенных гуминовых кислот // Почвоведение. 2015. № 2. С. 166–174.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X15020124>
 19. Хабиров И.К., Сайфуллин Р.Р. Влияние высокомолекулярных водорастворимых полимеров на агрофизические свойства почв и продуктивность сельскохозяйственных культур при их применении // Известия Оренбургского государственного аграрного ун-та. 2018. Т. 74. № 6. С. 8–11.
 20. Якименко О.С., Терехова В.А. Гуминовые препараты и оценка их биологической активности для целей сертификации // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1334–1343.
 21. Якименко О.С., Грузденко Д.А., Степанов А.А., Бутылкина М.А., Кушов А.А., Панова И.Г. Полиэлектродиты для конструирования искусственных почв // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. 2021. Т. 63. № 2. С. 245–252.
 22. Behera S., Mahanwar P.A. Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: A review // Polymer-Plastics Technology and Materials. 2020. V. 59. № 4. P. 341–356.
 23. Curcio M., Picci N. Polymer in agriculture: a review // Am. J. Agric. Biol. Sci. 2008. V. 3. № 1. P. 299–314.
 24. Deng Y., Dixon J.B., White G.N. Adsorption of polyacrylamide on smectite, illite, and kaolinite // Soil Sci. Soc. Am. J. 2006. V. 70. № 1. P. 297–304.
 25. Ertani A., Francioso O., Tugnoli V., Righi V., Nardi S. Effect of commercial lignosulfonate-humate on Zea mays L. metabolism // J. Agricultural and Food Chemistry. 2011. V. 59. P. 11940–11948.
 26. Kassymova Z.S., Orazzhanova L.K., Klivenko A.N., Mussabayeva B.K., Aserzhanov D.K. Preparation and properties of interpolymer complexes capable of soil structuring // Russian J. Applied Chemistry. 2019. V. 92. № 2. P. 208–217.
 27. Klivenko A., Orazzhanova L., Mussabayeva B., Yel-messova G., Kassymova Z. Soil structuring using interpolyelectrolyte complexes of water-soluble polysaccharides // Polymers for Advanced Technologies. 2020. V. 31. № 12. P. 3292–3301.
 28. Laird D.A. Bonding between polyacrylamide and clay mineral surfaces // Soil science. 1997. V. 162. № 11. P. 826–32.
 29. Lasareva E.V., Parfenova A.M., Azovtseva N.A. Formation of soil aggregates via clay flocculation with organic polyelectrolytes // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2020. V. 10. № 4. P. 5765–5771.
 30. Lee S.H., Shin M.C., Choi S.J., Shin J.H., Park L.S. Improvement of flocculation efficiency of water treatment by using polymer flocculants // Environmental technology. 1998. V. 19. № 4. P. 431–436.
 31. Mamedov A.I., Tsunekawa A., Haregeweyn N., Tsubo M., Fujimaki H., Kawai T., Kebede B., Mulualet T., Abebe G., Wubet A., Levy G.J. Soil structure stability under different land uses in association with polyacrylamide effects // Sustainability. 2021. V. 13. № 3. P. 1407.
 32. Nishimura T., Yamamoto T., Suzuki S., Kato M. Effect of gypsum and polyacrylamide application on erodibility of an acid Kunigami Mahji soil // Soil Science & Plant Nutrition. 2005. V. 51. № 5. P. 641–644.
 33. Novak F., Sestauberova M., Hrabal R. Structural features of lignohumic acids // J. Molecular Structure. 2015. V. 1093. P. 179–185.
 34. Olk D.C., Dinnes D.L., Scoresby J.R., Callaway C.R., Darlington J.W. Humic products in agriculture: potential benefits and research challenges-a review // J. Soils and Sediments. 2018. V. 18. № 8. P. 2881–2891.
 35. Panova I.G., Sybachin A.V., Spiridonov V.V., Kydralievа K., Jorobekova Sh., Zezin A.B., Yaroslavov A.A. Non-stoichiometric interpolyelectrolyte complexes: Promising candidates for protection of soils // Geoderma. 2017. V. 307. P. 91–97.
 36. Panova I.G., Demidov V.V., Shulga P.S., Ilyasov L.O., Butilkina M.A., Yaroslavov A.A. Interpolyelectrolyte complexes as effective structure-forming agents for Chernozem soil // Land Degradation & Development. 2021. V. 32. P. 1022–1033.
 37. Panova I., Drobyazko A., Spiridonov V., Sybachin A., Kydralievа K., Jorobekova S., Yaroslavov A. Humics-based interpolyelectrolyte complexes for antierosion protection of soil: Model investigation // Land Degradation & Development. 2019. V. 30. P. 337–347.

38. *Panova I.G., Khaydarova D.D., Ilyasov L.O., Umarova A.B., Yaroslavov A.A.* Polyelectrolyte complexes based on natural macromolecules for chemical sand/soil stabilization // *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. 590 p.
39. *Perminova I.V.* From green chemistry and nature-like technologies towards ecoadaptive chemistry and technology // *Pure and Applied Chemistry*. 2019. V. 91. № 5. P. 64–851.
40. *Puoci F., Iemma F., Spizzirri U.G., Cirillo G., Curcio M., Picci N.* Polymer in agriculture: a review // *Am. J. Agricultural and Biological Sciences*. 2008. V. 3. № 1. P. 299–314.
41. *Saha A., Sekharan S., Manna U.* Superabsorbent hydrogel (SAH) as a soil amendment for drought management: A review // *Soil and Tillage Research*. 2020. V. 204. P. 104736.
42. *Sikder A., Pearce A.K., Parkinson S.J., Napier R., O'Reilly R.K.* Recent trends in advanced polymer materials in agriculture related applications // *ACS Applied Polymer Materials*. 2021. V. 3. № 3. P. 1203–1217.
43. *Smagin A., Panova I., Ilyasov L., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A.* Water retention in sandy substrates modified by cross-linked polymeric microgels and their complexes with a linear cationic polymer // *J. Applied Polymer Science*. 2021. V. 138. № 31. P. 50754.
44. *Suada K., Rai N., Budiasa W., Santosa G.N., Sunarta N., Adnyana G.M., Yakimenko O.* Effect of Lignohumate on yield and quality of rice in a paddy field in Bali, Indonesia // *Вода: химия и экология*. 2017. № 5. С. 3–11.
45. *Tian X., Fan H., Wang J., Ippolito J., Li Y., Feng S., An M., Zhang F., Wang K.* Effect of polymer materials on soil structure and organic carbon under drip irrigation // *Geoderma*. 2019. V. 340. P. 94–103.
46. *Trubetskaya O., Trubetskoj O., Richard C.* Hydrophobicity of electrophoretic fractions of different soil humic acids // *J. Soils Sediments*. 2013. V. 132. P. 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.06.00>
47. *Trubetskoj O.A., Richard C., Guyot G., Voyard G., Trubetskaya O.* Analysis of electrophoretic soil humic acids fractions by reversed-phase high performance liquid chromatography with on-line absorbance and fluorescence detection // *J. Chromatography A*. 2012. V. 1243. P. 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.043>
48. *Volikov A.B., Kholodov V.A., Kulikova N.A., Philippova O.I., Ponomarenko S.A., Lasareva E.V., Parfyonova A.M., Hatfield K., Perminova I.V.* Silanized humic substances act as hydrophobic modifiers of soil separates inducing formation of water-stable aggregates in soils // *Catena*. 2016. V. 137. P. 229–236.
49. *Yakimenko O., Stepanov A., Patsaeva S., Khundzhua D., Osipova O., Gladkov O.* Formation of humic-like substances during the technological process of Lignohumate® synthesis as a function of time // *Separations*. 2021. V. 8. № 7. P. 1–13.
50. *Zežin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* Polymeric stabilizers for protection of soil and ground against wind and water erosion // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015. V. 226. P. 17–23.

Effect of Polyelectrolytes on Soil Organic Matter in Model Experiments

O. S. Yakimenko^{1,*}, A. R. Ziganshina¹, A. A. Stepanov¹, I. G. Panova², and A. A. Yaroslavov²

¹ Faculty of Soil Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

² Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: iakim@soil.msu.ru

Abstract—Effect of polyelectrolyte-based soil conditioners on the qualitative and quantitative composition of soil organic matter (SOM) was studied for two soils: sandy Dystric Arenosol (Aric) with 1% of C and clay loam Abruptic Luvisol (Siltic, Cutanic) with 2% of C. The investigated polymer formulations included a synthetic polycation poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC); a humic-based polyanion (commercial humic product Lignohumate, LH) and the interpolyelectrolyte complex (IPEC), prepared from PDADMAC and LH. In laboratory experiments, soils were treated with polymers and the composition of SOM was analyzed and compared with control. The effect of polyelectrolytes on the molecular weight distribution and amphiphilic properties of SOM was evaluated using low-pressure size-exclusion chromatography and reversed-phase hydrophobic interaction chromatography. It is shown that the effect of polyelectrolytes was different depending both on the chemical nature and composition of polymers' functional groups, and from the soil properties. Polyanionic LH promoted mobilization of labile humic fractions, whereas polycationic PDADMAC was adsorbed in non-labile fractions. Positively charged IPEC occupied an intermediate position, increasing the yield of mobile fractions only in sandy soil. The weight-average molecular weight of SOM slightly decreased with the application of all the polymers. The impact of IPEC on distribution of hydrophobic and hydrophilic fractions depended on the native humus properties. In clay loam it increased the proportion of the hydrophilic fraction, whereas in sandy soil the proportion of hydrophobic fractions was higher. SOM of sandy and low-humified soil provided more distinct effects of polymer application. In contrast, in more humified and loamy soil polymers were immobilized by binding with soil organo-mineral matrix and their effect on SOM was weak.

Keywords: interpolyelectrolyte complex, poly(diallyldimethylammonium chloride), Lignohumate, molecular weight distribution, hydrophobic fractions, hydrophilic fractions

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА С БИОТОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТЬЮ ПОЧВ

УДК 631.45

НЕОДНОРОДНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА АГРЕГАТОВ ТИПИЧНЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ¹

© 2022 г. В. А. Холодов^{а, *}, Ю. Р. Фарходов^а, Н. В. Ярославцева^а,
А. Р. Зиганшина^{а, b}, С. В. Максимович^{а, b}

^аПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

^bМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vkholod@mail.ru

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

После доработки 20.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

С агрегатов 2–1 мм типичных черноземов снимали слои последовательным истиранием в оборотном ротаторе в течение 5, 10, 15 и 39 ч. В процессе обработки агрегаты разделились на фракции размерами >1, 1–0.5, 0.5–0.25 и <0.25 мм. В полученных структурных отдельностях определили содержание углерода и азота. Методом аналитического пиролиза с газохроматографическим разделением продуктов и масс-детекцией оценили молекулярное строение органического вещества. В работе использовали образцы многолетних опытов (Курская область): вариант с бессменным черным парованием и вариант 17-летней залежи после черного пара. Показано, что получаемые истиранием частицы <0.25 мм принадлежат к периферийной части агрегатов, они содержат в среднем на 0.5% меньше углерода и 0.05% азота по сравнению с внутренней частью агрегатов – структурными отдельностями >0.5 мм и обрабатываемых на ротаторе не меньше 10 ч. Описанная зависимость наблюдается для агрегатов как пара, так и залежи. Для агрегатов залежи показаны четкие отличия по молекулярному составу органического вещества внешнего слоя от внутренней части агрегатов.

Ключевые слова: препарирование агрегатов, пиролиз газовая хроматография с масс-детекцией (ГХ/МС), многолетние опыты, Protocalcic Chernozems, пиридин, толуол

DOI: 10.31857/S0032180X22070061

ВВЕДЕНИЕ

Основная иерархическая единица почвенной структуры – агрегат, который можно рассматривать как биохимический реактор, где происходит трансформация растительных остатков, поступающих в почву. От размеров агрегатов зависит содержание в них углерода и строение органического вещества [4, 7, 8]. Микросреда в макроагрегатах, способствует замедлению разложения растительных остатков и их гумификации [27]. В связи с этим макроагрегаты допустимо рассматривать как отдельную систему или как микрокосм.

В литературе указывается на анизотропность макроагрегатов, выраженную от его периферии к центру. В качестве примера можно указать неоднородность по влажности, сопровождающуюся аэробными условиями по периферии и анаэробными внутри агрегата [9].

При изучении неоднородности макроагрегатов большую проблему представляет отделение их

внешних слоев от внутренних. Это трудоемко (особенно для мелких макроагрегатов) и подходит только для решения специализированных задач. Применяют разделение вручную: тонким лезвием счищают верхний слой с агрегатов [14, 24]. Однако сложность операции затрудняет получение достаточной массы образца для анализов. Другим недостатком ручной разборки агрегатов является то, что работать с мелкими агрегатами (<2–3 мм) практически невозможно, и эти фракции не попадают в выборку. В то же время очень часто в гумусовых горизонтах доминируют именно мелкие фракции агрегатов, например, 2–1 мм [6].

В качестве примера изучения неоднородности агрегатов для решения узкоспециализированных задач можно упомянуть подход для определения ферментативной активности внутри и снаружи водостойчивых агрегатов, основанный на скорости проникновения веществ внутрь агрегатов [1]. Описано изучение внутриагрегатных микроорганизмов путем их вымывания из агрегатов, а также посредством стерилизации поверхности агрегатов [21–23].

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0032180X22070061 для авторизованных пользователей.

Таким образом, актуальна разработка доступных методов для послойного изучения агрегатов с выделением препаратов для инструментального анализа, которые позволяют при этом получать большие (граммы) количества образцов и не зависеть от размеров исходных агрегатов.

Ранее показана перспективность использования для этой цели истирания агрегатов с помощью их обработки в оборотном ротаторе, когда сухие агрегаты перекачиваются вверх-вниз по пробирке и со временем истираются [5].

Цель работы — подбор параметров для выделения слоев, неоднородных по содержанию и строению органического вещества (ОВ) из агрегатов 2–1 мм типичных черноземов (Protocalcic Chernozems) [2, 18].

В выделенных из агрегатов образцах анализировали содержание углерода, азота и молекулярное строение ОВ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Почвы. В работе использовали образцы типичного чернозема [2] (согласно международной классификации ФАО — Protocalcic Chernozem [18]), отобранные на длительном многолетнем полевом опыте ФГБНУ «Курский ФАНЦ» (п. Черемушки). Для исследования выбраны почвенные агрегаты размером 2–1 мм типичных черноземов двух видов использования: пара и залежи.

Бессменный черный пар с 1964 г. (пар) — представляет собой участок, на котором почву ежегодно обрабатывают (перепашивают), не засевают и не допуская появления сорняков; таким образом, на это опытное поле с 1964 г. в почву практически не поступало свежее органическое вещество.

Залежь с 1998 г. после бессменного черного пара с 1964 по 1998 гг. (залежь). Часть участка вышеописанного многолетнего опыта с 1998 г. перестали обрабатывать, отведя под залежь, в настоящее время он зарос ковылем. Отбор образцов этого варианта проводили в 2015 г. Таким образом, вариант позволяет анализировать восстановление почвы в течение 17 лет после экстремальных нагрузок. Подробнее о свойствах почв и методах отбора образцов можно посмотреть в работе [4].

Выделение препаратов внешних и внутренних слоев агрегатов. Для изучения неоднородности почвенных агрегатов была предложена и реализована процедура получения препаратов внешних и внутренних слоев почвенных агрегатов [5]. Принцип этой процедуры заключался в поэтапном истирании почвенных агрегатов на оборотном ротаторе. Для истирания брали 5 г почвенных агрегатов размером 2–1 мм в трехкратной повторности которые помещали в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой (типа Falcon) объе-

мом 50 мл и встряхивали на ротаторе в режиме 40 об./мин с оборотом в 360°.

После обработки содержимое пробирок пропускали через сита и получали 4 фракции размером: >1, 1–0.5, 0.5–0.25 и <0.25 мм. Далее с фракцией >1 мм повторяли процедуру истирания, всего было проведено 4 подобных операции, первые 3 из которых продолжительностью 5 ч, а последняя для большей эффективности процесса истирания составляла 24 ч. Таким образом, агрегаты обрабатывали 5, 10, 15 и 39 ч. Для каждого варианта использования получено по три фракции для первой, второй и третьей обработок (1–0.5, 0.5–0.25 и <0.25 мм) и 4 фракции после четвертой (>1, 1–0.5, 0.5–0.25 и <0.25 мм). В полученных фракциях оценивали содержание С, N и молекулярный состав органического вещества по данным аналитического пиролиза с газовой хроматографией и масс-спектрометрией (ГХ/МС).

Определение С, N. Содержание общего С, N в полученных фракциях определяли методом каталитического сжигания в токе кислорода на С, N-анализаторе Vario Macro Cube компании Elementar (Германия). В связи с тем, что рН всех почв был <7, а реакция с HCl на карбонаты была отрицательная, весь определенный С был отнесен к органическому [3].

Определение молекулярного состава органического вещества. Для оценки состава органического вещества применяли метод аналитического пиролиза с ГХ/МС. Для этого брали 2–5 мг почвы, перетертой в пудру, и проводили пиролиз при температуре 500°C в течение 1 мин; разделение и идентификацию продуктов пиролиза осуществляли на ГХ/МС. В работе использовали пиролизер Frontier Lab Multi-Shot Pyrolyzer EGA/PY 3030D оснащенный автосемплером AS1020E и подключенный к газовому хроматографу с масс-детектором Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Параметры хроматографирования: температура инжектора 300°C, капиллярная колонка GsBP-5MS длиной 30 м, газ-носитель гелий, скорость потока 1 мл/мин, температурный режим: начальная температура 40°C, без градиента 1.5 мин, затем температура повышалась со скоростью 5°C/мин до 300°C, далее температура задерживалась 7 мин при 300°C, возбуждение молекул проводилось электронным ударом с энергией ионизации 70 эВ, диапазон детектируемых m/z 47–600. Идентификация продуктов пиролиза проводилась с помощью библиотек масс-спектров NIST11 в программе GCMS Postrun Analysis.

Для наглядной интерпретации полученных результатов была использована максимально простая модель неоднородности почвенного агрегата, согласно которой периферическая часть агрегата отличается от внутреннего ядра. Тогда при

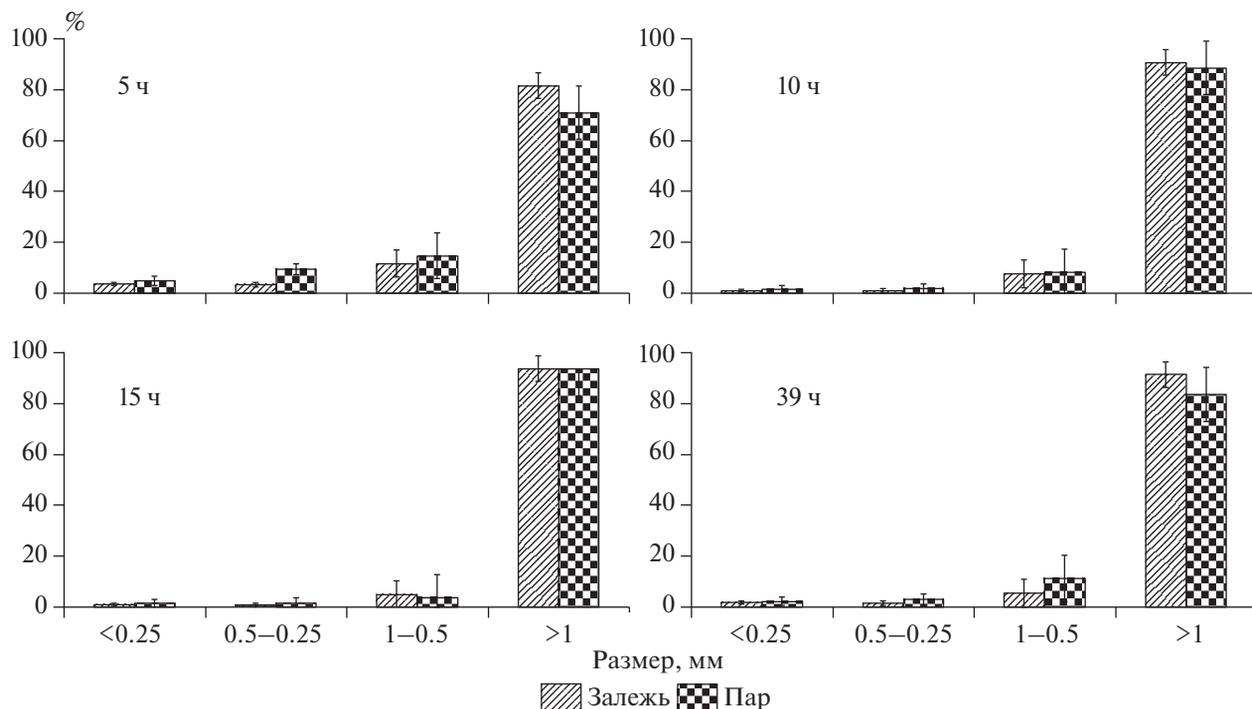


Рис. 1. Распределение структурных отделностей (% от начальной навески в цикле истирания), полученных истиранием сухих агрегатов 2–1 мм через 5, 10, 15 и 39 ч обработки (типичные черноземы, варианты использования бессменный черный пар и 17-летняя залежь после черного парования).

выбранной обработке с ядра должна стираться периферическая часть в виде частиц <0.25 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость истирания агрегатов от времени обработки показана на рис. 1.

Для интерпретации результатов использовали модель агрегата, состоящего из внутреннего более плотного ядра и рыхлой периферии.

Наибольшее влияние на распределение структурных отделностей, получаемых в результате истирания агрегатов 2–1 мм, оказывали первые 5 ч обработки. Содержание агрегатов >1 мм уменьшилось почти на 20% в варианте залежь и на 30% в пару. При этом 4% (залежь) и 5% (пар) от взятой навески перешли во фракцию <0.25 мм. Полученные через 5 ч обработки частицы <0.25 мм, по-видимому, представляют более рыхлую (по сравнению с ядром) периферическую часть агрегатов. В пользу этого говорит и тот факт, что после 5 ч обработки выход частиц <0.25 мм резко упал: через 10 ч он составил 1.0 и 1.5% для вариантов залежь и пар соответственно; аналогичные выходы отмечены и через 15 ч; и близкие значения 1.8 (залежь) и 2.2% (пар) отмечены через 39 ч. Резкое уменьшение содержания фракции с диаметром частиц <0.25 мм также может быть связано с разной устойчивостью структурных отделностей к исти-

ранию. Проводя последовательное истирание агрегатов с предварительным изъятием продуктов предыдущего истирания, мы искусственно отбираем наиболее устойчивые из них. Структурные отделности 1–0.5 мм, видимо, также следует отнести к ядру агрегатов, так как они образуются при уменьшении агрегатов в процессе истирания до диаметра меньше 1 мм. Однако в силу небольшого выхода этих структурных отделностей и для упрощения модели их можно отнести и к переходной фракции, включающей в себя как внутреннюю, так и периферическую части агрегатов. Фракцию 0.5–0.25 мм следует считать переходной.

Для уточнения и подтверждения выводов, полученных на основе выхода размерных фракций в процессе истирания, в них было определено содержание С и N. Зависимость содержания С и N в структурных отделностях, получаемых при истирании агрегатов 2–1 мм, приведена на рис. 2а.

Однофакторный дисперсионный анализ не выявил значимых различий между структурными отделностями одного варианта и одной размерной фракции. Более того, не выявлено различий между структурными отделностями 1–0.5 и >1 мм, оставшихся после 39 ч обработки (выделены на нижней картинке рис. 2а). Стоит отметить, что дизайн эксперимента не позволял измерять содержание С и N во фракции >1 мм в промежуточное время обработки (через 5, 10 и 15 ч). При этом

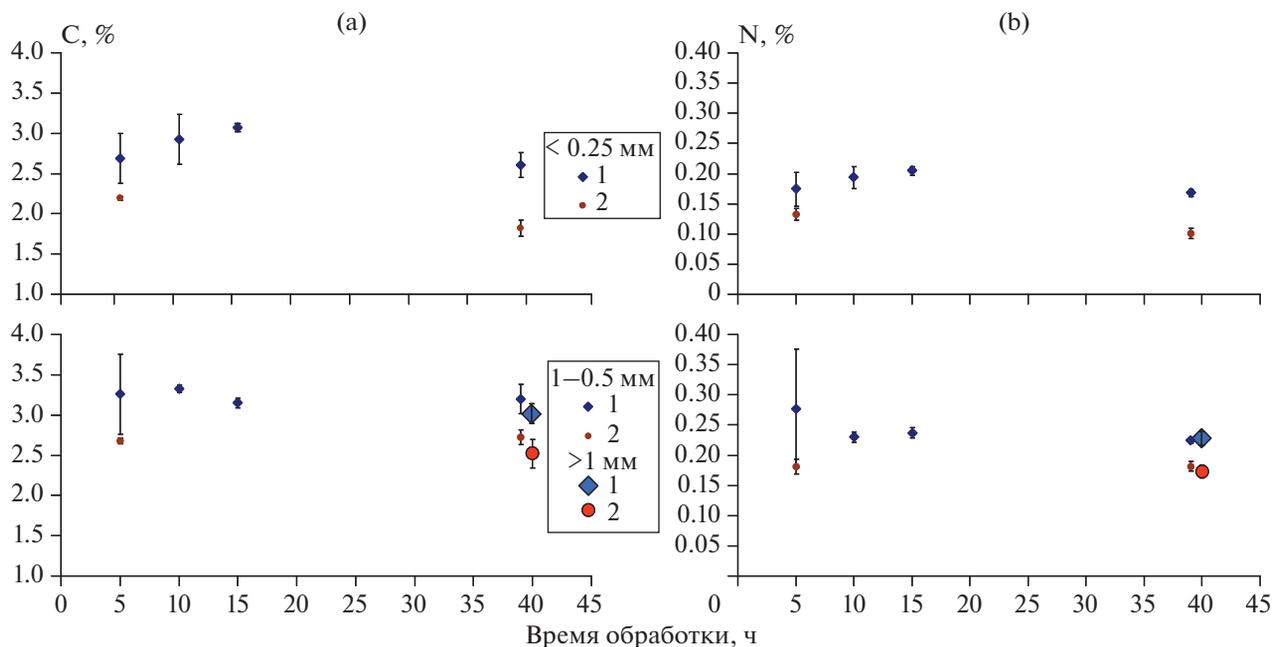


Рис. 2. Содержание С, % (а) и N, % (б) в зависимости от времени обработки агрегатов 2–1 мм в структурных отдельностях: <0.25 (вверху); 1–0.5 и >1 мм (внизу); типичные черноземы, варианты использования 17-летняя залежь после черного парования (1) и бессменный черный пар (2).

в крупных структурных отдельностях 1–0.5 и >1 мм содержание С было значимо больше по сравнению с частицами <0.25 мм. В залежи для фракции <0.25 мм показатель изменялся от 2.69 до 3.07%, а во фракциях 1–0.5 и >1 мм от 3.03 до 3.33%. Аналогично, но с меньшим разбросом проявлялась неоднородность по углероду в агрегатах пара: в частицах <0.25 мм содержание углерода изменялось в пределах 1.82–2.19%, а в крупных структурных отдельностях от 2.52 до 2.68%. Полученные результаты демонстрируют неоднородность агрегатов по содержанию С – его больше в ядре агрегата и меньше на периферии.

Аналогичная картина наблюдается и с распределением N в рассматриваемых агрегатах (рис. 2б).

Содержание N значимо не отличается для частиц <0.25 мм и для крупных структурных отдельностей 1–0.5 и >1 мм. При этом и в варианте залежь, и в варианте пар содержание N значимо больше в крупных структурных отдельностях, то есть внутри агрегатов. Отметим большой разброс значений рассматриваемого показателя во фракции 1–0.5 мм варианта залежь после пяти часов обработки (рис. 2б, внизу). Возможно, это связано с недостаточным временем обработки для четкого разделения периферической и внутренней частей агрегатов. В результате, по обоим основным количественным показателям ОВ показана неоднородность агрегатов.

На следующем этапе исследования методом пиролиза с ГХМС оценивали различия в молеку-

лярном составе ОВ на периферии и в центре агрегатов. Различия наглядно видны при распределении полученных из агрегатов 2–1 мм структурных отдельностей в пространстве главных компонент на основе их состава. Особенности неоднородности агрегатов 2–1 мм варианта залежь по молекулярному составу показаны на рис. 1.

Две первые главные компоненты, рассчитанные по молекулярному составу, описывают 53% различий между структурными отдельностями. Первая компонента – 41, вторая – 12%.

Видно, что по первой главной компоненте структурные отдельности разделились относительно стадии истирания, в процессе которой они образовались. Вне зависимости от стадии истирания, по молекулярному составу отделяется периферия агрегатов от внутренней части. За единственным исключением – все частицы <0.25 мм расположены в зоне отрицательных значений первой компоненты. Также за единственным исключением, в этой области расположены структурные отдельности, полученные после пяти часов обработки. В отрицательной зоне первой компоненты расположена половина структурных отдельностей 0.5–0.25 мм, а половина – в положительной, что указывает на переходный характер этой фракции.

В положительной зоне первой главной компоненты сосредоточены все полученные фракции >0.5 мм, за исключением двух структурных отдельностей 1–0.5 мм, полученных через 5 ч обра-

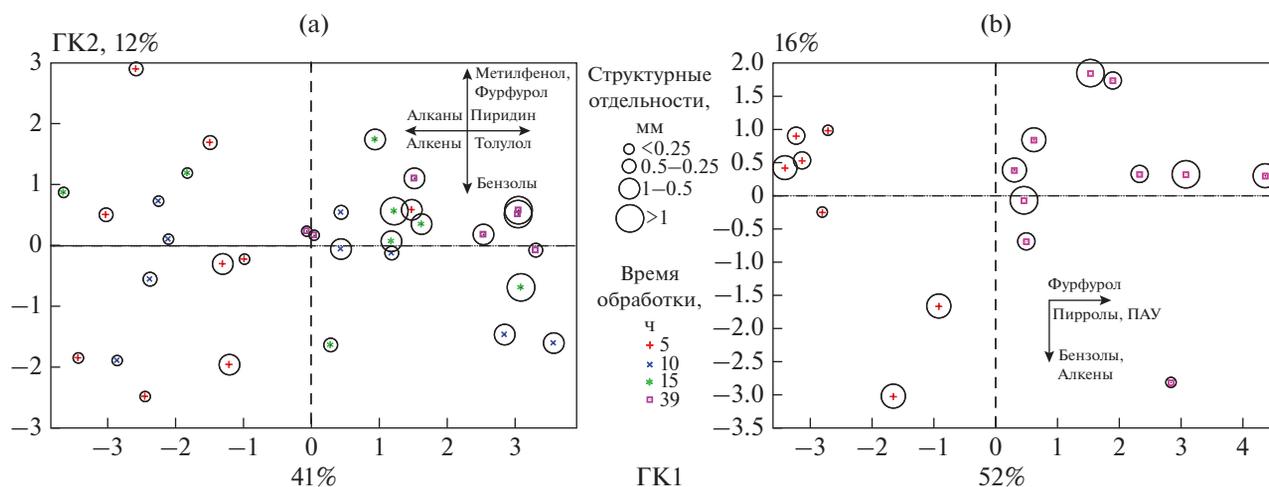


Рис. 3. Распределение структурных отдельностей разного размера и времени обработки, полученных из агрегатов 2–1 мм типичного чернозема в варианте использования залежь (а) и бессменный черный пар (б), на основе молекулярного состава их ОВ (аналитический пиролиз с ГХ МС).

ботки. Очевидно, пяти часов недостаточно для четкого отделения периферической части от ядра.

Анализ значений собственных векторов (табл. S1) позволяет выявить основные молекулярные маркеры, вносящие наибольший вклад в различия на пространстве главных компонент (рис. 3). В варианте залежь для внутренней части характерно возрастание доли пиридина и толуола. Для периферической части характерно увеличение в продуктах пиролиза доли алканов и алкенов. Недавно показано, что пиридин ассоциирован с пиролизатами растворимого и высокой степени разложения ОВ [20]. Схожие данные получены в работе [25], где высокая доля пиридина в продуктах пиролиза была характерна для наиболее разложившегося ОВ. Анализируя данные о природе азотсодержащих пиролизатов почвенного ОВ Schulten et al. [26], выявили негативную корреляцию между долей пиридина и содержанием N. Кроме того, пиролизаты белковых производных подобной взаимосвязи не демонстрировали. В результате авторы пришли к выводу, что пиридин в составе пиролизатов отражает содержание азотных соединений — конституционных составляющих почвенного ОВ, например шестичленных азотных соединений в гуминовых веществах [26].

Толуол трудно соотнести с каким-либо одним компонентом ОВ, он может образовываться при пиролизе разных по своему генезису и строению групп почвенного ОВ: лигнина, деградированного лигнина, кислотонерастворимой части растительных остатков (лигнин Класона), аминокислот и их производных, а также ГВ [11–13, 16, 17, 19, 28]. Учитывая, что относительное содержание маркера переработанного (и видимо, устойчивого) ОВ — пиридина — увеличивается в ядре агрегатов, возрастание доли толуола в пиролизатах

внутренней части агрегата тоже логично связать с увеличением доли устойчивой и переработанной части ОВ — лигнина и, вероятнее, деградированного лигнина.

В пиролизатах периферической части ОВ агрегатов варианта залежь возрастает относительное содержание алканов и алкенов — маркеров жирных кислот и микробных метаболитов, которые в свою очередь связаны с микробным разнообразием: большее количество алканов соответствует большому разнообразию жирных кислот [10] и большому биоразнообразию.

Результаты пиролиза демонстрируют, что внутри агрегатов 2–1 мм в типичном черноземе в варианте залежь после бессменного черного парования накапливаются более устойчивые компоненты ОВ, а по периферии наблюдается большее микробное разнообразие.

Различия по молекулярному составу ОВ в агрегатах 2–1 мм типичного чернозема в варианте землепользования черный пар в пространстве главных компонент показаны на рис. 3б. В варианте пар различия между структурными отдельностями были менее выражены, поэтому для наглядности в пространстве главных компонент рассматривались первая (5 ч) и последняя (39 ч) обработки. По первой компоненте отделяются обработка 5 и 39 ч, различия между периферией агрегатов и центром выражены слабо. Однако время истирания позволило разделить продукты истирания агрегатов по составу ОВ в зависимости от их устойчивости к истиранию во времени. Для продуктов пиролиза ОВ устойчивых к истиранию агрегатов характерна высокая доля фурфурола — производного полисахаридов, пирролов (маркеры пептидов) и ПАУ, которые являются пироли-

затами устойчивых соединений “черного углерода” [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные наглядно демонстрируют неоднородность распределения органического вещества в агрегатах 2–1 мм черноземов разного вида использования. По содержанию органического вещества четко видны различия между периферией и внутренней частью агрегатов. При этом большие значения содержания С и N наблюдаются внутри агрегатов и в варианте пар, и в варианте залежь после пара. Эти связи не зависят от вида использования черноземов.

Неоднородность качественного состава ОВ в агрегатах существенно зависит от вида использования: в варианте залежь четко видны отличия внутри агрегатов от их периферийной части. Для ядра характерно более переработанное и устойчивое ОВ, а для периферии наличие маркеров микробного разнообразия. Для агрегатов варианта пар подобных тенденций не обнаружено.

Проведенное исследование демонстрирует, что применение механического истирания — достаточно эффективный метод для изучения неоднородности макроагрегатов черноземов. На основе полученных данных можно свидетельствовать, что оптимальным временем истирания для отделения ядра агрегата от периферии является временной промежуток от 15 до 39 ч. Исходя из оптимизации работы, следует рекомендовать обработку 24 ч.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Величины собственных векторов показателей молекулярного состава ОВ структурных отделностей типичных черноземов (аналитический пиролиз с ГХ МС), полученные при классификации в пространстве главных компонент (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гарбуз С.А., Ярославцева Н.В., Холодов В.А.* Ферментативная активность внутри и снаружи водоустойчивых агрегатов в почвах разного вида использования // Почвоведение. 2016. № 3. С. 398–407.
2. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
3. *Пансю М., Готеру Ж.* Анализ почвы. Справочник. Минералогические, органические и неорганические методы анализа. СПб.: ЦОП Профессия, 2014. 800 с.
4. *Холодов В.А., Белобров В.П., Ярославцева Н.В., Яшин М.А., Юдин С.А., Ермолаев Н.Р., Дридигер В.К., Ильин Б.С., Лазарев В.И.* Влияние технологии прямого посева на распределение органического углерода и азота во фракциях агрегатов черноземов типичных, обыкновенных и южных // Почвоведение. 2021. № 2. С. 240–246. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21020076>
5. *Холодов В.А., Гарбуз С.А., Ярославцева Н.В., Миляновский Е.Ю., Яшин М.А.* Оценка методики выделения периферийной и внутренней частей почвенных агрегатов механическим истиранием // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2018. Вып. 93. С. 94–104. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2018-93-94-104>
6. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Фарходов Ю.Р., Белобров В.П., Юдин С.А., Айдиев А.А., Лазарев В.И., Фрид А.С.* Изменение соотношения фракций агрегатов в гумусовых горизонтах черноземов в различных условиях землепользования // Почвоведение. 2019. № 2. С. 184–193.
7. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Фарходов Ю.Р., Яшин М.А., Лазарев В.И., Ильин Б.С., Филиппова О.И., Воликов А.Б., Иванов А.Л.* Оптические характеристики экстрагируемых фракций органического вещества типичных черноземов в многолетних полевых опытах // Почвоведение. 2020. № 6. С. 691–702. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20060052>
8. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Яшин М.А., Фарходов Ю.Р., Ильин Б.С., Лазарев В.И.* Распределение органического углерода и азота в размерных фракциях агрегатов типичных черноземов // Почвоведение. 2021. № 3. С. 320–326. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21030072>
9. *Шейн Е.В.* Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
10. *Almendros G., González-Vila F.J., Arbelo C.D., González-Pérez J.A., Rodríguez A.R., Polvillo O., Armas C.M.* Molecular features of organic matter in diagnostic horizons from andosols as seen by analytical pyrolysis // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 80. № 2. P. 369–382.
11. *Aranda V., Ayora-Cañada M.J., Domínguez-Vidal A., Martín-García J.M., Calero J., Delgado R., Verdejo T., González-Vila F.J.* Effect of soil type and management (organic vs. conventional) on soil organic matter quality in olive groves in a semi-arid environment in Sierra Mágina Natural Park (S Spain) // Geoderma. 2011. V. 164(1–2). P. 54–63.
12. *Campo J., Nierop K.G.J., Cammeraat E., Andreu V., Rubio J.L.* Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to study changes in the organic matter of macro- and microaggregates of a Mediterranean soil upon heating // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218(30). P. 4817–4827.
13. *Ceccanti B., Masciandaro G., Macci C.* Pyrolysis-gas chromatography to evaluate the organic matter quality of a mulched soil // Soil Tillage Res. Elsevier. 2007. V. 97. № 1. P. 71–78.
14. *Chenu C., Hassink J., Bloem J.* Short-term changes in the spatial distribution of microorganisms in soil aggregates as affected by glucose addition // Biol. Fertil. Soils. 2001. V. 34. P. 349–356. <https://doi.org/10.1007/s003740100419>

15. *Derenne S., Quenea K.* Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2015. V. 111. P. 108–120.
16. *Dignac M.F., Houot S., Derenne S.* How the polarity of the separation column may influence the characterization of compost organic matter by pyrolysis-GC/MS // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2006. V. 75(2). P. 128–139.
17. *El Fels L., Lemee L., Ambles A., Hafidi M.* Identification and biotransformation of lignin compounds during co-composting of sewage sludge-palm tree waste using pyrolysis-GC/MS // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2014. V. 92. P. 26–35.
18. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps // FAO. World Soil Resources Reports. 2014. V. 106. 203 p.
19. *Kebelmann K., Hornung A., Karsten U., Griffiths G.* Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components // *Biomass and Bioenergy*. 2013. V. 49. P. 38–48.
20. *Lopes-Mazzetto J.M., Schellekens J., Vidal-Torrado P., Buurman P.* Impact of drainage and soil hydrology on sources and degradation of organic matter in tropical coastal podzols // *Geoderma*. 2018. V. 330(5). P. 79–90.
21. *Mummey D.L., Stahl P.D.* Analysis of Soil whole- and inner-microaggregate bacterial communities // *Microb. Ecol.* 2004. V. 48. P. 41–50. <https://doi.org/10.1007/s00248-003-1000-4>
22. *Ranjard L., Poly F., Combrisson J., Richaume A., Goubiere F., Thioulouse J., Nazaret S.* Heterogeneous cell density and genetic structure of bacterial pools associated with various soil microenvironments as determined by enumeration and DNA fingerprinting approach (RISA) // *Microb. Ecol.* 2000. V. 39. P. 263–272. <https://doi.org/10.1007/s002480000032>
23. *Ranjard L., Richaume A., Jocteur-Monrozier L., Nazaret S.* Response of soil bacteria to Hg(II) in relation to soil characteristics and cell location // *FEMS Microbiol. Ecol.* 1997. V. 24. P. 321–331. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.1997.tb00449.x>
24. *Reichel R., Patzelt D., Barleben C., Rosendahl I., Ellerbrock R.H., Thiele-Bruhn S.* Soil microbial community responses to sulfadiazine-contaminated manure in different soil microhabitats // *Appl. Soil Ecol.* 2014. V. 80. P. 15–25.
25. *Schellekens J., Buurman P., Pontevedra-Pombal X.* Selecting parameters for the environmental interpretation of peat molecular chemistry – A pyrolysis-GC/MS study // *Org. Geochem.* 2009. V. 6. P. 678–691.
26. *Schulten H.R., Sorge C., Schnitzer M.* Structural studies on soil nitrogen by Curie-point pyrolysis – gas chromatography/mass spectrometry with nitrogen-selective detection // *Biol. Fertil. Soils*. 1995. V. 3. P. 174–184.
27. *Six J., Bossuyt H., Degryze S., Denef K.* A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics // *Soil Tillage Res.* 2004. V. 79. P. 7–31.
28. *Vancampenhout K., Wouters K., De Vos B., Buurman P., Swennen R., Deckers J.* Differences in chemical composition of soil organic matter in natural ecosystems from different climatic regions – A pyrolysis-GC/MS study // *Soil Biol. Biochem.* 2009. V. 41(3). P. 568–579.

Heterogeneity of Organic Matter of Aggregates of Protocalcic Chernozems

V. A. Kholodov¹, *, Yu. R. Farkhodov¹, N. V. Yaroslavtseva¹,
A. R. Ziganshina^{1, 2}, and S. V. Maximovich^{1, 2}

¹ Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: vkholod@mail.ru

Layers were step-by-step removed from macroaggregates 2–1 mm of Protocalcic Chernozems by successive abrasion in a revolving rotator during 5, 10, 15 and 39 hours. During processing, the aggregates were divided into fractions with sizes >1, 1–0.5, 0.5–0.25 and <0.25 mm. The content of carbon and nitrogen was determined in the obtained structural separations, and the molecular structure of organic matter was evaluated by the method of analytical pyrolysis with gas chromatographic separation of products and mass detection. In the work, samples of long-term experiments were used, a variant with tilled fallow and unmanaged fallow. It is shown that the particles obtained by abrasion with size <0.25 mm belong to the peripheral part of the aggregates, they contain significantly less carbon and nitrogen compared to the inner part of the aggregates – structural separations >0.5 mm and treatment on a rotator for at least 10 hours. The described dependence is observed both for aggregates of tilled fallow and unmanaged fallow. In addition, for the aggregates of the unmanaged fallow, clear differences in the molecular composition organic matter of the outer from the inner part of the aggregates are shown.

Keywords: aggregates, soil organic matter, pyrolysis GC/MS, long-term experiments, Protocalcic Chernozems, pyridine, toluene