

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН
Санкт-Петербургский государственный университет
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Общество почвоведов им. В.В. Докучаева
Общество по изучению гуминовых веществ им. Д.С. Орлова
Региональное отделение СНГ Международного гуминового общества
Почвенный институт им В.В. Докучаева РАСХН

МАТЕРИАЛЫ
VI ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
с международным участием

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В БИОСФЕРЕ

*Сыктывкар, Республика Коми, Россия
6–10 октября 2014 г.*



PROCEEDINGS
OF THE 6TH ALL-RUSSIAN SCIENTIFIC CONFERENCE
with International Participation

HUMIC SUBSTANCES IN THE BIOSPHERE

*Syktывkar, Komi Republic, Russia
October 6–10, 2014*

СЫКТЫВКАР
2014

УДК 631.4(207)(063)
ББК 40.3

Материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием «Гуминовые вещества в биосфере». Сыктывкар, 2014. 194 с. (Коми НИЦ УрО РАН).

Сборник материалов конференции посвящен широкому кругу вопросов в области теоретических и прикладных проблем изучения гуминовых веществ в биосфере: почвах (в том числе палеопочвах), водах, торфах и других природных средах; представлены новые подходы и методы исследования гуминовых кислот, их функций, структуры, взаимодействия с различными компонентами экосистем как в естественных условиях, так и при техногенезе.

Материалы конференции опубликованы в авторской редакции.

Ответственные за выпуск

д.с.-х.н. В.А. Безносиков, к.б.н. Е.Д. Лодыгин, к.б.н. Р.С. Василевич

Proceedings of the 6th All-Russian Scientific Conference with International Participation «Humic substances in the biosphere». Syktyvkar, 2014. 194 p. (Komi SC UrD RAS).

The proceedings of the conference cover a large number of theoretical and applied study questions on humic substances in the biosphere: in soils (including paleosols), waters, peats, and other natural environments. They highlight new approaches and study methods of humic substances, their functions, interactions with different ecosystemic components in both natural and technogenic conditions. The conference proceedings are published without revision.

Responsible for publication

V.A. Beznosikov, E.D. Lodygin, R.S. Vasilevich

Материалы опубликованы при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-04-20420-г).

ISBN 978-5-89606-529-6

© Институт биологии
Коми НИЦ УрО РАН, 2014
© Коми НИЦ УрО РАН, 2014

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: Дегтева С.В., д.б.н., директор Института биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Зам. председателя:

Шоба С.А., член-корреспондент РАН, президент Общества почвоведов им. В.В.Докучаева, МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва)

Безносиков В.А., д.с.-х.н., профессор, зав. лаб. химии почв Института биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Чуков С.Н., д.б.н., профессор СПбГУ, председатель подкомиссии «Органическое вещество почв» Общества почвоведов им. В.В.Докучаева (С.-Петербург)

Члены комитета:

Арчегова И.Б., д.б.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Безуглова О.С., д.б.н., профессор, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону)

Дергачева М.И., д.б.н., профессор, Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (Новосибирск)

Ковалева Н.О., д.б.н., ИЭП МГУ (Москва)

Комиссаров И.Д., д.б.н., профессор, ТГСХА (Тюмень)

Макаров М.И., д.б.н., профессор, МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва)

Перминова И.В., д.х.н., профессор, МГУ им. М.В. Ломоносова, координатор Регионального отделения СНГ Международного гуминового общества (IHSS) (Москва)

Трофимов С.Я., д.б.н., профессор, МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва)

Фокин А.Д., д.б.н., профессор, РГАУ - МСХА им. К.А. Тимирязева (Москва)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: Безносиков В.А., д.с.-х.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Зам. председателя: Лаптева Е.М., к.б.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Секретарь: Лодыгин Е.Д., к.б.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Члены комитета:

Василевич Р.С., к.б.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Виноградова Ю.А., к.б.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Габов Д.Н., к.б.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Дымов А.А., к.б.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Каверин Д.Н., к.г.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Кузьмина Е.С., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Шамрикова Е.В., к.б.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар)

Глубокоуважаемые коллеги!

Сегодня мы проводим VI Всероссийскую конференцию с международным участием «Гуминовые вещества в биосфере». Ставшая уже традиционной, она привлекает большое внимание ученых не только в России, но и в странах ближнего и дальнего зарубежья. Об этом говорит и большое число участников, и постоянное расширение научной тематики конференции. Впервые она проводится не в Москве или Санкт-Петербурге, а в крупном региональном исследовательском центре – Институте биологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар), где сложилась перспективная научная школа в области исследования гумусовых веществ северных почв.

За четыре года после V конференции, которая проходила в Санкт-Петербурге, появились новые идеи в исследовании химии гумусовых веществ. Эти проблемы будут обсуждаться в заключительной части конференции на Круглом столе: «Современные представления о природе гуминовых веществ».

Не меньший интерес ученых вызывают и традиционные вопросы биосферных функций гуминовых веществ, как крупнейшего резервуара углерода и азота, от устойчивости и эволюции которого в условиях продолжающегося потепления в значительной степени зависит судьба почвенного покрова и климата Земли, и ее биосферы. Кроме того, гумус как «страж почвенного плодородия» играет важную роль в обеспечении устойчивой биологической продуктивности почв в условиях современных агроценозов, что имеет большое значение в обеспечении продовольственной безопасности России.

На участие в VI Всероссийской конференции с международным участием «Гуминовые вещества в биосфере» было получено более 100 заявок из разных стран, разных регионов России и из Украины, Белоруссии, Литвы, Чили. Тематика конференции представлена шестью тематическими секциями:

1. Функции гуминовых веществ в биосфере.
2. Структурные параметры гуминовых веществ и современные методы их изучения.
3. Гуминовые вещества палеопочв.

4. Гуминовые вещества в условиях техногенеза.
5. Гуминовые препараты и их применение.
6. Гумусное состояние почв, региональные аспекты.

Все материалы конференции, представленные в сборнике, даются в авторской редакции.

Желаю всем участникам конференции взаимно обогащающих дискуссий и плодотворной работы!

Председатель подкомиссии
«Органическое вещество почв»
Докучаевского общества почвоведов
и «Общества по изучению гумусовых веществ им. Д.С. Орлова»
С.Н. Чуков

Секция 1. ФУНКЦИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В БИОСФЕРЕ

EFFECT OF SOIL ORGANIC MATTER AND DISSOLVED ORGANIC CARBON ON COPPER SOLUBILITY IN SEMIARID SOILS

A. Neaman¹, P. Mondaca¹, S. Sauve²

¹ Escuela de Agronomía, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Quillota, Chile

² Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, QC, Canada

E-mail: *alexander.neaman@ucv.cl*

INTRODUCTION

Chile is the first producer of copper in the world. The environmental problems historically associated with copper mining are widely known, particularly in relation to the contamination of agricultural soils by metals. The evaluation of the potential risks and the toxicity of metals in soils requires an assessment of the proportion of the total metal that is present in a mobile and potentially bioavailable form (Sauve et al., 2000). An approach for estimating bioavailability consists in simple separation between total and dissolved pools since soluble metals present higher potential bioavailability (Sauve, 2003). Solid-liquid partition coefficient (K_d) is another proxy of estimating metal bioavailability (Sauve et al., 2000). The complex stability constants of Cu^{2+} with all organic ligands are the greatest among the divalent cations as predicted by the Irving-Williams series. Therefore, the aim of this study was to determine the effect of soil organic matter and dissolved organic carbon on Cu solubility and partitioning in agricultural soils affected by mining activities in central Chile.

MATERIALS AND METHODS

Total and soluble Cu concentration, soil organic matter (SOM) and dissolved organic carbon (DOC) contents were determined in 86 agricultural soils by routine methods. Partition coefficients of Cu ($K_d\text{-Cu}$) and SOM ($K_d\text{-SOM}$) were calculated for each sample according to the following equations, where Cu_T and Cu_{sol} are total and soluble

Cu concentrations, respectively, while SOC and DOC are soil and dissolved organic carbon, respectively:

$$K_d\text{-Cu (L kg}^{-1}\text{)} = \frac{[\text{Cu}_T](\text{mg kg}^{-1})}{[\text{Cu}_{\text{Soil}}](\text{mg L}^{-1})} \quad K_d\text{-SOM (L kg}^{-1}\text{)} = \frac{[\text{SOC}](\text{mg kg}^{-1})}{[\text{DOC}](\text{mg L}^{-1})}$$

Higher values of the partition coefficient $K_d\text{-Cu}$ mean a stronger affinity to the soil solid phase, i.e. mean lower solubility of Cu. On the other hand, higher values of the partition coefficient $K_d\text{-SOM}$ mean lower solubility of SOM.

RESULTS AND DISCUSSION

The studied soils were Entisols with a loamy texture. The physicochemical characteristics of the soils are given in table 1. SOM and DOC contents were correlated in a linear and positive way ($R^2 = 0.35$; $p < 0.001$).

Table 1

Physicochemical characteristics of the soils

Cu_T , mg kg^{-1}	Cu_{sol} , $\mu\text{g L}^{-1}$	$K_d\text{-Cu}$, L kg^{-1}	pH	SOM, %	DOC, mg L^{-1}	$K_d\text{-SOM}$, L kg^{-1}
56–4441	37–2364	161–9922	6.2–7.8	1.2–6.2	4–150	222–2655

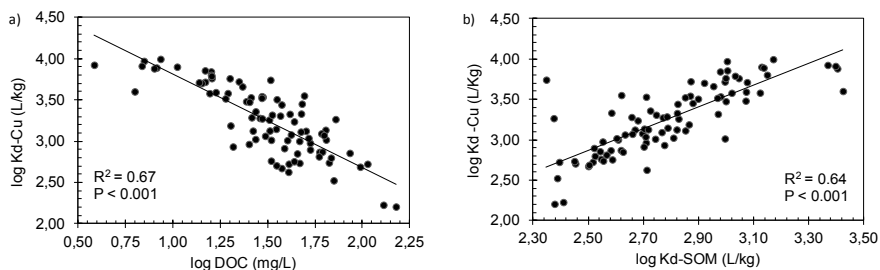
Multiple linear regressions revealed a significant influence of total Cu and SOM upon Cu solubility (table 2), which is consistent with the reported findings of relative insensitivity of Cu solubility to pH (Sauve et al., 1997; Luo et al., 2006). However, SOM had the opposite effect on Cu solubility in different studies due to differences in soil pH. Specifically, McBride (1994) reported that metal solubility decreases with pH up to values of 6–7, but then increases at higher pH values. Therefore, in neutral to alkaline soils used in this study, SOM enhances Cu solubility through the formation of dissolved organic complexes, while SOM sorbs Cu and reduces its solubility in acidic soils.

Table 2

Linear regression equations for the logarithm of soluble Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$) in different studies

Study	Regression model	R^2
Present study	$0.69 + 0.50 \log \text{Cu}_T + 0.73 \log \text{SOM}$	0.36
Present study	$-1.01 + 0.75 \log \text{Cu}_T + 0.95 \log \text{DOC}$	0.70
Sauve et al. (1997)	$0.12 + 0.88 \log \text{Cu}_T - 0.50 \log \text{SOM}$	0.72

All the variables were significant in the regression models ($p < 0.05$).



Effect of DOC and partitioning of soil organic matter on partitioning of Cu in the studied soils.

When replacing SOM by DOC in the equation, the coefficient of determination was significantly improved (table 2), which is consistent with the findings that 95 % of Cu in soil solution may be complexed with DOC (Sauve et al., 1997). Hence, Cu solubility in the studied soils was controlled by DOC.

The solid-liquid partitioning coefficients of Cu were significantly correlated with DOC content and solid-liquid partitioning coefficients of SOM (see figure), suggesting that soil organic matter and dissolved organic carbon play key roles in controlling Cu solubility and partitioning in the studied semiarid soils.

This study was funded by the FONDECYT project 1130041.

REFERENCES

Luo X.-S., Zhou D.-M., Liu X.-H., Wang Y.-J. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. A131. P. 19–27.

McBride M.B. *Environmental Chemistry of Soils*. New York, NY: Oxford University Press, 1994. 416 p.

Sauve S., McBride M.B., Norvell W.A., Hendershot W.H. Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: Effects of copper level, pH and organic matter // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1997. Vol. 100. P. 133–149.

Sauve S., Hendershot W.H., Allen H.E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated Soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter // *Environmental Science and Technology*. 2000. Vol. 34. P. 1125–1131.

Sauve S. The role of chemical speciation in bioavailability. In «Bioavailability, toxicity and risk relationships in ecosystems» (R. Naidu, V.V.S.R. Gupta, S. Rogers, R.S. Kookana, N.S. Bolan and D.C. Adriano, eds.). Enfield, NH, USA: Science Publishers, Inc. 2003. P. 59–82.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЧВ ЮГА СРЕДНЕЙ СИБИРИ

И.Б. Воробьева

Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, Иркутск, Россия

E-mail: irene@irigs.irk.ru

Для углубленного познания природы и функционирования черноземных почв в условиях юга Средней Сибири актуально изучение экологических функций почв в зависимости от гидротермических условий. Работы, посвященные связи почвенного профиля и природной среды, имеют определенную актуальность. Наиболее интегральной функцией почв является почвенное плодородие, которое определяется взаимодействием всех свойств и функций почвы (Добровольский, Никитин, 1986). Гумус – наиболее характерная и существенная часть почвы, с которой в основном связано плодородие.

Гумусовые вещества в почвах осуществляют различные функции. Гуминовые кислоты выполняют консервативную роль, придавая почвам устойчивые признаки, обуславливая их многие важнейшие свойства и функции, главные из которых: аккумулятивная, транспортная, регуляторная, протекторная и физиологическая. Совокупность выявленных функций позволяет достаточно полно понять экологическую роль гумусовых веществ (Орлов, 1990).

Цель данной работы – анализ регуляторной функции гумусовых веществ в черноземных почвах с использованием температурных параметров.

Регуляторная функция гумусовых веществ сложна и разнопланова. Она объединяет множество различных явлений и процессов в почвах. В регуляторной функции гуминовых веществ выделяется несколько главных составляющих: 1) формирование почвенной структуры и водно-физических свойств почв; 2) регулирование реакций ионного обмена между твердыми и жидкими фазами; 3) влияние на кислотно-основные и окислительно-восстановительные режимы; 4) регулирование условий питания живых организмов; 5) регулирование теплового режима почв и атмосферы (Орлов, 1990).

Исследования проводились на физико-географическом стационаре Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН. Изучение черноземов островной лесостепи Назаровской котловины юга Средней Сибири позволило получить оригинальный материал по современному состоянию природных черноземных почв. Детальному исследованию

дованию послужили черноземные почвы фаций: 5 – трансэлювиальной лугово-степной разнотравно-злаковой с черноземом слабовыщелоченным среднемогучим; 7 – элювиальной разнотравно-ковыльной с черноземом обыкновенным карбонатным.

Отбор образцов осуществлялся в летний период, в момент максимального накопления биомассы. Для регистрации температуры почвы во времени на глубине 20 см были использованы измерители температуры «Термохрон». Регистрация температурных значений проводилась через равные заданные промежутки времени (частота измерений 3 ч, погрешность ± 0.5 °С, получено около 3100 измерений). Датчики температуры были установлены в черноземе обыкновенном карбонатном в июле 2009 г. и сняты показания температуры почвы в июле 2011 г.

Черноземы островной лесостепи Назаровской котловины характеризуются маломощным гумусовым горизонтом, слабой дифференцированностью на генетические горизонты, недостаточным развитием гумусового профиля. Выявлено резкое уменьшение количества органического углерода сразу же под гумусовым горизонтом, что связано с температурным режимом, способствующем активной микробиологической деятельности в верхних горизонтах. Почвы имеют близкую к нейтральной или нейтральную реакцию среды, за исключением карбонатных горизонтов, где значения pH – 8.8. Сумма поглощенных оснований в верхних горизонтах равна 55.8–49.9 мг экв/100 г почвы, плавно уменьшаясь вниз по профилю. Содержание CO₂ карбонатов в черноземе обыкновенном карбонатном (т. 7) увеличивается сверху вниз (с 7.5 до 10.6%). Содержание органического углерода уменьшается от 6.84–6.04 в верхних горизонтах до 0.40% в нижних. Обогащенность органического вещества азотом – высокая. Гумус чернозема слабовыщелоченного среднемогучего (т. 5) – фульватно-гуматного типа, в середине органофилия тип гумуса изменяется на гуматный за счет относительно большого накопления гуминовых кислот. Гумус чернозема обыкновенного карбонатного (т. 7) характеризуется гуматным типом с переходом через гуматно-фульватный в фульватный. Степень гумификации черноземов – средняя по всему почвенному профилю, за исключением чернозема слабовыщелоченного, где степень гумификации изменяется от средней до высокой.

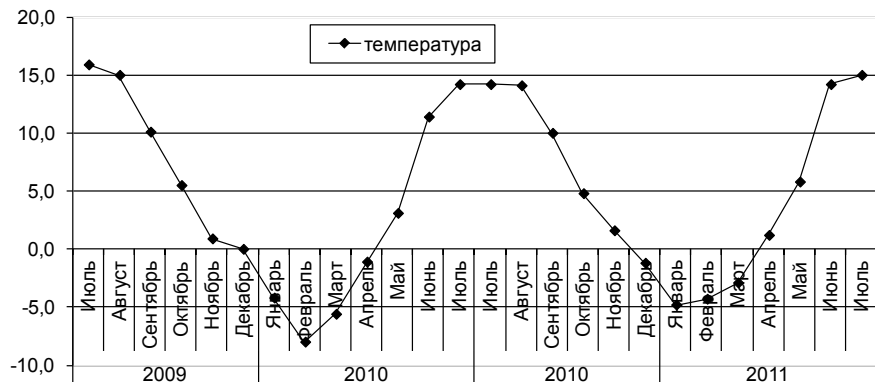
Для оценки теплового режима почв проведен учет климатических условий. Измерения температуры чернозема обыкновенного карбонатного (т. 7) на глубине 20 см с июля 2009 по июль 2011 г. с использованием датчиков «Термохрон» показали, что минимальные температуры выявлены с середины февраля до середины марта, тогда как минимальные температуры воздуха зафиксированы

с середины января до середины февраля, что является следствием инерционных свойств почвы (см. рисунок).

По данным метеостанции «Шарыпово», среднемесячные значения температуры на поверхности почвы с сентября по апрель отрицательные, с мая по август – положительные. Максимум температуры на поверхности почвы наблюдается в июле, а минимум – в феврале. На глубине 20 см среднемесячные значения температуры с декабря по апрель отрицательные, а с мая по декабрь – положительные. Переход температуры через ноль осуществляется для воздуха осенью в октябре, а весной – в первой декаде апреля, тогда как в почве осенний переход – в середине декабря, а весенний – на рубеже апреля и мая (2010 г.) и марта – апреля (2011 г.). Установлено, что минимальные температуры в 2010 г. фиксировались в феврале с более низкими значениями, а в 2011 г. – в январе-марте и выше.

В результате проведенных исследований выявлено, что черноземные почвы Назаровской островной лесостепи характеризуются слабой дифференцированностью на генетические горизонты, недостаточным развитием гумусового профиля и, как следствие, мало-мощным гумусовым горизонтом. Установлено, что минимальные температуры в черноземе обыкновенном карбонатном на глубине 20 см в одни годы фиксировались в феврале (с более низкими значениями), а в другие – в январе-марте (с более высокими температурами).

Таким образом, исследования показывают, что регуляторная функция гумусовых веществ черноземных почв островной Назаровской лесостепи юга Средней Сибири является отображением гидротермических условий.



Изменения температуры в черноземе обыкновенном карбонатном (20 см).

ЛИТЕРАТУРА

Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Экологические функции почв. М.: Изд-во МГУ, 1986. 136 с.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТУНДРОВЫХ БУГРИСТЫХ ТОРФЯНИКАХ

Д.Н. Габов, В.А. Безносиков, И.В. Груздев, Е.В. Яковлева
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
E-mail: gabov@ib.komisc.ru

В настоящее время для дальнейшего познания фундаментальных процессов гумусообразования и накопления специфических и неспецифических органических соединений в тундровых торфяниках требуется переход на молекулярный уровень исследований с использованием современных физико-химических методов анализа. Продукты деструкции гумусовых веществ являются природными источниками органических соединений: фенолов, карбоновых кислот, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), *n*-алканов и др., включающихся в общий круговорот углерода. Изменение уровней содержания различных органических соединений в почвах может быть связано как с геохимическим фоном, в том числе утечкой и эрозией ископаемого углерода, так и с новообразованием, разложением или вовлечением в качестве ядер поликонденсации в процесс образования высокомолекулярных гумусовых соединений (Геннадиев и др., 1996). Неспецифические органические соединения как липидные биомаркеры могут помочь в идентификации состава почвенного органического вещества, реконструировать экологические условия прошлого и дать оценку микробной деградации в отложениях торфа (Meurers, Ishiwatari, 1993) и изучении последовательности торфонакопления (Zheng et al., 2007; Zhou et al., 2010).

Цель работы – комплексная оценка содержания неспецифических органических соединений-биомаркеров в тундровых бугристых торфяниках Республики Коми. Задачи работы – выявление закономерностей трансформации и накопления органических соединений торфяников, обуславливающих геохимическую дифференциацию исследуемых соединений на профильном уровне, поиск возможностей их использования как маркеров глобального изменения климата.

Исследования проведены в Большеземельской тундре в Воркутинском р-не Республики Коми с распространением массивно-островной многолетней мерзлоты. Объектами изучения были тундровые бугристые торфяники. В основу определения неспецифических органических соединений в почвах положены стандартные алгоритмы пробоподготовки, которые включают в себя этапы экстракции органических соединений органическими растворителями с помощью УЗ-обработки, разделения экстрактов от сопутствующих примесей и качественное и количественное определение компонентов различными физико-химическими методами.

В горизонтах бугристых торфяников доминируют высокомолекулярные *n*-алканы с «нечетным» числом атомов углерода (C_{23} - C_{33}) и карбоновые кислоты с «четным» числом атомов углерода (C_{16} - C_{30}). Распределение *n*-алканов (рис. 1) и карбоновых кислот по профилю торфяников совпадает с присутствием определенных остатков растительности, сформированной как в современных условиях, так и в периоды голоцена. Поэтому изучение различных соотношений (биомаркеров) *n*-алканов и карбоновых кислот может дать информацию о формирующей торфяники растительности и палеогидрологических условиях прошлого времени.

Пул ПАУ в горизонтах, сформировавшихся в современных условиях, представлен как низкомолекулярными 2-4-ядерными, так и высокомолекулярными 5,6-ядерными ПАУ (рис. 2). Отмечено значительное увеличение высокомолекулярных 5,6-ядерных ПАУ (в особенности бензперилена) в торфяных горизонтах, сформированных в голоцене при более влажных и теплых условиях атлантического климатического оптимума.

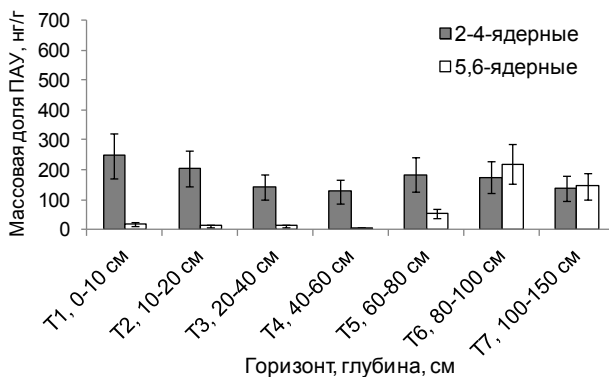


Рис. 1. Распределение *n*-алканов в профилях тундровой мерзлотной остаточной торфяной почвы.

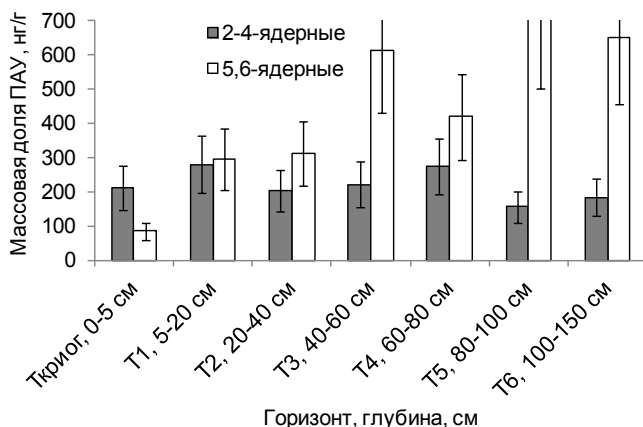


Рис. 2. Распределение ПАУ в профилях тундровой мерзлотной остаточной торфяной почвы.

Вертикальное распределение ПАУ в почвах бугристых торфяников обуславливается криогенными процессами (режимом промерзания-оттаивания) и процессом торфонакопления. Полиарены, образующиеся в результате разложения органического вещества торфа, концентрируются в нижних мерзлотных горизонтах, где происходит их относительное накопление и консервация.

Характерные спектры распределения *n*-алканов, карбоновых кислот и полиаренов в сезонно-оттаивающих слоях и многолетней мерзлоте торфяников возможно использовать в качестве маркеров глобального изменения климата высоких широт.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-04-31303 и проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН № 14-4-НП-51.

ЛИТЕРАТУРА

Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Флоровская В.Н. и др. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: Изд-во МГУ, 1996. 196 с.

Meyers P.A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments // *Organic geochemistry*. 1993. Vol. 20. P. 867–900.

Zheng Y., Zhou W., Meyers P.A., Xie S. Lipid biomarkers in the Zoige-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China // *Organic Geochemistry*. 2007. Vol. 38. P. 1927–1940.

Zhou W., Zheng Y., Meyers P.A. et al. Postglacial climate-change record in biomarker lipid compositions of the Hani peat sequence, northeastern China // *Earth and Planetary Science Letters*. 2010. Vol. 294. P. 37–46.

АМФИФИЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ГУМУСА КАК ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕЛИННЫХ И ПАХОТНЫХ ПОЧВ ОРЕНБУРГСКОГО ПРЕДУРАЛЬЯ

Т.М. Достова

Оренбургский государственный университет», Оренбург, Россия

E-mail: tatyana_dost@mail.ru

Главная роль в формировании физических свойств почв принадлежит амфифильным (гидрофобно-гидрофильным) компонентам органического вещества почвы. Одни из них обеспечивают образование устойчивой почвенной структуры (гидрофобные компоненты), другие ответственны за доступность элементов питания для растений и почвенной биоты, а также за перенос веществ в органо-минеральных комплексах (гидрофильные компоненты) (Шеин и др., 2003; Милановский и др., 2005; Милановский, 2009).

В этой связи важным является общее представление о зависимостях между физическими свойствами почв и амфифильными составляющими гумуса основных подтипов почв Оренбургского Предуралья и закономерностях их динамики под влиянием длительного сельскохозяйственного освоения.

В качестве объектов исследования использовались выщелоченные черноземы южной лесостепи и обыкновенные черноземы настоящей степи Предуралья, расположенные под хорошо сохранившейся естественной растительностью (целина) и на участках длительного сельскохозяйственного использования (пашня). Участки целины и пашни находились на выровненных пространствах, т.е. в сравнительных условиях ландшафта. По гранулометрическому составу все почвы соответствовали средним суглинкам.

Фракционирование гуминовых кислот проводилось методом дробного осаждения (Орлов и др., 1976; Скоупс, 1985; Милановский, 2000; Заварзина и др., 2008). Результаты исследования указали на доминирование в верхнем слое гидрофобных фракций гумуса, которое можно объяснить вымыванием гидрофильных гумусовых веществ. Внутрипочвенный сток растворяет гидрофильные молекулы и переносит их в нижележащие горизонты, где и происходит их осаждение.

Первичную информацию об элементах строения гумусовых веществ дают значения их коэффициентов цветности. Величина коэффициента цветности обуславливается окраской гумусовых веществ, которая в свою очередь зависит от степени гумификации (Schnitzer, 1978; Орлов, 1990; Заварзина и др., 2008). Таким образом, нарастание коэффициента цветности по фракциям при их

последовательном высаливании, по всей видимости, обусловлено именно ростом степени ароматичности молекул гуминовых кислот исследуемых почв. Коэффициент цветности, характеризующий угол наклона спектра, увеличивается во фракциях гуминовых кислот, последовательно высаливающихся при увеличении концентрации соли в растворе, что согласуется с данными Е.Ю. Милановского (2006) и связано с переходом от высокомолекулярных к низкомолекулярным фракциям гуминовых кислот (от гидрофобных к гидрофильным фракциям).

Исследование физических свойств почв проводилось в соответствии со стандартными методиками: структурный состав – по методу Н.И. Савинова, водопроницаемость – методом трубок по Н.А. Качинскому (Русанов и др., 2008, 2010). Из данных послойного исследования структурного состояния анализируемых почв следует, что структура чернозема выщелоченного как на целинном, так и на пахотном участках характеризуется как хорошая по содержанию агрономически ценных агрегатов (коэффициент структурности, соответственно, 6.6–2.5 и 2.4–18.1); чернозема обыкновенного – хорошая структура на целинном и пахотном участках (коэффициент структурности 1.7–2.3 и 5.1–6.0, соответственно).

При определении плотности черноземов наблюдались высокие значения для пахотных почв в слое 20–30 см, что объясняется тем, что, по сути, этот слой входит в состав так называемой «плужной подошвы».

Важным показателем физических свойств почв является водопроницаемость, которая взаимосвязана с гранулометрическим составом и оструктуренностью почв. Кроме того, водопроницаемость находится в прямой зависимости от плотности почвы. Определение скорости водопроницаемости исследуемых почв дало следующие результаты: для целинного участка выщелоченного чернозема скорость водопроницаемости составила 140 мм/ч, для пахотного – 78 мм/ч; для чернозема обыкновенного: целинный участок – 115 мм/ч, пахотный участок – 63 мм/ч. На пахотном участке наблюдается снижение показателя водопроницаемости, что связано с наличием «плужной подошвы».

Таким образом, установлена зависимость между амфифильными свойствами почвенной органики и физическими свойствами почв (структурный состав, плотность, водопроницаемость). Так водопроницаемость определяется структурно-агрегатным составом почв, который регулируется гидрофобно-гидрофильными свойствами гумуса. Именно гидрофобная часть гумуса отвечает за структурный состав и плотность черноземов, которые влияют на скорость водопроницаемости почв.

ЛИТЕРАТУРА

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.

Милановский Е.Ю. Амфифильные компоненты гумусовых веществ почв // Почвоведение. 2000. № 6. С. 706–715.

Милановский Е.Ю., Шейн Е.В., Русанов А.М. и др. Почвенная структура и органическое вещество типичных черноземов Предуралья под лесом и многолетней пашней // Вестник ОГУ. 2005. № 2. С. 113–117.

Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почвы как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.

Орлов Д.С., Глебова Г.И., Мироненкова Т.И. Фракционирование гуминовых кислот методом дробного осаждения // Научные докл. высш. школы. Биологические науки. 1976. № 10. С. 125–129.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 132 с.

Русанов А.М., Анилова Л.В., Прихожай Н.И. Учебно-полевая практика по почвоведению: методические указания. Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2008. 70 с.

Русанов А.М., Анилова Л.В. Основы почвоведения: методические указания к лабораторным занятиям. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2010. 87 с.

Скоупс Р. Методы очистки белков. М.: Мир, 1985. 385 с.

Шейн Е.В., Милановский Е.Ю. Роль и значение органического вещества в образовании и устойчивости почвенных агрегатов // Почвоведение. 2003. № 1. С. 53–61.

Schnitzer M. Humic substances: chemistry and reactions. In: Soil organic matter. Elsevier, 1978. P. 1–64.

СТЕПЕНЬ МИНЕРАЛИЗАЦИИ САПРОПЕЛЕЙ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ТИПОВОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ

Т.А. Иванова¹, Е.Д. Керечанина²

¹ Государственная сельскохозяйственная академия, Великие Луки, Россия

² Филиал Петербургского государственного университета путей сообщения,
Великие Луки, Россия

E-mail: kerechanina@rambler.ru

В данной работе речь пойдет о результатах исследований минерализации различных видов сапропелей методом частично изолированных проб.

Объектами исследования являлись три группы сапропелей, наиболее типичных для Псковской области.

1 группа – сапрпель с зольностью от 30 до 40 % (оз. Купуйское, Великолукского района) – I вид – смешанно-водорослевый.

2 группа – сапрпель с зольностью от 40 до 50 % (оз. Сосновское, Великолукского района) – II вид – железистый.

3 группа – сапрпель с зольностью от 50 до 70% (оз. Бор-Лазавское, Великолукского района) – III вид – известковистый.

Для изучения роли минеральных добавок на процесс трансформации и возможные структурные преобразования органического вещества сапрпелей использовали древесные опилки влажностью 60%, рН – 3.5; древесную золу влажностью 40%, рН 4.5 и мелкозернистый песок влажностью 45% и рН 4.1.

Вариант I	(смеси САЗ ¹ – 1-3) Сапрпель I, II, III видов Зола древесная	Массовые соотношения, % 95 5
Вариант II	(смеси СОП ² – 1-3) Сапрпель I, II, III видов Древесные опилки	95 5
Вариант III	(смеси САПС ³ – 1-3) Сапрпель I, II, III видов Мелкозернистый песок	95 5

Примечание: ¹САЗ – сапрпель с древесной золой; ²СОП – сапрпель с древесными опилками; ³САПС – сапрпель с мелкозернистым песком.

Суть метода заключалась в закладке навесок исходных сапрпелей и модифицированных смесей на их основе массой 100 г каждая в капсулах из капрона в верхние горизонты почвенного профиля на срок три месяца с последующим количественным определением, оставшегося в капсулах органического вещества.

Установлено, что при минерализации в пахотном горизонте содержание органического вещества снизилось по сравнению с начальным у всех групп сапрпелей приблизительно в два раза, а у смешанно-водорослевого – почти в три (см. таблицу).

У модифицированных смесей концентрация органического вещества также снизилась в среднем 1.2–3 раза по отношению к начальной. Но наиболее интенсивные темпы разрушения органического вещества зафиксированы у смесей (САЗ и САПС) на основе смешанно-водорослевого сапрпеля.

В подпахотном горизонте процесс разложения органической составляющей сапрпелей протекал интенсивнее, чем в пахотном слое. У исходных сапрпелей потери органического вещества возросли примерно в три раза, у смешанно-водорослевого – почти в пять раз по сравнению с его начальной концентрацией. У модифицированных смесей концентрация органического вещества по отношению к начальной снизилась в среднем в 2.4 раза, причем наибольшие потери органического вещества наблюдались у смесей, содержащих смешанно-водорослевой сапрпель.

Характерно, что концентрация азота в форме NH_4^+ возросла в пять раз практически во всех образцах. Наибольшее, почти в

**Изменения содержания органического вещества и азота
при минерализации**

Группа сапропелей	До минерализации		После минерализации	
	Содержание, %			
	Азот в аммонийной форме	Органическое вещество	Азот в аммонийной форме	Органическое вещество
	Исходный сапропель (контроль)		Пахотный/подпахотный горизонты	
I	1.8	65.5	14.0/20.5	19.7/13.5
II	2.4	49.5	8.0/10.0	30.8/23.7
III	1.9	32.5	7.5/14.0	20.4/15.3
САЗ				
I	1.6	65.5	8.0/9.0	22.0/17.4
II	2.2	49.5	5.5/8.0	26.4/22.7
III	1.8	32.5	6.0/10.0	11.6/11.4
СОП				
I	1.6	65.5	6.0/22.0	60.9/47.8
II	2.3	49.5	10.0/13.0	45.0/38.3
III	1.8	32.5	3.0/9.5	30.5/22.6
САПС				
I	1.5	65.5	13.0/19.5	22.7/17.9
II	2.1	49.5	7.5/13.0	21.1/25.6
III	1.7	32.5	8.0/19.0	11.5/11.5

восемь раз, накопление азота наблюдалось у смешанно-водорослевого сапропеля. Интенсивное обогащение азотом (примерно в 7.8 раз) обнаружено у смесей на основе смешанно-водорослевого сапропелей. При минерализации в подпахотном горизонте содержание азота возросло по сравнению с начальным у всех групп сапропелей в среднем в восемь раз, а у смешанно-водорослевого – почти в 11.

У модифицированных смесей также произошло накопление аммонийного азота в четыре-девять раз, причем максимальное его накопление почти в 14 раз наблюдалось у смесей, содержащих смешанно-водорослевой сапропель. Зольность образцов при минерализации в пахотном горизонте увеличилась в среднем на 40, а в подпахотном – на 50% по сравнению с начальной.

Таким образом, наибольшие потери органического вещества обнаружены у смешанно-водорослевого сапропеля. Медленнее минерализовались сапропели с повышенной зольностью и наименьшей влажностью. Самую высокую устойчивость к разложению органического вещества проявил известковистый сапропель. В подпахотном горизонте минеральные добавки стимулировали процесс разрушения органического вещества для всех видов сапропеля. Целесообразность природных добавок очевидна, так как, повышая качество и снижая стоимость удобрения, они приводили к улучшению и технологических свойств смесей при переработке их в червячных машинах.

ЛИТЕРАТУРА

Иванова Т.А. Минерализация сапропелей Северо-Западного региона // *Агрохимия*. 1996. № 11. С. 108–111.

Иванова Т.А., Спасов В.П. Химия окружающей среды и техника ее защиты. Великие Луки, 1999. 225 с.

Иванова Т.А., Воскресенский А.М. Базовые модели переработки полимерных и природных высокомолекулярных материалов. СПб., 2003. 192 с.

СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ В ВОДАХ ВЕРХОВОГО БОЛОТА

Е.С. Иванова, М.Е. Кириллова

Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа

Россельхозакадемии, Томск, Россия

E-mail: Ivanova_E_S@bk.ru

Хорошо известно, что гуминовые вещества являются главными комплексообразующими веществами в торфяной залежи. Они способны связывать значительное количество тяжелых металлов. Высокая активность гуминовых кислот обусловлена большим набором функциональных групп, таких как карбоксильные, фенольные, спиртовые, хинонные, аминные, амидные, способные к образованию электровалентных и ковалентных связей, внутримолекулярных соединений (Орлов, 1990). Зная особенности взаимосвязи металлов с органическим веществом, можно предположить механизм миграции и накопления загрязняющих веществ в биосфере (Холин, 2001). В данной работе мы рассмотрим особенности аккумуляции и распределения **Сu** в торфяной залежи и водах верхового болота, проведем корреляционный анализ с содержанием гуминовых веществ.

Объектом изучения является естественное верховое болото южно-таежной подзоны Западной Сибири, расположенное в междуречье рек Бакчар и Икса. Образцы торфа на содержание меди отбирались с трех участков (элювиального, транзитного, аккумулятивного) по всей глубине торфяной залежи буром ТБГ-1. Мощность торфяной залежи достигает от 80 см на аккумулятивном участке до 3 м на – транзитном и элювиальном. Болотные воды на определение гуминовых кислот и меди были взяты с глубины 1 м пробоотборниками в специально подготовленные стеклянные емкости. Гуминовые кислоты определялись в болотной воде с 2006 по 2011 г. в течение всего вегетационного периода. Содержание меди в торфах и болотной воде определялось инверсионно-вольтамперометрическим методом в ЛАЦ СибНИИСХиТ по МУ 08-47/203 и МУ 08-47/163 соответственно. Анализы гумино-

вых веществ в болотных водах проводились в ЛТЭ СибНИИСХиТ согласно Лурье (1973). Характер латерального распределения меди выявлялся с помощью коэффициента латеральной дифференциации, представляющего собой отношение содержания элемента в подчиненном ландшафте к его содержанию в автономном. Для расчетов кларка концентрации и кларка рассеивания использовались значения А.П. Виноградова (1962).

Болотные воды характеризуются высокими концентрациями фульвокислот (от 27.1-80.95 мг/дм³) и небольшими – гуминовых кислот (от 3.74 до 17.8 мг/дм³). Среднегодовая концентрация гуминовых кислот в болотной воде фактически не изменялась и составила 7.2 ± 1.3 мг/дм³, в отличие от фульвокислот, содержание которых более вариабельно – 4.7 ± 7.4 мг/дм³. Концентрация Си в болотных водах изменяется от 0.0012 до 0.00373 мг/дм³ относительно среднего значения 0.00226 мг/дм³ (см. таблицу). Распределение меди по профилю торфяной залежи в пределах от 1.7 до 6.4 мг/дм³ и не превышает фоновых значений (Нечаева, 2010; Ларина, 2004). По результатам анализа можно отметить накопление меди в приповерхностном слое торфяного профиля на элювиальном участке (6.4 мг/дм³) и в пограничном горизонте с подстилающими породами (4.04 мг/дм³) на транзитном участке геохимического профиля верхового болота.

Процессы миграции Си на исследуемых участках выражены слабо. Коэффициент латеральной дифференциации торфов не превышает 0.7. Кларк концентраций равен 0.1. Кларк рассеивания составил в среднем 19.2, что указывает на вынос элемента с участков. Латеральное распределение в болотных водах на транзитном участке характеризуется значениями, равными 2.0, что указывает на аккумуляцию водорастворимых фракций металла. При анализе распределения элемента на аккумулятивном участке не выявлено его накопления. В данном случае можно говорить о рассеивании металла на участках верхового болота. Кларк рассеивания составил в среднем 19.2.

Корреляционный анализ показал тесную зависимость между содержанием гуминовых кислот и Си в болотных водах. С увели-

Средние значения концентраций меди, гуминовых и фульвокислот в болотной воде на участках верхового болота

Показатели, мг/дм ³	Аккумулятивный участок	Транзитный участок	Элювиальный участок
Гуминовые кислоты	7.3 ± 0.4	9.6 ± 0.5	4.7 ± 0.3
Фульвокислоты	62.5 ± 0.7	48.5 ± 1.2	41.5 ± 0.8
Си	0.0012 ± 0.0003	0.00373 ± 0.0002	0.0019 ± 0.0001

чением содержания гуминовых кислот наблюдается возрастание концентрации Cu ($R = 0.7$). Кроме того, отмечается слабая взаимосвязь между содержанием в болотных водах Cu и фульвокислот ($R = -0.46$).

Таким образом, можно сделать вывод, что ведущую роль в аккумуляции и миграции меди в торфяной залежи играет комплексобразование с гуминовыми кислотами.

ЛИТЕРАТУРА

Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.

Ларина Н.С., Елфимова Г.А., Ларин С.И., Юферева Е.С. Изменчивость содержания различных форм тяжелых металлов в верховых торфяниках Ишимской равнины в голоцене // Вестник Тюменского государственного университета. Тюмень: Изд-во ТГУ, 2004. № 3. С. 38–45.

Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973. 376 с.

Нечаева Е.Г., Белозерцева И.А., Напрасникова Е.В. и др. Мониторинг и прогнозирование вещественно-динамического состояния геосистем сибирских регионов. Новосибирск: Наука, 2010. 350 с.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.

Холин Ю.В. Гумусовые кислоты как главные природные комплексообразующие вещества // Университеты. 2001. № 4.

РОЛЬ ЛИГНИНОВЫХ ФЕНОЛОВ В ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

И.В. Ковалев, Н.О. Ковалева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: kovalevmsu@mail.ru; natalia_kovaleva@mail.ru

Комплексная ароматическая структура и гидрофобные свойства лигнина, а также его высокая биохимическая стабильность определяют уникальную роль этого биополимера в процессах гумификации, в органоминеральных взаимодействиях и структурообразовании. Вместе с тем, сведения такого рода крайне ограничены.

Цель работы – выявление закономерностей поступления, состава и трансформации лигнина и его производных в гранулометрических фракциях и агрегатах почв геохимически сопряженных катен разных природных зон.

Объекты исследования: светло-серые лесные почвы Коломенского ополья Московской области; экосистемы вертикальных зон Северного Кавказа.

Апробированная методика мягкого щелочного окисления органического вещества оксидом меди в азотной среде с последующим использованием хроматографии тонкого слоя является наиболее перспективной для анализа содержания и состава лигнина в объектах наземных экосистем: не только в тканях растений (Ковалев, Ковалева, 2008, 2013), но и в дневных и погребенных почвах (Ковалева, Ковалев 2009), включая минеральные малогумусные горизонты, в конкреционных новообразованиях, препаратах гуминовых кислот (Ковалев, Ковалева, 2013), гранулометрических фракциях почв (Ковалев, Ковалева, 2014), на поверхности и внутри агрегатов. Щелочное окисление исследуемых образцов оксидом меди дало 11 фенолов, которые сгруппированы по их химической природе в четыре структурных семейства: ванилиновые (V), сиригильовые или сиреневые (S), *p*-кумаровые (C) и феруловые фенолы (F). Сумма продуктов окисления (VSC) отражает общее содержание лигнина в образце. Определение углерода, азота, серы выполнено на элементном CNS-анализаторе (VARIO EL, Elementar GmbH, Hanau). Общая удельная поверхность почвы определена по БЭТ. Минералогический состав почв исследован с использованием рентгеновского дифрактометра D5000 фирмы «SIEMENS». Диагностика фаза проведена при помощи базы данных JCPDS.

На основании результатов анализа содержания лигниновых фенолов в гранулометрических фракциях почв установлено, что с уменьшением размера фракции (<2 мкм, 2–20 мкм) количество лигнина в них значительно снижается – в 10 раз по сравнению с крупными фракциями (20–250 мкм, >250 мкм). Большая часть продуктов окисления лигниновых фенолов (до 50%) ассоциируется во фракции крупного песка (>250 мкм). Однако именно к наиболее мелким илистым и пылеватым фракциям приурочены величины максимальной степени окисленности (ac/al)_v и степени трансформации боковых цепочек биополимера (T, %), а также и низкие величины **S/V-отношения, которые обусловлены как селективной потерей сиригильных ароматических структур, так и деметилированием метоксильных групп.**

Таким образом, в мелких фракциях (<2 мкм, 2–20 мкм) наблюдается максимальная в исследованном ряду фракционирования по гранулометрическому составу деструкция лигниновых фенолов. Молекулы биополимера инкрустируются глинистыми минералами и становятся недоступными для микроорганизмов. Вероятно, этим и обусловлена высокая корреляция величин содержания лигнина (VSC) и значений удельной поверхности почв. Коэффициент корреляции ($P = 0.95$) между величинами максимальной степени окисленности и степени трансформации боковых це-

почек биополимера по отношению к исходной растительной ткани (%) и величиной удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) в пахотных горизонтах светло-серых почв Коломенского ополья составил в глубокооуглеенной почве (на микроповышении) – 0.97 и в глееватой (на микропонижении) – 0.89. Удельная поверхность является интегральным показателем минералогического и гранулометрического составов, содержания гумуса, состава и структуры почвенно-поглощающего комплекса (ППК).

Высокие величины удельной поверхности могут быть обусловлены и наличием смешанослойных минералов в исследованных почвах. Проведенный анализ выявил, что основу первичных минералов составляют кварц, минералы группы полевых шпатов (ортоклаз, микроклин, альбит), кальцит и доломит. Слоистые силикаты представлены иллитом (политип 2M1), каолинитом (низкотемпературный политип 1Тк, за исключением верхнего горизонта глееватой почвы, где встречается политип 1Md), а также вермикулитом (политип 2M) и иллит-монтмориллонитом. Можно предполагать, что окисленные мономеры (и возможно олигомеры) лигнина фиксируются глинистыми минералами.

Концентрация полисахаридов (аминосахаров: глюкозамин, галактозамин, маннозамин) и мурамина в илистой фракции повышается по сравнению с фракциями пыли и мелкого песка, хотя полисахариды химически менее стабильны, чем лигнин. Необходимо подчеркнуть, что в исследуемых образцах, именно в мелких фракциях наблюдается и наибольшее содержание биофильных элементов: углерода, азота, серы, что обусловлено микробным ресинтезом. В крупных фракциях накапливаются слаборазложившиеся остатки, обогащенные лигнином, тогда как в тонких фракциях почв преобладают продукты микробной жизнедеятельности. Максимальное содержание серы в мелких фракциях – тому подтверждение.

Агрегатный уровень организации почвенной массы демонстрирует более высокую степень окисленности лигниновых фенолов на поверхности агрегата, нежели внутри агрегата, что выражается в более высоких величинах отношения кислоты/альдегиды в ванилиновых и сирингиловых единицах ($(\text{ac/al})_v$, $(\text{ac/al})_s$). На поверхности агрегата в окислительных условиях наблюдается меньшее количество продуктов окисления лигнина и более высокая степень его окисленности, нежели внутри агрегата, где складывается восстановительная обстановка и преобладают факультативные анаэробные микроорганизмы. Факультативные анаэробные микроорганизмы поселяются внутри агрегата, в то время как аэробные популяции «сидят» на верхней поверхности агрегата.

Эти факты хорошо согласуются с представлениями о том, что деструкция лигнина происходит только в аэробной среде и ускоряется благодаря высокому содержанию кислорода. В восстановительных условиях лигнин слабо разрушается и происходит его относительное накопление.

Таким образом, окисленные мономеры (и возможно олигомеры) лигнина, а также лигниновые фенолы, входящие в состав гуминовых кислот (Ковалев, Ковалева, 2013), в процессе взаимодействия с тонкодисперсными фракциями почв играют ключевую роль в стабилизации биополимера и образовании устойчивых агрегатов в почвах.

ЛИТЕРАТУРА

Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Биохимия лигнина в почвах периодического переувлажнения (на примере агросерых почв ополей Русской равнины) // Почвоведение. 2008. № 10. С. 1205–1216.

Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Лигнин в почвах как молекулярный индикатор палеорастительности // Доклады по экологическому почвоведению». 2013. Вып. 18. № 1. С. 235–262. <http://soilinst.msu.ru>

Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Новое в исследовании лигнина (по данным ¹³C ЯМР-спектроскопии в гуминовых кислотах почв разных природных зон) // Доклады по экологическому почвоведению. 2013. Вып. 19. № 2. С. 142–172. <http://soilinst.msu.ru>

Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Биотрансформация лигнина в дневных и погребенных почвах разных экосистем // Почвоведение. 2009. № 11. С. 84–96.

СОСТАВ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ И ИНТЕНСИВНОСТЬ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ПОЛОЖЕНИЯ, ЗЕМЛЕПОЛЬЗОВАНИЯ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПОГРЕБЕНИЯ ПОЧВЫ

**А.А. Ларионова¹, Б.Н. Золотарева¹, Ю.Г. Колягин², А.К. Квиткина¹,
В.В. Каганов³, В.Н. Кудеяров¹**

¹Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
Пушино, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Центр по проблемам экологии и продуктивности лесов, Москва, Россия
E-mail: larionova_al@rambler.ru

Сравнительный анализ спектров ¹³C-ЯМР и скоростей минерализации почвенного органического вещества (ПОВ) по эмиссии CO₂ в широком зональном ряду почв европейской России позволил оценить связь между содержанием химически устойчивых функциональных групп и минерализацией гумуса. Почвы ряда распо-

лагались в широтном направлении с севера на юг в следующем порядке: торфяно-поверхностно-глеевая, подзол, дерново-подзолистая, серая лесная, чернозем обыкновенный, чернозем южный, каштановая несолонцеватая, бурая полупустынная.

Влияние типа землепользования на устойчивость ПОВ исследовали в естественных и агроэкосистемах на серых лесных почвах Московской области и типичных черноземах Воронежской области.

Сравнительный анализ устойчивости ПОВ в погребенных каштановых почвах проводили в подкурганных хронорядках Волгоградской области.

В зональном ряду почв содержание О-алкильных и карбоксильных групп не имеет четко выраженного тренда и колеблется в пределах 43–50% и 8–13% $C_{\text{орг}}$ соответственно. Содержание ароматических функциональных групп увеличивается от торфяно-поверхностно-глеевых южных черноземов от 9 до 21%, а затем незначительно снижается до 18% $C_{\text{орг}}$ к бурым полупустынным почвам. Распределение незамещенных алкильных групп имеет U-образный характер, снижаясь в ряду от торфяно-поверхностно-глеевой до южного чернозема от 41 до 22% и увеличиваясь к бурым полупустынным почвам до 31% $C_{\text{орг}}$. Наиболее тесная связь наблюдалась между периодом биологической активности и отношением алкил/О-алкил, поэтому этот индекс следует включить в систему показателей гумусного состояния почвы. В целом в исследуемом ряду обнаружена слабая связь между скоростью минерализации и степенью ароматичности органического вещества почвы, однако наиболее низкие константы скоростей минерализации наблюдались в черноземе южном и торфяно-поверхностно-глеевой почве тундры, в которых содержание химически устойчивых ароматических и алкильных групп было максимальным.

Химическая устойчивость ПОВ как механизм его стабилизации актуальна в почвах агроценозов и в погребенных почвах в процессе диагенеза. На стадии стабилизации потеря углерода органическое вещество пахотных почв отличается низкой скоростью минерализации и повышенным содержанием ароматических групп по сравнению с почвой под естественной растительностью.

Распределение структурных фрагментов в препаратах ГК современных и погребенных каштановых почв выявил значительные изменения в структуре ГК, которые произошли в первые 300 лет после погребения почв. Повысилась ароматичность ГК с 37 до 65%, снизилось содержание алифатических фрагментов, увеличилось количество карбоксильных и незначительно карбонильных групп в их составе. После 300 лет погребения трансформации

в ароматических и алифатических структурных единицах ГК замедляются в процессе диагенеза и стабилизируются в течение нескольких сотен (до 1000) лет.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-04-01738), Президиума РАН (программа № 4) и гранта Президента Российской Федерации НШ-6123.2014.4 «Исследование биогенных источников, резервуаров и стоков парниковых газов в условиях меняющейся окружающей среды».

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ТОРФА

Г.В. Наумова, А.Э. Томсон, Н.А. Жмакова, Н.Л. Макарова, Т.Ф. Овчинникова
Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
E-mail: zhmakova@mail.ru

В настоящее время ветеринария и медицина уделяют особое внимание биологически активным добавкам, способствующим ускорению обмена веществ, усилению реактивности и жизнеспособности организма, повышению иммунобиохимического гомеостаза, устойчивости к неблагоприятным факторам.

Для защиты животных от негативных изменений в организме под воздействием свободных радикалов необходимы разработка и использование в практике животноводства и ветеринарии антиоксидантных препаратов, способных эффективно противостоять болезням (Зенков и др., 2001).

Сырьем для получения данных препаратов может служить молодое горючее ископаемое – торф – источник природных биологически активных соединений различных химических классов. Поэтому значительный интерес представляло исследование уровня антиоксидантной активности гуминовых веществ в сравнении с другими органическими компонентами торфа.

В качестве исходного материала для получения таких биологически активных фракций был выбран верховой магелланикум-торф со степенью разложения 20–25%.

Для определения антиоксидантной активности отдельных компонентов торфа из него были выделены фракции гуминовых кислот (ГК), фульвокислот (ФК), пектинов и фракция, содержащая свободные фенольные соединения, которые, как известно, способны проявлять антиоксидантные свойства.

Гуминовые кислоты из торфа выделяли его трехкратной обработкой 0.1 н раствором едкого натра при соотношении

торф:жидкость 1:150 при температуре 80–90 °С в течение 1 ч. Выход гуминовых кислот составил 29.5% от органической массы торфа.

Фульвокислоты выделяли по методу Форсита из кислого фильтрата после осаждения ГК, применяя адсорбцию органических компонентов на угле марки ОУ-А (Орлов и др., 1969). Для выделения пектинов из торфа использовали метод, описанный в работе (Шарков и др., 1972). Выход пектинов составил 16.2%.

Из магелланикум-торфа выделили также фракцию, содержащую фенольные соединения. Для этого торф трижды экстрагировали при комнатной температуре 70%-ным этиловым спиртом. Выход спирторастворимой фракции составил 2.1% от ОМ торфа (табл. 1).

Таблица 1

Выход фракций из торфа

Фракция	Выход, % от ОМ сырья	Содержание ОВ, %	Влажность, %	Зольность, %
ГК	29.5	90.2	8.5	1.3
ФК	9.5	89.2	7.6	3.2
Пектины	16.2	86.0	7.9	6.1
Фенольные соединения	2.1	92.7	6.8	0.5

Как видно из полученных данных, выделенные фракции характеризовались высоким содержанием органических веществ и низкой зольностью. При этом наиболее высоким содержанием золы отличались пектины, способные удерживать минеральные составляющие за счет кислых функциональных групп. Все фракции имели примерно одинаковую влажность, поскольку процесс их высушивания проводили в одинаковых условиях.

Для оценки уровня антиоксидантной активности препаратов, выделенных из торфа, в них определяли содержание биологически активных веществ восстанавливающего характера, сравнивая эти показатели с их содержанием в кверцетине, по методике, обычно используемой для определения антиоксидантной активности фитопрепаратов, пищевых и кормовых добавок (Beauchamp et al., 2000). Как известно, кверцетин является наиболее важным и наиболее распространенным флавонолом в своей группе и принят в биохимии в качестве стандарта при оценке антиоксидантной активности.

Результаты определения антиоксидантной активности отдельных фракций торфа и растительного сырья приведены в табл. 2.

Таблица 2

Антиоксидантная активность отдельных фракций торфа

Образец	Разведение	Антиоксидантная активность		
		%	мг кверцетина/см ³	средняя, мг кверцетина/см ³
Кверцетин	1:1000	22.30	1.0	1.0
ГК	1:150	73.06	7.61	–
	1:200	65.74	7.75	7.68
ФК	1:85	79.63	6.30	–
	1:90	77.70	6.00	6.15
Пектины	1:20	64.99	0.75	–
	1:40	37.46	0.66	0.71

Как видно из полученных данных, исследуемые фракции имели различную антиоксидантную активность. Так, если гуминовые кислоты и фульвокислоты проявляли активность, равную 7.68 и 6.15 мг кверцетина/см³ соответственно, то у фракций пектинов данный показатель не превышал 0.71 мг кверцетина на 1см³. Фенольная фракция торфа проявляла несколько большую активность в сравнении с пектинами и составляла 1.55 мг кверцетина/см³, но примерно в три раза меньшую, чем гуминовые вещества торфа. Следовательно, антиоксидантная активность продуктов, выделяемых из торфа, в большей мере может быть обусловлена веществами полифенольного характера, чем низкомолекулярными фенольными соединениями.

Таким образом, оценка антиоксидантных свойств отдельных компонентов торфа показала, что гуминовые вещества, представленные гуминовыми кислотами и фульвокислотами, обладают более высокой антиоксидантной активностью, чем известный антиоксидант кверцетин.

В результате проведенных исследований установлена перспективность использования гуминовых препаратов, получаемых на основе торфа, в качестве биологически активных кормовых добавок с высокой антиоксидантной активностью, способных повышать иммунитет сельскохозяйственных животных.

ЛИТЕРАТУРА

- Зенков Н.К., Ланкин В.З., Меньщикова Е.Б. Окислительный стресс. М., 2001. 343 с.
- Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. М., 1969. 157 с.
- Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. М., 1972. 440 с.
- Beauchamp C.O., Fridovich I. Superoide dismutase: Improved assays and an assays applicable to acrylamide gels // Anal. Biochem. 2000. Vol. 44. P. 276–287.

ДИНАМИКА ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПОЧВ ПРИ ПЕРЕВОДЕ ЗЕМЕЛЬ В ПОСЕЛЕНИЯ И ПРОЧИЕ ЗЕМЛИ

А.А. Романовская

Институт глобального климата и экологии
Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
и РАН, Москва, Россия
E-mail: an_roman@mail.ru

Смена вида землепользования обуславливает изменения запасов углерода (С) во всех резервуарах экосистем: почве, надземной и подземной биомассе, мертвом органическом веществе. При этом могут наблюдаться как потери С почв и усиление эмиссии углекислого газа, так и его поглощение и аккумуляция почвами и биомассой. Увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере, в свою очередь, оказывает влияние на глобальное потепление климата. Целью нашей работы было оценить возможные изменения в запасах С почвы и биомассы при переводе земель в поселения и прочие земли (принято, что на данных землях резервуар мертвого органического вещества отсутствует). При этом рассматривали несколько видов конверсии земель: бывших пахотных угодий в земли поселений или в прочие земли (нарушенные земли), застройку нарушенных земель, и обратную трансформацию из поселений в прочие земли.

Нами применены методы расчетного мониторинга (Израэль, Романовская, 2008), которые используются при составлении национальной отчетности РФ в соответствии с требованиями Рамочной конвенции об изменении климата ООН (Национальный доклад..., 2014). Изменение запасов почвенного органического С в слое 0–25 см рассчитано как разница между его начальным и конечным запасом. Аналогично оценивали изменение запаса С биомассы. Принято, что все рассматриваемые виды конверсии происходят в течение одного года, хотя строительство и растягивается на несколько лет, удаление растительности и гумусового горизонта почв обычно выполняются в начале работ.

Согласно данным литературы, при современном градостроительстве около 80% поверхности почв на территории города закрыто асфальтобетоном и другим дорожным покрытием, а также зданиями и другими строениями (Герасимова и др., 2003). При строительстве происходит срезание почвенного профиля до грунтов и последующее наложение нового материала («запечатанные грунты»), т.е. полная потеря С почв в слое 0–25 см. Оставшиеся 20% переведенных в городские поселения площадей отводятся для устройства зеленых зон, открытых территорий и парков, что,

как правило, сопровождается насыпкой плодородного слоя почвы привозным грунтом. Содержание гумуса верхних горизонтов таких почв в среднем около 4–6% (до 8–12%), с глубиной оно несколько падает (Герасимова и др., 2003; Еремченко и др., 2010; Жарикова, 2012). Таким образом, для расчетов запасов С почв открытых территорий было принято, что для слоя почвы 0–15 см содержание гумуса в среднем составляет 5% (2.9% С), а для слоя 15–25 см – в два раза меньше – 2.5% (1.45% С). Учитывая среднюю объемную массу городских почв открытых зон – 1.24 г см⁻³ (Герасимова и др., 2003; Жарикова, 2012), мы оценили запас органического С городских почв равным 71.67 т С га⁻¹ для слоя 0–25 см. Для площадей, переведенных под сельские поселения, принято обратное распределение «запечатанных грунтов» (20%) и открытых территорий (80%). По данным (Государственный доклад..., 2013), соотношение городских и сельских населенных пунктов в России в среднем составляет 40.6:59.4% (8.0 и 11.7 млн. га соответственно). Таким образом, определены общие соотношения территорий с «запечатанными грунтами» (0.44) и под зелеными зонами (0.56) в поселениях.

Для запечатанных территорий поселений запас С биомассы принят равным нулю. Для открытых территорий запас С биомассы определен по данным среднего запаса С газонной травы (многолетние сеянные травы), включая надземную и подземную биомассу. При этом в надземной биомассе рассматривается только стерня, так как газоны постоянно подвергаются кошению. Используя регрессионные зависимости по оценке количества биомассы от урожайности (Левин, 1977), рассчитали средние запасы стерни и корней по данным многолетних посевных трав за период 1990–2012 гг. (Росстат, www.gks.ru). Определены средние запасы С в корнях и стерне – 10.96 и 4.20 ц С/га соответственно. Учитывая среднее соотношение закрытых и открытых зон на землях поселений (44 и 56% соответственно – см. выше), определен средний коэффициент запаса С биомассы на землях поселений – 0.85 т С/га. Запас органического С в пахотных почвах России вычислен по данным, использованных нами в предыдущих работах при моделировании баланса почвенного С бывших пахотных земель (Романовская, 2008). Средневзвешенное значение этого запаса по разным типам почв и регионам РФ соответствует 55.65 т С га⁻¹. Принято, что перевод земель выполняется на пахотных угодьях, ранее используемых под однолетними культурами. Таким образом, начальные запасы углерода биомассы равны нулю.

Согласно определению, категория «прочие земли» включает пески, овраги, нарушенные земли и т.п. (Государственный до-

клад..., 2013), на которых гумусовый горизонт почв и растительность отсутствуют, соответственно запасы С почв и биомассы прочих земель равны нулю. Бывшие пахотные угодья переводятся в прочие земли в случае сильной деградации или нарушений почвенного покрова. Почвы поселений могут рассматриваться в категории прочие земли в результате формирования свалок.

По данным (Национальный доклад..., 2014) общая площадь земель, переведенных в поселения из бывших пахотных угодий, соответствует 3.75 млн. га за период с 1990 по 2012 г., что привело к общим потерям 59.2 млн. т С почв и аккумуляции около 3.2 млн. т С в биомассе за 23 года. Конверсия из прочих земель в поселения отмечена только в 2012 г. около 19.6 тыс. га с накоплением С почв 782.0 тыс. т и биомассы – 16.7 тыс. т. Перевод бывших пахотных земель в категорию «прочих» с 1990 по 2012 г. составил 1.7 млн. га и оценивается потерями С почв в 96.6 млн. т в целом за этот период. Незначительная площадь была переведена из поселений в «прочие земли» только в 2011 г. (0.2 тыс. га), что привело к потере 7.5 тыс. т С почв и 0.2 тыс. т С биомассы. Таким образом, результирующая величина по рассмотренным видам конверсии земель на общей площади 5.5 млн. га соответствует потерям С почв около 155 млн. т и аккумуляции 3.2 млн. т С биомассы в целом за период 1990–2012 гг.

ЛИТЕРАТУРА

Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация. Учебное пособие / Под ред. Г.В. Добровольского. Смоленск: Ойкумена, 2003. 268 с.

Государственный (национальный) доклад о состоянии и использовании земель Российской Федерации в 2012 году. М.: Минэкономразвития РФ, Росреестр, 2013.

Еремченко О.З., Шестаков И.Е., Каменщикова В.И. Эколого-биологические свойства урбаноземов г. Перми // Вестник Удмуртского университета. Биология. 2010. № 4. С. 56-63.

Жарикова Е.А. Оценка основных свойств почв лесных и парковых территорий города Владивостока // Земледелие, почвоведение и агрохимия. 2012. № 1 (26). С. 40-46.

Израэль Ю.А., Романовская А.А. Основы мониторинга эмиссий и стоков парниковых газов антропогенного происхождения // Метеорология и гидрология. 2008. № 5. С. 5-15.

Левин Ф.И. Количество растительных остатков в посевах полевых культур и его определение по урожаю основной продукции // Агрохимия. 1977. № 8. С. 36-42.

Национальный доклад РФ о кадастре антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов, не регулируемых Монреальским протоколом за 1990–2012 гг. М., 2014. 486 с. <http://www.igce.ru/category/informacionnye-produkty-obzory-doklady-i-dr>.

Романовская А.А. Основы мониторинга антропогенных эмиссий и стоков парниковых газов (CO_2 , N_2O , CH_4) в животноводстве, при сельскохозяйственном землепользовании и изменении землепользования в России: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М., 2008. 42 с.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КОМПЛЕКСЕ ТОРФЯНЫХ МЕРЗЛОТНЫХ ПОЧВ ЮЖНОЙ ТУНДРЫ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА

**Е.В. Шамрикова, О.С. Кубик, Д.А. Каверин, А.В. Пастухов,
Е.М. Лаптева, В.В. Пунегов**
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
E-mail: *shamrik@ib.komisc.ru*

Торфяные, в том числе мерзлотные, почвы занимают значительные площади (около 10%) слабодренированных водораздельных террас и озерно-аллювиальных равнин юга Большеземельской тундры. Условия почвообразования определяют комплексность почвенного покрова бугристых торфяников, в контурах которых распространены торфяные почвы бугров и мочажин. На вершинах бугров зачастую лишайниковый покров нарушен, в связи с чем на поверхности появляются лишенные растительности голые пятна торфа (Атлас почв, 2010). Влияние мерзлоты сказывается на процессах трансформации органического материала, миграции соединений в ландшафтах. Почвы Большеземельской тундры, включая торфяные почвы, испытывают все возрастающие нагрузки, обусловленные как антропогенными (разведка и добыча углеводородного сырья), так и природными (возможные глобальные климатические изменения) факторами.

Исследования почв проведены в пределах бугристо-мочажинного комплекса (67°03' с.ш.; 62°55' в.д., 100 м над ур.м.) площадью 0.6 км², приуроченного к древней озерной котловине, расположенной на юго-востоке Большеземельской тундры в бассейне р. Сейда. Для изучения торфяных мерзлотных почв закладывали траншею общей протяженностью около 10 м. Образцы почв отбирали в трех зонах траншеи: I – оголенное пятно (торфяная олиготрофная деструктивная почва), а также II – краевая зона пятна и III – периферическая часть торфяного бугра (торфяные олиготрофные типичные почвы) (Классификация..., 2004). Глубина залегания мерзлоты на конец августа составляла 54, 50 и 35 см от центра пятна к склону. Образцы почв отбирали на разных глубинах сезонно-талого слоя (СТС) и горизонтов многолетнемерзлых пород

(ММП): 0–10 (СТС-1), 10–30 (СТС-2), 70–100 (ММП-1), 200–240 (ММП-2) см. Химический анализ объектов выполняли в аккредитованной лаборатории «Экоаналит», отделах почвоведения и Ботанический сад Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Общее содержание углерода органических соединений водных вытяжек из почв определяли методом высокотемпературного каталитического окисления на анализаторе общего углерода ТОС $V_{\text{СРН}}$. Водные вытяжки готовили при соотношении почва:вода, равном 1:25. Массовую концентрацию низкомолекулярных органических кислот (НМОК) оценивали методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (Шамрикова, 2013).

Неоднородность торфяной толщи бугров по возрасту и ботаническому составу определяют особенности природы органического материала и различия в скорости его трансформации на разных глубинах. Значения $\text{pH}_{\text{вод}}$ значимо на (0.7–1.0 ед.) повышаются по мере перехода от СТС к ММП, причем в большей степени разница отмечена в почве периферической части бугра, где происходит современное накопление отмирающих остатков сфагновых мхов. В ряду почв оголенное пятно → краевая зона пятна → периферическая часть бугра значения $\text{pH}_{\text{вод}}$ в аналогичных горизонтах снижаются на 0.4–0.6 ед.

Массовая концентрация углерода водорастворимых органических соединений ($C_{\text{вост}}$) в почвах равна 70–190 мг/дм³. Для всех рассмотренных почв общей закономерностью является снижение содержания $C_{\text{вост}}$ вниз по профилю. В сезонно-талом слое (СТС-1, СТС-2) этот показатель варьирует в пределах 44–180, в средней части торфяной залежи (ММП-1) – 40–100, в образцах торфа ММП-2 – 68–72 мг/дм³. В пределах торфяного бугра с глубиной уменьшается размах варьирования этого показателя, что обусловлено меньшей трансформированностью органического материала на глубине 200–240 см в связи с наиболее длительным периодом их пребывания в мерзлом состоянии.

В верхних слоях торфа почв участков II и III происходит ежегодное поступление свежих растительных остатков (отмирающие части лишайников, мхов, листовые пластинки кустарничков и кустарничков). Низкая микробиологическая деятельность в биоклиматических условиях тундры обуславливает накопление водорастворимых органических соединений в почвах. Последовательный рост их концентрации (в среднем в 1.5–2 раза) от оголенного пятна к периферической части торфяного бугра связан с увеличением в этом направлении увлажненности торфяных почв, о чем свидетельствует возрастание участия сфагновых мхов в растительном покрове периферической части торфяного бугра. Размах варьи-

рования данного показателя в ММП-1, кроме того, может определяться разнообразием палеогеографической обстановки на фоне возможного периодического включения данной толщи в состав сезонно-талого слоя (Максимова и др., 2012).

Концентрация низкомолекулярных органических кислот в водных вытяжках в зависимости от глубины отбора образцов торфа составляет 0.1–20.3 мг/дм³. Доля от общего углерода водорастворимых органических соединений равна 0.1–4.6%. Во всех профилях максимальным разнообразием и содержанием кислот характеризуются сезонно-талые слои почв, с глубиной происходит закономерное их снижение. В почве оголенного пятна уменьшение содержания НМОК вниз по профилю выражено незначительно – от 0.4 мг/дм³ в СТС-1 до 0.1 мг/дм³ – в ММП-2. В краевой зоне пятна и на периферии бугра общее содержание кислот в пределах деятельного слоя снижается с глубиной в 6–20, а по мере перехода к многолетнемерзлым породам в 30–102 раза. Разница между содержанием НМОК в СТС-1 и ММП-2 в наибольшей степени выражена в почве периферической части торфяного бугра. Наблюдаемые различия обусловлены характером изменения гидротермического режима почв и состава растительности. В периферической части торфяного бугра по сравнению с центральной его частью почва получает дополнительное количество влаги за счет большего снегонакопления в зимний период. Сфагновые мхи, доминирующие в напочвенном покрове данного профиля, аккумулируют влагу и способствуют повышению увлажненности субстрата и накоплению кислот (Шамрикова, 2013). Наибольшая пространственная вариабельность в содержании кислот характерна для сезонно-талых горизонтов, где содержание данных соединений в направлении от оголенного пятна к склону торфяного бугра возрастает в 17 (СТС-2) и 51 (СТС-1) раз. Многолетнемерзлая толща в отношении соединений кислот природы более однородна и характеризуется значениями 0.1–0.4 мг/дм³.

Таким образом, показана значительная рельефообразующая роль криогенеза, определяющая направленность процессов почвообразования и оказывающая существенное влияние на структуру почвенного покрова, а также изменчивость свойств водорастворимых органических соединений. Наибольшей контрастностью состава органических соединений жидкой фазы почв характеризуется деятельный слой.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН № 12-У-4-1013; проекта РФФИ мол_а № 14-05-31111.

ЛИТЕРАТУРА

Атлас почв Республики Коми / Под ред. Г.В. Добровольского, А.И. Таскаева, И.В. Забоевой. Сыктывкар, 2010. 365 с.

Классификация и диагностика почв России / Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедев, М.И. Герасимова. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.

Шамрикова Е.В. Кислотность почв таежной и тундровой зон европейского северо-востока России. СПб.: Наука, 2013. 157 с.

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.

АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ИНЕРТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ИЛИСТОЙ ФРАКЦИИ ЛЕСОСТЕПНЫХ ПОЧВ

А.А. Шинкарев¹, А.А. Шинкарев (мл.)², Е.В. Тарасова¹, Р.В. Окунев¹

¹ Казанский федеральный университет, Казань, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

E-mail: ashinkar@mail.ru

Первые результаты детальных исследований органического вещества (ОВ), связанного глинистыми минералами с лабильной кристаллической решеткой в устойчивой к окислительной деструкции форме, были опубликованы в работах (Righi et al., 1995; Schulten et al., 1996). Объектами исследования была глинистая фракция сподосоли Новой Зеландии. Принималось, что обработка H_2O_2 удаляет ОВ с поверхностей глинистых кристаллитов, не затрагивая межслоевые пространства. Для характеристики ОВ использовали пиролизическую масс-спектрометрию с метилированием и ЯМР-спектроскопию. Анализ пиролизатов показал наличие моно- и дикарбоновых кислот, алканов, алкенов, n-алкилмоноэфиров и N-содержащих соединений.

Позже появилась серия работ, связанных с изучением пулов ОВ в почвах, в которых для исследования инертного ОВ в почвах и выделенной из них фракции с размером частиц <20 мкм использованы пиролизическая масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия и ИК-Фурье-спектроскопия (Leifeld, Kogel-Knabner, 2002; Eusterhues et al., 2005; Mikutta et al., 2006). Было показано, что устойчивое к окислению ОВ обогащено алифатическими соединениями и часто – N-содержащими соединениями. В ряде работ той же серии для отделения от минеральной матрицы органических компонентов, устойчивых к окислительной деструкции, использована обработка растворами HF. Было обнаружено (Mikutta et al.,

2006), что обработка почвенных образцов 10% HF приводит к переводу в раствор до 96-97% углерода и азота из ОВ, устойчивого к окислению NaOCl. Состав растворимых органических компонентов не изучался.

Цель работы – анализ аминокислотного состава продуктов кислотного гидролиза, устойчивого к окислительной деструкции ОВ илистой фракции лесостепных почв. В экспериментах использованы профильные образцы целинной темно-серой лесной почвы и целинного выщелоченного чернозема. Фракцию с размером частиц <2.5 мкм выделяли методом отмучивания из устойчивой суспензии после обработки образцов 1 моль/дм³ CH₃COOH, отмывки их дистиллированной водой с последующей многократной обработкой в течение 30–40 дней H₂O₂ (30 %) при комнатной температуре. Кислотный гидролиз илистой фракции проводили 6 моль/л HCl при 110 °C в течение 24 ч. Аминокислотный состав определяли на высокоэффективном жидкостном хроматографе Flexar производства Perkin Elmer. В качестве модификатора использовали фенилизотиоцианат (Sigma Aldrich). Хроматографическая колонка Brownlee Analytical C18 размером 150×4.6 мм. Обработку результатов проводили с помощью программы «Chromera».

Спектры рентгеновской дифракции (дифрактометр D8 ADVANCE производства Bruker Axs) образцов фракции <2.5 мкм после обработки 6 моль/л HCl при температуре 110 °C в течение 24 ч показывают, что кислотная обработка удаляет значительную часть глинистых минералов. В остатке преобладают аморфные фазы. Оставшиеся глинистые фазы, судя по рефлексу при 10 E, относятся к слюдам.

В гидролизатах инертного ОВ илистой фракции профильных образцов выщелоченного чернозема были обнаружены типичные белковые аминокислоты. Основная часть аминокислот в лесостепных почвах сосредоточена в составе ОВ специфической природы. Для черноземных почв РТ известны средние аминокислотные составы гуминовых и фульвокислот (Шинкарев и др., 2008). При их сравнении обращает на себя внимание существенно меньшее содержание аспарагиновой и глютаминовой кислот в продуктах кислотного гидролиза инертного ОВ илистой фракции. Также отчетливо заметно, что содержание практически всех нейтральных аминокислот в составе инертного ОВ выше, чем в гумусовых кислотах.

Сопоставление аминокислотных составов инертного ОВ, связанного глинистыми минералами в верхней части и в основании профиля, показывает одни и те же закономерности, без серьезных различий. Общепринятая группировка аминокислот в кислые, ос-

новные и нейтральные показывает, что в составе инертного ОВ практически отсутствуют кислые аминокислоты. Их содержание на порядок ниже, чем в гумусовых кислотах. Суммарное содержание основных аминокислот заметно выше. Основная часть аминокислот (>80%) представлена нейтральными. В составе нейтральных аминокислот преобладают аминокислоты, не несущие парциальных зарядов и не сольватирующиеся водой (гидрофобные). Содержание гидрофильных аминокислот меньше, чем в составе гумусовых кислот. По профилю выщелоченного чернозема в групповом составе аминокислот продуктов кислотного гидролиза инертного ОВ илистой фракции никаких серьезных различий между верхней частью и основанием не обнаруживается.

В другой лесостепной почве – темно-серой лесной – общие закономерности полностью сохраняются. Таким образом, нами обнаружена практически полная однотипность группового состава аминокислот как в разных частях одного и того же профиля, так и в двух разных профилях лесостепных почв. Практически это означает, что все обнаруженные закономерности следует объяснять только чисто физико-химическими причинами. Присутствие полипептидов в составе инертного ОВ представляется маловероятным. Реалистичные объяснения могут быть основаны на сорбции низкомолекулярных органических компонентов на поверхностях глинистых минералов с лабильной кристаллической решеткой. Определяющими становятся сродство молекул аминокислот к фазе водного раствора и сродство к функциональным группам минеральных поверхностей. В основе закономерностей, определяющих особенности аминокислотного состава ОВ, связанного тонкодисперсными минеральными фазами лесостепных почв, в устойчивой к окислению форме лежит селективное связывание тонкодисперсными фазами нейтральных, гидрофобных и основных аминокислот, которое обусловлено физико-химическими причинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-04-01599-а).

ЛИТЕРАТУРА

Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Мельников Л.В. и др. Органические компоненты глино-металло-органического комплекса почв лесостепи (теоретические и экспериментальные аспекты изучения). Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 2007. 248 с.

Eusterhues K., Rumpel C., Kogel-Knabner I. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation // *Org. Geochem.* 2005. Vol. 36. P. 1567–1575.

Leifeld J., Kogel-Knabner I. Organic carbon and nitrogen in fine soil fractions after treatment with hydrogen peroxide // *Soil. Biol. Biochem.* 2002. Vol. 33. P. 2155–2158.

Mikutta R., Kleber M., Torn M.S., Jahn R. Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance? // *Biogeochemistry.* 2006. Vol. 77. P. 25–56.

Righi D., Diné H., Schulten H.-R., Schnitzer M. Characterization of clay-organic-matter complexes resistant to oxidation by peroxide // *Europ. J. Soil Sci.* 1995. Vol. 46. P. 423–429.

Schulten H.-R., Leinweber P., Theng B.K.G. Characterization of organic matter in an interlayer clay-organic complex from soil by pyrolysis methylation-mass spectrometry // *Geoderma.* 1996. Vol. 69. P. 105–118.

Секция 2. СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

ИНИЦИАЛЬНЫЙ ПЕДОГЕНЕЗ И ГУМУСООБРАЗОВАНИЕ

Е.В. Абакумов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: E_abakumov@mail.ru

В простых онтогенетических моделях почвообразование начинается с нулевых стадий, где критически важным для осуществления педогенеза является биогенное освоение почвообразующего субстрата. Механизм этого процесса заключается не только в биокосных взаимодействиях, но и в интенсивном изменении субстрата под воздействием гумусовых кислот. Чем менее развит почвенный профиль, тем более он зависим функционально и морфологически от системы гумусовых веществ почвы и от формирующегося органофилия. Поэтому начальные стадии онтогенеза ассоциируются с почвами, которые имеют только органогенные или органоминеральные горизонты. Эти стадии почвообразования могут длиться несколько десятилетий или даже первые столетия, после чего наступает стадия эмбриональной почвы (прообраза зональной), несущей в себе признаки диагностических (чаще всего, зональных диагностических горизонтов). Инициальные почвы всех природных зон отличаются низкой степенью гумификации органического вещества. Они чаще все имеют фульватный или гуматно-фульватный тип гумуса и при этом не подчиняются в полной мере зональным закономерностям гумификации, характерным для природных полноразвитых почв. Связано это с несколькими причинами. Первая – низкое поступление растительных остатков на начальных стадиях экогенетической сукцессии и неравномерное изменение фракционного состава растительного опада по мере развития сукцессии. Вторая причина – низкое уча-

стие в формировании гумуса фенилпропановых соединений на начальных стадиях почвообразования. Третий фактор – микроклиматическая экстремальность условий почвообразования в начальных сценариях: повышенная инсоляция, дренированность пород и незащищенность от стока и испарения ввиду низкого покрытия растительностью. Доминирование фульватной фракции гумуса на начальных стадиях педогенеза играет важную роль в выветривании минеральной части почвы и дифференциации ее на микрогоризонты. Накопление гуминовых кислот происходит в верхних органико-минеральных горизонтах и приводит к формированию выраженных гумусовых горизонтов.

Таким образом, гумусообразование определяет онтогенетическую эволюцию инициальных почв, обуславливая становление профилей почв, включая первичную дифференциацию на горизонты.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-04-33017 мол-а-вед.

СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ОБОГАЩЕННОСТЬ ГУМУСА АЗОТОМ В ПОЧВАХ ОСТРОВА ГАЛИНДЕЗ, ЗАПАДНАЯ АНТАРКТИКА

Е.В. Абакумов¹, И.Ю. Парникоза², В.М. Томашунас¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Институт молекулярной биологии и генетики, Киев, Украина

E-mail: E_abakumov@mail.ru; Parnikoza@gmail.com

Остров Галиндез, входящий в архипелаг Аргентинские острова, расположен в Западной Антарктике (65-245 ю.ш., 64-254 з.д.). На этом острове находится один из районов широкого распространения щучки антарктической и колобанта кито – двух высших сосудистых растений, распространенных в Антарктиде и являющихся источником ароматических веществ предшественников гумификации. Тундровый биом в Антарктиде ограничен островами мариитимной Антарктики и северной частью Антарктического полуострова. В связи с этим изучение почв и запаса в них органического вещества для южных щучковых ценозов на краю ареала является востребованным для формирования целостной характеристики западноантарктических почв. Исследования проводились в апреле 2014 г. в ходе 18-19-й Украинской Антарктической экспедиции на острове Галиндез, где расположена Украинская антарктическая станция «Академик Вернадский». Всего было проанализировано 15 проб почв. В пробах определяли углерод и азот на приборе VARIOELIII термокондуктивным методом. Получены следу-

ющие результаты. Наибольшее содержание углерода органических соединений характерно для органогенных горизонтов петроземных и литоземных почв. Здесь оно достигает 35–43% при средней мощности органогенных слоев в щучковых и щучково-санониевых ассоциациях около 10 см. В органо-минеральных горизонтах почв содержание углерода снижается до 5%, что связано с накоплением грубогумусированного материала, слабой степенью разложённости, почти не ассоциированного с минеральной частью почвы. В некоторых участках повышенное содержание углерода связано с накоплением компонентов гуано пингвинов. Лишь в двух случаях в гумусовых горизонтах содержание углерода составляет около 1% от массы мелкозема. Таким образом, можно выделять собственно серогумусовые горизонты, гумусовые слабообразованные и грубогумусированные горизонты. Отношение C/N изменяется от 6 ед. в почвах под гуано до 10–12 ед. в почвах, где кроме гуано есть органическое вещество растений, и до 20 ед. в почвах, формирующихся только под растительным материалом. Хотя почвы острова маломощны и представлены преимущественно литоземами и петроземами, в них накапливается существенное количество углерода органических соединений, а в почвах, находящихся в районах гнездовых колоний птиц, – и азота. Кроме того, в связи с тем, что почвы подстилаются плотными массивными породами, все органическое вещество аккумулируется в мелкоземе ограниченного по мощности профиля, в отличие от многих почв о-ва Кинг-Джордж, где органическое вещество перемешивается и ассоциируется с большим количеством мелкозема относительного глубокого профиля.

Авторы выражают благодарность В.А. Кунаху и И.А. Козерецкой.

Работа выполнена при поддержке Украинского антарктического центра Госинформнауки, РФФИ, гранты № 12-04-00680-а, 13-04-90411 укр-ф-а, 13-04-01693-а.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ГОРНО-ТУНДРОВЫХ ПОЧВ МАССИВА МОНГУН-ТАЙГА (ТУВА)

Н.Л. Бажина

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: natasha-bazhina@mail.ru

Элементный состав гуминовых кислот является важным показателем, который позволяет рассматривать экологические закономерности формирования почв, поскольку состав гуминовых кис-

лот, по мнению большинства исследователей, определяется сочетанием факторов почвообразования.

Современные почвы Тувы в этом отношении изучены пока недостаточно, а для ее западных районов, отличающихся своеобразным климатом и ландшафтами, такой информации нет. Одним из районов этой территории является горный массив Монгун-Тайга, где широко развиты мало изученные горно-тундровые почвы.

Настоящее сообщение посвящено обсуждению результатов изучения элементного состава гуминовых кислот горно-тундровых почв горного массива Монгун-Тайга юго-западной части Тувы. Этот горный массив относится к монгун-тайгинскому высокогорному тундрово-лугово-степному округу, лежащему на стыке горных систем Алтая, Западного Саяна и Танну-Ола. Монгун-Тайга является самым крупным высокогорным массивом Тувы, высота которого достигает 3976 м над ур.м (Носин, 1963). Наши исследования проводились на высоте 2300–2800 м над ур.м. На высоте около 2800 м преобладают каменистые травянисто-лишайниково-дриадовые горные тундры со слабо развитыми почвами, а на седловинах, шлейфах более покатых склонов и более низких высотах (примерно до 2000 м) встречаются травянисто-мохово-кустарниковые (ерниковые) тундры с перегнойными или дерновыми горно-тундровыми почвами (Петров, 1952).

По природным условиям массив Монгун-Тайга характеризуется резко континентальным климатом, холодной малоснежной зимой (средняя температура января достигает $-29...-37^{\circ}\text{C}$), коротким летом. Средняя температура июля колеблется в пределах $+10...0^{\circ}\text{C}$. Среднегодовая температура воздуха составляет $-4...-6^{\circ}\text{C}$, $t > 10^{\circ}\text{C}$ наблюдается не более 75 дней, сумма активных температур не достигает 800°C . На территории этого массива снежный покров начинает оттаивать в начале июля, но уже в конце августа вновь происходит его образование. Для этой территории характерны сильные ветры (которые наблюдаются с конца марта до середины ноября), а также невысокое испарение, что обуславливает обилие влаги и заболоченность пояса высокогорья (Ефимцев, 1957).

Объектами исследования были современные горно-тундровые почвы, распространенные в долине р. Мугур, находящейся на левом борту водораздельной гряды Восточного Мугура Монгун-Тайгинского горного района. Изученные горно-тундровые почвы сформированы на участках лишайниково-кобрезиево-дриадовой тундры (разрезы 1–3) и травянисто-мохово-кустарниковой тундры (разрезы 4–8). Эти почвы по морфологии и физико-химическим свойствам представляют собой типичные тундровые автоморфные почвы. Разрез 9, расположенный в нижней части геоморфологи-

ческого профиля, формируется в условиях периодического избыточного увлажнения и имеет внизу профиля признаки оглеения.

Образцы для анализа отбирались сплошной колонкой каждые 5–10 см и менее в пределах морфологически выделяемых горизонтов. Гуминовые кислоты выделялись общепринятым методом (Орлов, Гришина, 1981). Жесткой очистки от минеральных компонентов бн HCl и HF+HCl **не проводилось. Определение элементного состава в препаратах гуминовых кислот осуществлялось в НИОХ СО РАН на CHN-анализаторе фирмы Carlo Erba mod.1106 и дублировалось классическим методом по Преглю.**

Общее количество определений элементного состава гуминовых кислот составляет 43.

Анализ полученного массива данных показал, что состав гуминовых кислот и соотношения в них элементов всех изученных горно-тундровых почв, сформированных на участках под разной растительностью, различается незначительно. Так, например, гуминовые кислоты верхней 10-сантиметровой толщи почв, сформированных под лишайниково-кобрезиево-дриадовой тундрой, имеют следующие средние величины содержания элементов: C = 33.27±1.56; H = 41.99±1.56; N = 1.96±0.22; O = 23.02±2.16, а показатели соотношений этих элементов – H/C = 1.24±0.07; O/C = 0.70±0.09; C/N = 17.20±2.25. **Гуминовые кислоты, выделенные из почв, сформированных под пологом травянисто-мохово-кустарниковых ассоциаций, имеют очень близкие величины всех перечисленных показателей элементного состава: C = 33.16±1.37; H = 41.52±1.41; N = 2.09±0.43; O = 23.07±1.38; H/C = 1.25±0.08; O/C = 0.70±0.06; C/N = 16.85±5.07.** Несмотря на то, что почвы, сформированные в нижней части геоморфологического профиля периодически испытывают повышенное увлажнение и имеют оглеенность в нижней части профиля, характеристики элементного состава гуминовых кислот верхней 10-сантиметровой толщи этих почв отличаются от предыдущих незначительно: C = 33.60±0.72; H = 42.14±0.86; N = 1.87±0.20; O = 22.33±0.56; H/C = 1.26±0.05; O/C = 0.67±0.02; C/N = 18.3±2.5. Оценка различий по критерию Стьюдента показала их недостоверность.

Расчеты, сделанные для всего массива данных, показали, что горно-тундровые почвы, сформированные на разных элементах геоморфологического профиля, под разной растительностью, в среднем характеризуются следующими показателями (n=43): C = 33.25±1.39; H = 41.68±1.43; N = 2.02±0.35; O = 22.96±1.66; H/C = 1.26±0.08; O/C = 0.69±0.07; C/N = 17.14±4.04.

Таким образом, полученные данные показывают, что содержание и соотношение элементов в гуминовых кислотах опреде-

ляются климатом района и в условиях тундры западных районов Тувы практически не зависят от других условий формирования почв (см. рисунок).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-04-32354 мол_а).

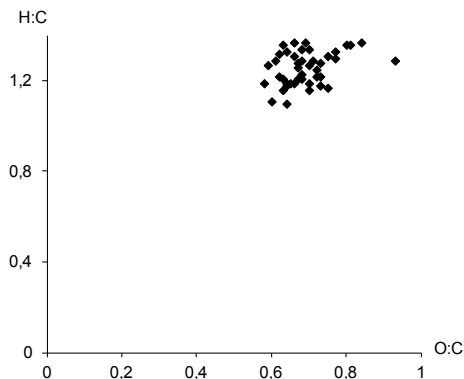
ЛИТЕРАТУРА

Ефимцев Н.А. Климатический очерк // Природные условия Тувинской автономной области. М.: Изд-во АН СССР, 1957.

Носин В.А. Почвы Тувы. М.: Из-во АН СССР, 1963. 342 с.

Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 271 с.

Петров Б.Ф. Почвы Алтайско-Саянской области // Труды Почвенного института АН СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1952. Т. 35. 247 с.



Соотношение N:C–O:C в гуминовых кислотах 10-сантиметровой толщи горно-тундровых почв массива Монгун-Тайга (атомные отношения).

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ И НЕСПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПОЧВАХ ТАЕЖНОЙ ЗОНЫ РЕСПУБЛИКИ КОМИ

В.А. Безносиков, Е.Д. Лодыгин, Д.Н. Габов, Е.В. Яковлева
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
E-mail: lodigin@ib.komisc.ru

Современный этап развития теоретического почвоведения характеризуется усилением интереса к фундаментальной концепции – изучение элементарных почвообразовательных процессов (ЭПП) как основы современных представлений о сущности иерархии механизмов почвообразования. Эта концепция позволяет расшифровать статику почвенного профиля и дать процессную интерпретацию свойствам почв. В настоящее время в вопросах химии почв актуально не только установление возможности наличия ЭПП, но и выяснение их реального вклада в совокупности других профилообразующих процессов. Важнейшими профилообразующими компонентами в почвах являются специфические и неспецифические органические соединения. Их трансформация (пе-

доморфизм органической массы по И. П. Герасимову) логично рассматривается как гумификация – гумусообразование, т.е. разложение с образованием промежуточных (предгумусовых) веществ, так и собственно гумуса.

Цель работы – исследование количественного состава гумусовых кислот и низкомолекулярных органических соединений в почвах таежной зоны.

Методы исследований: снятие ^{13}C -ЯМР спектров проводили из воздушно-сухих препаратов гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) и регистрировали на ЯМР-спектрометре JNM-ECA 400 (JEOL, Япония) с рабочей частотой 100.53 МГц с использованием твердофазной методики CP-MAS (кросс-поляризация с вращением под «магическим» углом). Для обработки спектров использовали метод Фурье-преобразования с последующей корректировкой базовой линии. Регистрацию спектров ЭПР осуществляли при комнатной температуре на спектрометре JES FA 300 (JEOL, Япония) в X-диапазоне. Количественное определение ПАУ выполняли методом обращенно-фазовой градиентной ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием («Флюорат-02-Панорама», НПФ АП «Люмэкс», Россия), содержание н-алканов в почвах осуществляли методом газожидкостной хроматографии на приборе «Кристалл 2000М». Объекты исследований – типичные подзолистые и торфянисто-подзолистые глееватые почвы, сформированные на покровных суглинках.

В составе почвенного гумуса центральное место занимают специфические высокомолекулярные соединения: гуминовые и фульвокислоты. Результаты исследований показали, что гумусовые кислоты почв, сформированные на покровных суглинках таежной зоны европейского северо-востока России, представляют собой полисопряженные системы с широким спектром функциональных групп и молекулярных фрагментов. Для строения гумусовых веществ (ГВ) характерно наличие двух строительных блоков, принципиально различающихся по своей химической природе, и традиционно определяемых в терминах «негидролизуемый гидрофобный ароматический каркас» и «гидролизуемая гидрофильная углеводно-пептидная периферия». Такая дифференциация в зависимости от преобладания гидрофобного ароматического каркаса или гидрофильной периферии будет существенным образом изменять реакционную способность ГВ. Изучение гидрофобных ароматических структур ядра гумусовых веществ позволяет оценить экологическую устойчивость гумуса. Установлено, что наибольшим экологическим потенциалом в ряду изучаемых почв обладают ГК торфянисто-подзолистые глееватые почвы.

Сравнительный анализ структурного состава гуминовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв показал, что исследованные препараты ГК сезонно-промерзающих почв европейского Северо-Востока более обогащены ароматическими структурами по сравнению с ГК тундровых почв и менее – с ГК почв южных регионов: серые лесные, черноземы.

Исследования динамичной периферийной части гумусовых кислот и неспецифической фракции: гидрофобных – алканы, ПАУ и гидрофильных – карбоновые кислоты и фенолы являются основой для диагностики процессов почвообразования и степени деградации почвенного органического вещества при антропогенных нагрузках. Усиление степени гидроморфизма обуславливает накопление алифатических структур. Жидкая фаза вокруг молекул ГК является организованной средой. Ее важнейшее свойство, обусловленное солиubilизацией, способность сближать и концентрировать низкомолекулярные соединения в нанофазе организованной системы или в полости молекулы-рецептора (гумусовых кислот), даже если они значительно различаются по гидрофобности. Вследствие этого молекулы ГВ, по-видимому, за счет периферической части образуют совместно с низкомолекулярными соединениями солиubilизационно-сорбционные супрамолекулярные комплексы.

Выявлены закономерности биоаккумуляции полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в системе почва–растения. Биоаккумуляция в почвах и растениях происходит как в результате педогенеза, так и техногенного привноса. Основной вклад техногенных полициклических ароматических углеводородов в почву и растения вносят полиарены с 3,4-ядерной структурой. Обнаружен эффект селективного образования ПАУ в почвах, дифференцированный относительно доз бенз[а]пирена: при внесении 10–20 нг/г бенз[а]пирена в почву образуются в основном легкие 3,4-ядерные полиарены, представленные преимущественно хризенном, при дозах 30–40 нг/г – тяжелые 5,6-ядерные ПАУ, в составе которых преобладает бенз[б]флуорантен.

Установлены особенности превращения полициклических ароматических углеводородов в почвах и генотоксических эффектов у *Tradescantia* (clon 02) от дозы внесенного бенз[а]пирена: в интервале доз 10–20 нг/г трансформации подвергаются преимущественно легкие углеводороды, при массовой доле 30–40 нг/г – тяжелые полиарены. Рост концентрации бенз[а]пирена приводит к статистически достоверному повышению частоты соматических мутаций, увеличению морфологических аномалий и угнетению клеточного деления в растениях. На основании проведенных ис-

следований для оценки аккумуляции ПАУ в результате естественных процессов трансформации органического вещества и при техногенном загрязнении почв предложен диагностический критерий (количественное соотношение суммы 3-, 5- и 6-ядерных ПАУ к сумме 4-ядерных), который может быть использован при проведении почвенно-экологического мониторинга как ненарушенных, так и техногенных территорий.

Идентифицирован гомологический ряд *n*-алканов (C₂₁-C₃₃) в подзолистых и болотно-подзолистых почвах. Выявлены закономерности их молекулярно-массового распределения. Наиболее распространенными в почвах являются «нечетные» алканы (C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁). Установлено, что дифференциация профиля по содержанию насыщенных углеводородов имеет выраженный аккумулятивный характер в органогенных горизонтах. Рассчитаны индексы CPI (carbon preference index – отношение «нечетных» алканов к «четным»), которые являются индикатором глубины гумификации растительных остатков и маркером техногенного воздействия различных поллютантов на почвы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 13-04-00070-а) и УрО РАН (№ 12-У-4-1003).

СТРОЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ТУНДРОВЫХ БУГРИСТЫХ ТОРФЯНИКОВ

Р.С. Василевич, В.А. Безносиков, Е.Д. Лодыгин

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

E-mail: vasilevich.r.s@ib.komisc.ru

Состав гумусовых веществ (ГВ) торфяников является характеристическим показателем, отражающим климатические условия периода его формирования. Содержание функциональных групп и молекулярных фрагментов (по данным ¹³C-ЯМР) ГВ торфа зависит от его ботанического вида и от степени разложения исходных растительных остатков. Соотношения алифатических и ароматических фрагментов, как правило, связаны с типами и видами торфов, а содержание кислородсодержащих карбоксильных и фенольных групп указывает на степень гумификации растительного опада (Сартаков и др., 2009; Гостищева и др., 2010). Многими исследователями отмечается температурная чувствительность разложения почвенного органического вещества многолетней мерзлоты (Worall et al., 2004).

Цель работы – определение структурно-функциональных параметров ГВ по профилю тундровых бугристых торфяников. Район исследования расположен в Большеземельской тундре Воркутинского района Республики Коми с распространением массивно-островной многолетней мерзлоты. Работы проведены в пределах бугристо-мочажинного комплекса на сухоторфяных мерзлотных почвах бугров и почвах оголенных торфяных пятен. Мощность торфяного слоя бугров колеблется от 80 см до 2 м. Верхняя граница многолетней мерзлоты находится на глубине 50 см.

На основании анализа элементного состава препаратов показано уменьшение мольного отношения $x(\text{H}):x(\text{C})$ для гуминовых кислот (ГК) по профилю почвы оголенных торфяных пятен с 1.05 до 0.83 и сухоторфяных мерзлотных почв бугров с 1.16 до 0.98, что связано с большей конденсированностью молекул ГК и большей степенью гумификации органического вещества. Минерализация азотсодержащих фрагментов в составе ГВ, в частности, аминокислотных (АК) фрагментов, выражается в уменьшении мольного отношения $x(\text{C}):x(\text{N})$. Минерализация лабильных аминокислотных фрагментов отражается в снижении массовой доли аминокислот по профилю, а уменьшение доли аминокислотного азота от общего содержания в составе ГВ – в участии АК фрагментов в реакции этерификации с фенольными группами, приводящее к образованию негидролизуемых фрагментов ГК. Анализ аминокислотного состава ГК, выражаемый в мольных долях АК, показал, что доминирующими АК фрагментами в составе гидролизуемой части ГК являются наиболее устойчивые неполярные нейтральные аминокислоты. Общий баланс дикарбоновых, основных и нейтральных АК фрагментов в составе ГК и фульвокислот (ФК) не имеет статистически достоверных различий для слоев торфа. Более надежным показателем, отражающим степень гумификации ГК (Василевич, 2013), может служить относительная мольная доля гетероциклических и оксиаминокислот. Установлено, что отношение мольной доли оксиаминокислотных и гетероциклических АК фрагментов может служить маркером степени гумификации ГВ.

Количественный анализ ^{13}C -ЯМР-спектров молекул ГВ выявил низкую долю атомов углерода ароматических фрагментов, составляющую от 16.1 до 27.4% для ГК, от 3.0 до 15.0% для ФК. ФК торфа обогащены кислородсодержащими фрагментами и меньшим количеством парафиновых структур (до 24.2%). Отмечается близкое содержание карбоксильных групп ГК по сравнению с ФК в торфяниках, что не свойственно для минеральных почв, в которых массовая доля $-\text{COOH}$ ФК значительно выше. Высокая доля углеводных фрагментов (до 78.4%) делает молекулы ФК

более предпочтительным объектом питания микроорганизмов по сравнению с ГК (до 22.9%), которые более чем на половину состоят из биотермодинамически устойчивых алифатических цепочек и ароматических фрагментов. Оценка содержания функциональных групп и молекулярных фрагментов ГК свидетельствует о существенном различии их молекулярного состава при переходе от верхних слоев торфа к нижним и характеризуется: уменьшением относительной доли парафиновых групп (от 46.6 до 30.4%) и увеличением доли ароматических фрагментов молекул (от 16.1 до 27.4%) в составе ГК, что, вероятно, связано с преобладанием остатков растительности сосудистых растений в ботаническом составе нижних слоев торфа. Наблюдается тренд, проявляющийся в снижении доли окисленных фрагментов в составе ароматических структур и увеличении окисленных алифатических фрагментов молекул ГК. Состояние лабильных компонентов в составе ГВ связано со слабой биологической активностью и восстановительными режимами торфяников. Органическое вещество, находясь в законсервированном состоянии, трансформируется крайне медленно. Доля лабильных углеводных фрагментов, амино- и метоксигрупп ГК практически не меняется с глубиной. Содержание карбоксильных групп ГК либо имеет тренд на уменьшение (от 8.5 до 6.1%), либо практически не меняется. Однако наблюдается взаимосвязь колебания содержания карбоксильных и карбонильных групп ГК и ФК, вызванная частичным восстановлением $-COOH$ в анаэробных условиях, что выражается в накоплении структур хинонов и кетонов по профилю. Длительное воздействие низких температур приводит к отщеплению наименее прочносвязанных в молекулах ГК соединений, а также деструкции исходных молекул, за счет чего наблюдался рост доли ФК. Вероятно, именно с этим связано максимальное содержание ароматических фрагментов ФК в слое торфа на глубине 40–60 см, находящегося на границе многолетней мерзлоты и испытывающего динамические процессы оттаивания-замерзания, что приводит к трансформации ГК до структур ФК. Изменение структурно-функциональных параметров ФК как наиболее лабильной фракции гумусовых веществ наиболее восприимчиво к условиям почвообразования. Хаотическое изменение содержания алкильных, метокси- и аминогрупп, углеводных фрагментов слоев торфа, вероятно, связано с различиями температурных режимов и составом ботанического и палинологического материала в периоды голоцена (Леващенко, 2007).

Расчеты интегральной интенсивности линии поглощения ЭПР-спектров позволили оценить концентрации неспаренных электро-

нов в образцах ГВ. Выявлена высокая корреляция между концентрациями свободных радикалов (СР) торфа и СР ГК ($r = 0.684$, $n = 10$, $P = 0.95$, $r_{cr} = 0.632$) и низкая – с концентрацией СР фульвокислот ($r = 0.311$, $n = 6$, $P = 0.95$, $r_{cr} = 0.632$). Это свидетельствует о локализации парамагнитных центров органического вещества торфяников преимущественно в составе гуминовых кислот. Содержание свободных радикалов в ГК и ФК бугристых торфяников имеет тенденцию профилею уменьшения, что вызвано минерализацией органических остатков и меньшей концентрацией гуминовых веществ в составе гумуса нижних торфяных горизонтов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ МОЛ_А_2014 № 14-04-31303, РФФИ № 13-04-00070а и программы УрО РАН – № 12-У-4-1003.

ЛИТЕРАТУРА

Василевич Р.С. Аминокислотный состав гумусовых веществ почв Большеземельской тундры // Молодежь и наука на Севере: Матер. докл. II Всерос. молодеж. науч. конф. Сыктывкар, 2013. Т. 1. С. 17–19.

Гостищева М.В., Инешева Л.И., Щеголихина А.И. Характеристика органического вещества торфяных почв эвтрофного болота Таган Томской области // Вестник ТПГУ. 2010. № 3. С. 114–119.

Левашенко Д.В., Малясова Е.С. Климатический оптимум голоцена в дельте Печоры // Известия РАН. Сер. географическая. 2007. № 4. С. 125–132.

Сартаков М.П., Тихова В.Д. Графостатистический анализ и спектроскопия ^{13}C -ЯМР молекул гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // Вестник КрасГАУ. 2009. № 6. С. 76–80.

Worall F., Burt T., Adamson J. Can climate change explain increases in DOC flux from upland peat catchments? // Science of the Total Environment. 2004. № 326. P. 95–112.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПОЧВАХ РОСТОВА-НА-ДОНУ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

**С.Н. Горбов, О.С. Безуглова, С.С. Тагивердиев, А.В. Карпушова,
К.В. Чурсинова**

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: gorbow@mail.ru

Проблема сохранения гумуса приобретает все большую практическую значимость, поскольку в глобальном масштабе происходят его потери, качественные и структурно-функциональные изменения, влекущие за собой снижение плодородия почв. При этом

наряду со снижением общей доли органического вещества происходит изменение и состава гумуса, что может влиять на результаты определения его содержания, так как классический метод Тюрина основан на определении окисляемости гумуса, а она в свою очередь может меняться в зависимости от самой природы естественных или антропогенно-привнесенных соединений.

Возникает необходимость и актуальность поиска альтернативных способов определения содержания $C_{\text{орг}}$ в почвах, испытывающих на себе чрезмерную антропогенную нагрузку. В связи с этим нами было проведено определение органического углерода двумя принципиально различными методами: косвенным методом Тюрина в модификации Симакова и методом высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu. Первый основан на окислении органического вещества раствором двуххромовокислого калия в серной кислоте, и последующем определении избытка окислителя методом титрования солью Мора. На TOC-L анализаторе органический углерод (ТОС) определяется как разность между общим суммарным (ТС) и неорганическим (IC) углеродом (Агатова, 2004). Объектом исследования служили естественные и антропогенно-преобразованные почвы г. Ростова-на-Дону.

Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют, что содержание общего количества углерода гумуса, найденное разными методами, весьма близкое. Данные по органическому углероду из горизонтов почв естественного сложения (лугово-черноземная почва и чернозем мощный) фактически полностью совпадают – значения отличаются друг от друга на величину, не превышающую ошибку определения $C_{\text{орг}}$ методом Тюрина. Определение содержания гумуса по методу Тюрина дает несколько заниженные показатели по сравнению с данными, полученными методом прямого сжигания на анализаторе, что, вероятно, обусловлено спецификой и недостатками самого метода, так как нет уверенности в полноте окисления исследуемого материала. Возможные ошибки сопряжены с особенностями аналитического процесса, но по большей части, занижение результатов скрыто в специфике и особенностях косвенного определения количества углерода по его окисляемости: если окисляемость гумуса, определяемая структурой молекул гумусовых кислот, по каким-либо причинам снижается, то и результат определения гумуса оказывается заниженным.

В настоящей работе особый интерес вызвали результаты по разрезам, заложенным на урбаноземах и экраноземах. В ряде горизонтов урбик количество углерода, учтенное методом высокотемпературного каталитического сжигания, оказалось ниже, чем

Содержание гумуса в почвах Ростова-на-Дону

Почва	Горизонт	$C_{1\text{орг}}$ (на приборе)	$C_{2\text{орг}}$ (метод Тюрина)	Фактическая ошибка	Допустимая ошибка по методу Тюрина	Поправка (C1/C2)
Лугово-черноземная на погребенном черноземе	Ad 0-10	2.00	1.94	+0.06	0.19	1.03
	A1 10-35	1.84	1.83	+0.01	0.18	1.01
	B1 35-60	1.16	1.13	+0.03	0.11	1.03
	B2 60-95	1.22	1.19	+0.03	0.12	1.03
	A погр, 95-140	0.92	1.24	-0.32	0.12	0.74
	B1 140-160	0.51	0.49	+0.02	0.05	1.04
Урбанозем экранированный мощный	U1 45-95	1.08	1.03	+0.05	0.10	1.05
	U2 95-105	0.11	0.24	-0.13	0.02	0.46
	U3 105-135	1.99	1.54	+0.45	0.15	1.29
	U4 165-176	0.64	0.58	+0.06	0.06	1.10
	C 176-дно	0.19	0.19	0	0.02	1.00
Урбанозем мощный	U1 0-45	0.91	0.77	+0.14	0.06	1.18
	U2 45-70	1.46	1.31	+0.15	0.13	1.11
	U3 70-103	1.25	1.42	-0.17	0.14	0.88
	BC 103-130	0.54	0.38	+0.16	0.04	1.42
	Cca 130-200	0.32	0.29	+0.03	0.03	1.10
Урбанозем на погребенном черноземе	Ud 0-21	2.41	2.62	-0.21	0.26	0.92
	U1 21-43	0.86	0.96	-0.1	0.10	0.90
	U2 (R) 43-72	1.06	1.08	-0.02	0.11	0.98
	U3 72-110	1.15	0.97	+0.18	0.10	1.19
	A1 погр 110-135	1.34	1.25	+0.09	0.13	1.07
Чернозем обыкновенный карбонатный мощный	Ad 0-8	4.18	4.05	+0.13	0.41	1.03
	A 8-20	2.00	1.82	+0.18	0.18	1.10
	A 20-45	1.7	1.6	+0.1	0.16	1.06
	B1 45-60	1.56	1.54	+0.02	0.15	1.01
	B2 60-85	1.35	1.37	-0.02	0.14	0.99
	BC 85-110	0.60	0.51	+0.09	0.05	1.18
	Cca 110-130	0.54	0.51	+0.03	0.05	1.06

при определении классическим методом Тюрина. Ранее проведенные исследования (Горбов, Безуглова, 2014) свидетельствуют, что в антропогенно-преобразованных горизонтах гумус принципиально отличается по своему качественному составу. Есть вероятность, что окисляемость этих форм гумуса в горизонте урбик выше, чем в естественных почвенных горизонтах. Это позволяет предположить наличие в его структурах повышенного количества новообразованных компонентов алифатической природы.

Выполненный сравнительный анализ методик учета содержания гумуса в почве позволяет рекомендовать инструментальный метод высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе общего органического углерода TOC-L CPN Shimadzu,

как более точный. Пригодный для целей научных исследований и в производстве, он также позволяет получить более репрезентативные результаты, так как основан на прямом учете двуокиси углерода, образующейся при сжигании органического вещества почв.

ЛИТЕРАТУРА

Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры / Под ред. А.И. Агатовой. М.: Изд-во ВНИРО, 2004. 123 с.

Горбов С.Н., Безуглова О.С. Специфика органического вещества почв Ростова-на-Дону // Почвоведение. 2014. № 8. С. 1–11.

ОЦЕНКА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМАС-ХРОМАТОГРАФИИ (НА ПРИМЕРЕ ИОНОВ МЕДИ)

А.А. Дымов¹, Е.Ю. Милановский²

¹ Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: aadymov@gmail.com

Органогенные горизонты почв – мощнейший геохимический барьер для загрязняющих компонентов. Одними из приоритетных загрязнителей являются тяжелые металлы (ТМ). Именно от свойств почв зависит дальнейшая «судьба» загрязнителей – фиксация в почве, либо миграция в геохимически подчиненные ландшафты и водоемы. Общеизвестна и не вызывает сомнения приоритетная роль почвенного органического вещества (ПОВ) в закреплении ТМ. Однако механизмы протекающих при этом реакций, объясняющих особенности поведения ТМ в почвах и геохимически сопряженных ландшафтах, не раскрыты. В современном почвоведении и химии гумуса, ПОВ рассматривается с позиций супрамолекулярной химии (Piccolo et al., 1999). Расширение инструментального потенциала аналитической химии обуславливает постепенное переосмысление роли и функций отдельных химических соединений и групп, обладающих близкими функциональными свойствами. Перспективным методом изучения функциональных свойств ПОВ является металл аффинная хроматография, позволяющая из совокупности органических веществ выделить компоненты, вступающие в координационные взаимодействия (Милановский, 2009; Nutta et al., 2011). Данный тип хроматографии

широко применяется для очистки белков и аминокислот при биохимических исследованиях (Даванков и др., 1990; Porath et al., 1975; Andersson, Porath, 1986; Protein purification..., 1998) и изучения органических соединений морских вод (Donat et al., 1997). Цель данной работы заключалась в оценке возможностей аффинной хроматографии с иммобилизованными металлами (IMAC) для изучения комплексообразующих свойств почвенного органического вещества почв европейского Севера на примере ионов меди.

Хроматографическое фракционирование проводили на геле агарозы с ковалентно-сшитыми хелатными группами (IMAC Sepharose 6 FF, GE Healthcare) на колонке 1x10 см (Bio-Rad) на хроматографической системе **Biologic LP (Bio-Rad, USA)**. В качестве стартового буферного раствора использовали 0.02 моль/дм³ Na₄P₂O₇, содержащем 0.5 моль/дм³ NaCl (рН 7.4). Все используемые в эксперименте элюенты фильтровали через мембранные фильтры (0.45 мкм) с последующей дегазацией. Динамическая связывающая емкость геля – 25 мг (Cu²⁺) / мл геля. Средний размер геля 90·10⁻³ мм. Гель устойчив при значениях рН от 2 до 14. Гумусовые вещества (ГВ) выделяли щелочным раствором при соотношении почва:раствор 1:10 в течение 20–24 ч из исследуемых почв. Исследовали органическое вещество, экстрагируемое из органических горизонтов подзолистых почв. От минеральных примесей экстракт ГВ очищали центрифугированием (12000 об./мин., 15 мин). Оптическую плотность элюата детектировали при длине волны 280 нм. В ходе работ опробованы несколько вариантов разделения экстракта органических веществ на молекулярно-гомогенные фракции, в основе которых лежали приемы, используемые для разделения белков (Даванков и др., 1990): 1) понижение рН элюента, приводящее к протонированию донорных групп ГВ; 2) лигандный обмен при помощи имидазола, образующего более устойчивый комплекс с ионами металла; 3) разрушение хелатных соединений сильным хелатирующим агентом (ЭДТА), приводящее к освобождению соединений и десорбции металла.

Применение различных вариантов проведения эксперимента показало, что для эффективного фракционирования органического вещества необходимо предварительное удаление низкомолекулярных фракций методом гель-фильтрации на Сефадексе G-25, элюирование с имидазолом при негативном градиенте рН. В выбранных стандартных условиях было проведено фракционирование органических соединений. Выявлено, что в составе экстрагируемых компонентов ПОВ присутствуют молекулярно-гомогенные фракции, различающиеся по способности связывать ионы меди. Система органических соединений подзолистых почв включа-

ет компоненты: 1) «инертных» соединений, не вступающих во взаимодействие с ионами меди; 2) фракции, образующие комплексные соединения, но обладающие меньшей константой устойчивости по сравнению с имидазолом; 3) органические соединения, образующие прочносвязанные хелатные комплексы с ионами меди. Основную долю (до 60–70%) составляют соединения, не вступающие в реакцию комплексообразования. Доля соединений, образующих прочные комплексные соединения, составляет 25–30 % от общего содержания органических соединений. Использование данного метода позволит ранжировать почвенное органическое вещество по способности связывать ионные формы металлов, и, следовательно, оценить их устойчивость к загрязнению тяжелыми металлами.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-1027.2013.4 и инновационного проекта УрО РАН 14-4-ИП-21.

ЛИТЕРАТУРА

Даванков В.А., Навратил Дж., Уолтон Х. Лиганднообменная хроматография / Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 294 с.

Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.

Donat J.R., Kango R.A., Gordon A.S. Evaluation of immobilized metal affinity chromatography (IMAC) for isolation and recovery of strong copper-complexing ligands from marine waters // *Marine Chemistry*. 1997. Vol. 57. P. 1–10.

Andersson L., Poratth J. Isolation of phosphoproteins by immobilized metal (Fe^{3+}) affinity chromatography // *Analytical Biochemistry*. 1986. Vol. 154. P. 250–254.

Hutta M., Gora R., Halko R., Chalanyova M. Some theoretical and practical aspects in separation of humic substances by combined liquid chromatography methods // *Journal of Chromatography A*. 2011. Vol. 1218. P. 8946–8957.

Porath J., Carlsson J., Olsson I., Belfrage G. Metal chelate affinity chromatography a new approach to protein fractionation // *Nature*. 1975. Vol. 258. P. 598–599.

Protein purification: Principles, High Resolution Methods, and Application. Second edition / Eds. J.-C. Janson, L. Ryden. N.-Y., 1998. 695 p.

Piccolo A., Conte P., Cozzolino A. Effects of mineral and monocarboxylic acids on the molecular association of dissolved humic substances // *European Journal of Soil Science*. 1999. Vol. 12. P. 687–694.

ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ЛИШАЙНИКАХ

**А.Г. Заварзина¹, Н.В. Загоскина², Т.Н. Николаева, М.И. Макаров¹,
Е.В. Шамрикова³, П.В. Лапшин, А.А. Заварзин⁴**

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт физиологии растений им. А.К. Тимирязева, Москва, Россия

³ Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург, Россия

E-mail: zavarzina@mail.ru

Лишайники – симбиотические ассоциации аскомицета, водоросли и/или цианобактерии – относятся к пионерной литофильной микрофлоре, с которой связаны начальные стадии почвообразования на минеральных субстратах. Если роли лишайников в преобразовании пород посвящено большое количество работ (Chen et al, 2000), то исследования по участию лишайников в формировании органо-профилей и гумификации единичны (Паринкина и др., 1998). Это обусловлено, видимо, тем, что лишайники не содержат лигнина, состоят, в основном, из углеводов, и, соответственно, не рассматриваются как значимый источник органического вещества для гумификации в почвах современной биосферы. Однако в почвах тундр роль лишайников как гумификаторов может быть существенна, поскольку в этих экосистемах лишайники часто составляют доминирующую растительность. Установлено, что при гумификации мат-образующих лишайников – кладоний и цетрарий – образуются в основном растворимые продукты типа фульвокислот (Паринкина и др., 1998). Для их образования необходимо наличие в лишайниках фенольных соединений, которые при окислении вступают в реакции конденсации с азотсодержащими соединениями, углеводами и прочими предшественниками. Однако данных по ФС в лишайниках крайне мало. Известно, что многие лишайники содержат специфические лишайниковые вещества, часть которых относится к ФС, однако эти соединения представляют собой кристаллические образования и практически нерастворимы. Недавно нами установлено, что в лишайниках широко распространена продукция растворимых ФС (Загоскина и др., 2013). Эти ФС могут быстро вовлекаться в процессы окислительной трансформации и органо-минерального взаимодействия. Для того, чтобы оценить потенциальный вклад лишайников в гумификацию, необходимы данные по содержанию в них ФС и других предшественников.

Объектами исследований служили 20 видов лишайников, относящихся к порядкам *Peltigerales* (роды *Peltigera*, *Solorina*, *Nephroma*) и *Lecanorales* (роды *Cladonia*, *Cetraria*, *Flavocetraria*, *Alec-*

toria). В водных экстрактах из измельченных лишайников определено общее содержание ФС (по Фолину-Денису), содержание С и N (на ТОС анализаторе), углеводов и спиртов (методом ГХ-МС). Качественный состав ФС изучен методом ТСХ до и после гидролиза экстрактов. Общее содержание С и N определено на анализаторе (Carlo Erba), содержание и состав аминокислот – на аминокислотном анализаторе.

Изученные лишайники существенно различались соотношением С/N, которое составляло 10–20 в пельтигерных видах и 73–388 в леканоровых. В среднем в 10 раз более высокое содержание N в изученных пельтигерах связано с наличием азотфиксирующей цианобактерии в составе фотобионта. Содержание растворимых N и С в пельтигерах было также в среднем в 10 и три раза выше, чем в леканоровых лишайниках (N – 0.73 и 0.09% соответственно, С – 10 и 2–7% соответственно). Пельтигеры отличались также в среднем в три раза более высоким общим содержанием водорастворимых ФС (3.32–5.86 мг/г ФС в пельтигерах и 0.55–3.38 мг/г ФС в кладониях и цетрариях). При этом, за счет более низкого содержания растворимых органических веществ в леканоровых видах доля углерода ФС в процентах от общего растворимого С в лишайниках обоих порядков оказалась одинаковой (2.5%). В целях сравнения нами было определено содержание водорастворимых ФС в кустарничках и гипновых мхах. В изученных кустарничках сумма растворимых ФС составляла 34 мг/г, что в 10 раз больше, чем в лишайниках, а для мхов величины оказались сопоставимыми с леканоровыми лишайниками (1.24 мг/г). Изучение состава ФС методом ТСХ показало, что многие ФС представлены конъюгатами с аминокислотами и углеводами, часть ФС представляет конъюгаты оксibenзойной, ванилиновой и, реже, протокатеховой кислот. Эти кислоты присутствуют и в высших растениях как в виде конъюгатов, так и в составе продуктов деструкции лигнина, что показывает некоторую близость качественного состава фенольных предшественников гумусовых кислот в сосудистых растениях и лишайниках. Среди алифатических соединений в водных экстрактах лишайников преобладают многоатомные спирты (полиолы), они составляют 70–80% от водорастворимых веществ, моносахара – 10–20%. Среди спиртов в лишайниках абсолютно преобладают рибитол и глюцитол, среди сахаров – глюкоза, фруктоза, арабиноза в леканоровых видах, глюкоза, фруктоза и сахароза – в пельтигерах. При изучении аминокислотного состава лишайников установлено, что в леканоровых видах доля азота аминокислот колеблется в широких пределах и составляет 20–65% от общего (в среднем 35%), в пельтигерах же этот пока-

затель более стабилен и составляет около 50% (так же, как в гипновых мхах и кустарничках). В леканоровых лишайниках среди аминокислот преобладали тирозин, аспарагиновая, глутаминовая кислоты, аланин и лизин, которых было в два-три раза больше, чем остальных идентифицированных кислот. В пельтигерах распределение аминокислот было более равномерным, но преобладали аспарагиновая и глутаминовая кислоты, те же тенденции отмечены для мхов и кустарничков.

Таким образом, среди предшественников высших растений на минеральном субстрате лишайники являются значимым источником ФС, аминокислот и углеводов для гумификации. Следует отметить, что в сукцессии первичных продуцентов лишайники первые содержат ФС в значимых количествах (предшествующие лишайникам водоросли и цианобактерии ФС не содержат). Легкая вымываемость ФС даже из живых талломов предполагает возможность быстрого вовлечения органических веществ лишайников в реакции гумификации и органо-минерального взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-04-01693.

ЛИТЕРАТУРА

Загоскина Н.В., Николаева Т.Н., Лапшин П.В. и др. Водорастворимые фенольные соединения у лишайников // Микробиология. 2013. Вып. 82. № 4. С. 434–441.

Паринкина О.М., Пуйн Т.Х., Переверзев В.Н. Минерализация и гумификация лишайников в природных условиях Кольского полуострова // Почвоведение. 1998. № 10. С. 1225–1232.

Chen J., Blume H.P., Beyer L. Weathering of rocks induced by lichen colonization // Catena. 2000. Vol. 39. P. 121–146.

СТРУКТУРНЫЙ СОСТАВ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТУНДРОВЫХ ПОЧВ

Е.Д. Лодыгин, В.А. Безносиков, Р.С. Василевич
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
E-mail: lodigin@ib.komisc.ru

Территория европейского северо-востока России – типичный мерзлотный регион циркумполярного пояса Земли. Суровые климатические условия тундры способствуют глубокому промерзанию почвогрунтов, накоплению в них больших запасов холода, образованию многолетней мерзлоты. Влияние мерзлоты на почвообразование отмечалось многими исследователями.

Цель данной работы – изучение молекулярного состава почвенного органического вещества: определение функциональных

групп и молекулярных фрагментов препаратов гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) тундровых почв в целинных и освоенных экосистемах.

Исследования проведены в Большеземельской тундре Воркутинского района Республики Коми с распространением массивно-островной многолетней мерзлоты. Объекты исследований – препараты ГК и ФК, выделенные из органогенных горизонтов тундровых почв: тундровой поверхностно-глеевой целинной, тундровой поверхностно-глеевой освоенной (южная кустарниковая тундра); торфянисто-тундровой глеевой, торфяно-тундровой глеевой (типичная мохово-лишайниковая тундра).

Аналитические данные показали, что тундровые почвы имеют кислую реакцию всего профиля. В органогенных горизонтах гидролитическая кислотность 17–35 ммоль/100 г почвы и резко снижается до 1.78–2.4 ммоль/100 г в минеральных. Профильное распределение содержания обменного кальция и магния в почвенной толще имеет бимодальный характер проявления: минимальное – в глеевых горизонтах, максимальное – в подстилке и почвообразующей породе. Характерной особенностью исследованных почв является высокое содержание углерода в грубогумусовых органо-аккумулятивных горизонтах (от 18.6% в тундровой поверхностно-глеевой освоенной до 30.0% в торфяно-тундровой глеевой почве) и резкое его снижение вниз по профилю. Тип гумуса всех исследованных почв – гуматно-фульватный в органогенных горизонтах ($C_{ГК}/C_{ФК} = 0.60–0.77$) и фульватный ($C_{ГК}/C_{ФК} = 0.12–0.42$) – в остальной части минеральной толщи. Криогидроморфные почвы характеризуются слабой (15.0–16.2%) степенью гумификации органического вещества ($C_{ГК}/C_{общ.}$), криповерхностно-глеевые – средней (21–23%). Обогащенность тундровых почв азотом очень низкая – отношение C/N больше 7.7.

Экстракцию препаратов ГК и ФК проводили по методике, рекомендованной международным обществом по изучению гумусовых веществ. Обессоливание препаратов ГК проводили методом диализа, ФК очищали на активированном угле (АГ-3) по Форситу и обессоливали пропусканием через катионит КУ-2 в H^+ -форме. Спектры ^{13}C -ЯМР воздушно-сухих препаратов ГК и ФК регистрировали на ЯМР спектрометре JNM-ECA 400 (JEOL, Япония) с рабочей частотой 100.53 МГц с использованием твердофазной методики CP-MAS. Для количественной обработки спектров использовали программу Delta v. 4.3.6. (JEOL, Япония).

Все полученные спектры гумусовых кислот характеризуются широкими полосами поглощения, обусловленными перекрыванием большого количества сигналов. Максимумы интенсивности на-

блюдаются в диапазоне незамещенных алифатических фрагментов, в «углеводной», карбоксильной и ароматической областях спектра. Особенно интенсивные и сильно перекрывающиеся линии приходится на «углеводную» область. Для стандартизации количественных характеристик макромолекул ГВ использованы следующие параметры: отношение углерода ароматических структур к углероду алифатических цепей – Ar/AL , процентный показатель ароматичности – $Ar/(Ar+AL)$ и **степень разложения органического вещества** (С,Н-алкил/О,Н-алкил). Кроме того, нами предложен интегральный показатель гидрофобности ГВ ($AL_{H,R} + Ar_{H,R}$), представляющий собой суммарную долю неокисленных атомов углерода, т.е. замещенных атомами водорода или другими алифатическими фрагментами, который позволяет косвенно оценить амфифильные свойства ГВ.

Сравнительный анализ молекулярной структуры препаратов гуминовых и фульвокислот показал, что препараты ФК обогащены кислородсодержащими фрагментами, что обеспечивает их лучшую растворимость в воде и миграционную способность по профилю почв по сравнению с ГК. Высокое относительное содержание карбоксильных групп в структуре ФК тундровых почв обуславливает их кислотную «агрессивность» по отношению к почвенным минералам и способность образовывать комплексные соединения с катионами железа, алюминия и других металлов, переводя их в растворимые формы. Низкая ароматичность ФК тундровых поверхностно-глеевых освоенных почв обусловлена повышенной минерализацией злаковой растительности по сравнению с мохово-лишайниковым опадом в целинных поверхностно-глеевых почвах, что способствует быстрому «омолаживанию» ФК в освоенных почвах, которые наиболее интенсивно перерабатываются микроорганизмами, при этом уменьшая массовую долю ФК.

Анализ интегральных показателей молекулярного состава гумусовых веществ выявил, что ГК, в целом, более зрелые и устойчивы к окислению (в том числе микробному) по сравнению с ФК. Суммарная доля неокисленных атомов углерода ГК лежит в диапазоне 44.5–57.6%, в то время как для ФК этот показатель заметно ниже – 12.9–44.2%. Оценка содержания функциональных групп и молекулярных фрагментов гуминовых кислот целинных тундровых почв свидетельствует об их схожем молекулярном составе. Некоторые отличия отмечены для тундровой поверхностно-глеевой освоенной почвы, ГК которой имеют относительно высокие значения соотношения С,Н-алкил/О,Н-алкил (1.1–1.9), что свидетельствует об их более значительной степени гумификации по сравнению с целинными аналогами.

Полученные аналитические материалы для исследуемых тундровых почв выявили влияние гидроморфизма на структурно-функциональный состав гумусовых соединений. Избыточное увлажнение приводит не только к аккумуляции ГВ, но и обуславливает накопление в криогидроморфных почвах ГВ, обогащенных алифатическими структурами.

Сравнительный анализ молекулярного состава гуминовых кислот тундровых почв показал, что исследованные препараты ГК почв Большеземельской тундры менее обогащены ароматическими структурами и содержат высокую долю алифатических фрагментов, по сравнению с ГК таежных почв, которые содержат в своем составе значительное количество ароматических фрагментов (до 44.6%).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 13-04-00070-а, 14-04-01623-а) и программы УрО РАН (№ 12-У-4-1003).

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ В БЕНТОНИТ- И КАОЛИНИТСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТАХ

А.Н. Мальцева, Д.Л. Пинский

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
Пушино, Россия

E-mail: anasmalts@rambler.ru

Содержание и свойства почвенного органического вещества контролируются, главным образом, двумя факторами: химическим составом поступающих в почву органических соединений, преимущественно в составе растительного материала, и характером процесса их разложения. Направленность минерализационных процессов определяется типом микробного сообщества, а интенсивность регулируется условиями окружающей среды (температура, влажность, рН, окислительно-восстановительный потенциал), а также механизмами стабилизации, определяющими степень защиты ОВ от биологической деструкции (Baldock, Oades, 1992). Минеральная часть почвы, особенно глинистые минералы, является одним из ключевых факторов, влияющих на процессы трансформации органического углерода в почве. Взаимодействие новообразованных гумусовых веществ, а также неспецифических органических соединений с неорганической матрицей делает их менее доступными микроорганизмам-деструкторам. Предположи-

тельно, большая часть углерода растительного происхождения минерализуется до CO_2 и около 10–20% сохраняется в почве (Lorenz et al., 2007). Стабилизация С обязательно предполагает структурные изменения органического вещества в ту химическую форму, которая будет наиболее устойчива в данных условиях к минерализации. Роль различных глинистых минералов в формировании и сохранении ОВ в настоящее время остается открытым вопросом.

В лабораторных условиях проведено исследование влияния бентонита и каолинита на процесс трансформации растительных остатков (РО), включающий новообразование гумусовых веществ. РО кукурузы (С 43%, N 1.60%, С/N 27) **инкубировали в кварцевом песке с добавлением глинистых минералов – 30% каолинита или 15% бентонита.** Инкубация подготовленного материала осуществлялась при влажности 60% полной влагоемкости и температуре 20 °С в течение полугода. Одновременно проведена инкубация РО кукурузы в отсутствие минеральной фазы.

Для наблюдения за изменениями органического состава растительных остатков в процессе гумификации и минерализации применяли методы твердофазной ^{13}C -ЯМР спектроскопии и ИК-Фурье спектроскопии. Данные методы позволяют изучать особенности ОВ, в том числе гумусовых веществ, без предварительного их извлечения и концентрирования. По данным ЯМР-спектроскопии в процессе инкубации надземной части кукурузы без минеральной фазы одновременно происходит уменьшение доли полисахаридов (O-Alk), увеличение доли насыщенных алкилов (Alk) и ароматических соединений (Ar). Идет сохранение устойчивых органических компонентов растительных клеток, таких как лигнин, кутин, суберин, танин (их относительное накопление).

В присутствии глинистых минералов эти закономерности усиливаются. В процессе минерализации и гумификации РО увеличивается доля ароматических и незамещенных алифатических групп, уменьшается доля замещенного алкильного углерода. В составе органоминеральных комплексов сохраняется более преобразованное ОВ, отличное от исходного растительного материала. Минеральная фаза активно способствует накоплению кислород-, азотсодержащих и ароматических фрагментов. Сравнение с исходным растительным материалом показывает, что в органоминеральных субстратах происходит нарастание ароматичности, т.е. идет новообразование ГВ. В ЯМР-спектрах субстратов практически отсутствуют различия в обнаруживаемых резонансных сигналах. Высокое содержание $\text{C}_{\text{O-Alk}}$ указывает на то, что в составе ОВ исследуемых органоминеральных субстратов после 6 мес. инкубации присутствует значительное количество полисахаридов. По показа-

телю $C_{\text{HAlk}}/C_{\text{O-Alk}}$ каолининовый субстрат характеризуется меньшей степенью разложения РО. Возможно, в нем сохраняется больше продуктов трансформации растительного происхождения, главным образом, соединений углеводной природы, на что указывает большее количество резонансных полос в диапазоне 0–110 ppm ЯМР-спектра и в области 1200–1100 cm^{-1} ИК-спектра. Данные по структурному составу ОВ, полученные спектроскопическими методами, подтверждаются величиной отношения C/N каолининового субстрата (C/N 11), по сравнению с бентонитовым субстратом (C/N 5). В исследуемых органоинеральных системах на ароматические структуры в составе ОВ приходится значительно меньшая доля (13–14%), чем на алкильные фрагменты (25–27%). В варианте с бентонитом в составе органоинеральных соединений стабилизируется более широкий набор ароматических компонентов. Однако показатель ароматичности обоих вариантов имеет близкие значения. Для исследуемых глинистых минералов характерна предпочтительная аккумуляция полиметиленовых цепей. Накопление углерода алкильных групп происходит либо в результате селективного сохранения алифатических трудноразлагаемых компонентов растительных тканей, либо в ходе неосинтеза микроорганизмов (Baldock, Oades, 1992). ИК-спектры обоих вариантов также характеризуются практически сходным набором полос поглощения. Установлено, что в составе ОВ исследуемых субстратов присутствуют такие структурные компоненты, как алкильные группы CH_2 -, CH_3 -алифатических цепей, карбонильные и карбоксильные группы, двойные ароматические связи, amino- и амидные группы белковых соединений, структурные единицы лигнина, олиго- и полисахаридов. В составе ОВ органоинеральных субстратов отмечается значительное содержание карбоксилат-ионов. В формировании связей между ОВ и минеральной поверхностью глинистых минералов немаловажную роль играет ионная связь с участием COOH групп органических соединений. Кроме того, в органоинеральных взаимодействиях широко вовлечены азотсодержащие группы.

В ходе анализа ИК- и ЯМР-спектров органоинеральных субстратов не выявлено существенных различий в структурных элементах ОВ, связанного с глинистыми минералами. По-видимому, во взаимодействии ОВ специфической и неспецифической природы с поверхностью глинистых минералов принимает участие одинаковый набор органических функциональных групп. Поскольку значения C/N двух субстратов отличаются, то, возможно, эти группы принадлежат органическим соединениям различной природы. Показатель $C_{\text{HAlk}}/C_{\text{O-Alk}}$ указывает на большую гумифициро-

ванность ОВ органоминеральных субстратов, по сравнению с РО кукурузы, инкубированными в отсутствие минеральной фазы. Интенсификация процесса гумификации растительного материала в присутствии минеральной матрицы обусловлена удержанием промежуточных продуктов трансформации путем сорбции, каталитическим влиянием на процессы поликонденсации и стабилизацией новообразованных ГВ.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-04-00034.

ЛИТЕРАТУРА

Baldock J.A., Oades J.M., Waters A.G. et al. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *Biogeochemistry*. 1992. Vol. 16. Issue 1. P. 1-42.

Lorenz K., Lal R., Preston C.M., Nierop K.G.J. Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio(macro)molecules // *Geoderma*. 2007. Vol. 142. № 1–2. P. 1–10.

ВТОРИЧНАЯ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

А.А. Миронов

Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия
E-mail: aa_mironov@ugrasu.ru

Необходимость углубления современных представлений о химической природе и молекулярной структуре гуминовых кислот (ГК) разного генезиса, как переходной или конечной формы существования органического вещества, вызвана уникальностью их многочисленных полезных свойств. По рассмотренным примерам структурных формул разных авторов (Яговкин, 2009) можно проследить эволюцию (накопление, углубление) знаний о ГК. Прослеживается переход от общих блок-схем ГК (Мистерски, Логинов) до сложных структурных формул, объясняющих многие химические свойства ГК (Чуков, Орлов, Комиссаров).

Гуминовые кислоты экстрагировали по стандартной методике из образцов аллювиально захороненного листового опада, отобранного в одной географической точке на территории Елизаровского заказника. Возраст образцов листового опада под шифром 1 на момент отбора составлял два года, возраст 2 – шесть лет, возраст 3 – 11 лет. Образец 0 представлял собой листовую опад 2009 г. (год отбора образцов). В работе (Дроботова, 2010) показано, что с увеличением времени гумификации происходит усиление ароматической части макромолекул ГК этих образцов. Термолиз образ-

цов ГК выполнялся на термогравиметрическом анализаторе TGA/sDTA 851e фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в атмосфере инертного газа (аргон) при 1000 °С. Скорость подъема температуры устанавливалась 20 °С/мин. для всех образцов. Продукты термолитиза абсорбировались в смеси растворителей гексан – хлороформ в соотношении 5:1. Объем абсорбента составлял 1.5 мл. Анализ продуктов термолитиза проводили на хромато-масс-спектрометре Clarus 500/Turbomass-Gold фирмы Perkin-Elmer (США), снабженном капиллярной колонкой 30 м×0.25 мм×0.25 мкм с метилфенилсилоновым эластомером MS-5 в качестве неподвижной фазы. Для эффективного разделения органических веществ на используемой аналитической колонке были подобраны следующие условия:

– программирование температуры термостата колонки от 40 до 310 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин., выдержка конечной температуры 20 мин.;

– газ-носитель – гелий;

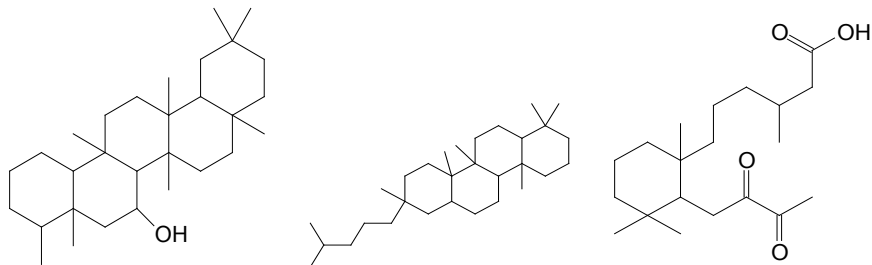
– температура источника электронов детектора масс-спектрометра 190 °С;

– температура инжектора 220 °С;

– энергия электронов 70 эВ;

– ввод образца 1 мкл, в режиме без деления потока.

В пиролизатах ГК методом ГХ-МС идентифицированы ряд алканов от C12 до C33 и изоалканов, мооядерные циклические системы. Также установлено наличие би-, три-, и тетраароматических углеводородов, таких как нафталин, фенантрен и пирен, с широким рядом их замещенных представителей. Среди кислородсодержащих органических соединений, идентифицированных в пиролизатах ГК, присутствуют высокомолекулярные циклические терпеноидные соединения с кислородными или гидроксильными заместителями, типа:



Из других групп полярных кислородсодержащих органических соединений обнаружены группы альдегидов, кетонов, спиртов, жирных кислот, эфиров. При этом значительную массу составляют соединения с ароматической структурой.

Создана 3D графическая модель макромолекулы ГК (рис. 1). Данная модель базируется на основе принципа стохастической сборки мономерных звеньев в макромолекулу. Масштаб модели макромолекулы ГК соотнесен с реальными масштабами атомов соответствующих элементов.

Представленная модель макромолекулы ГК в виде «планарной сетки» позволила понять механизм дальнейшей «упаковки» ее отдельных структурных фрагментов (рис. 2).

Подобное упорядочивание структурных частей макромолекулы ГК возможно на основе принципа «подобное стремится к подобному». Ароматические звенья в макромолекуле ГК сближены с ароматическими ван-дер-ваальсовыми силами за счет алифатических звеньев, обладающих достаточной степенью свободы благодаря sp^3 -гибризованному углероду. Структура упакованного фрагмента немногим напоминает слой графита (рис. 2). Такие вторичные структуры в составе макромолекулы гуминовых кислот мы назвали «книжные асимметричные углеродные структуры» или «**book asymmetric carbon structure**», в сокращении «**BACS**». Наличие подобных структур в ГК было предположено в работе (Комиссаров, 1971) на основе математических расчетов с определенным допущением.

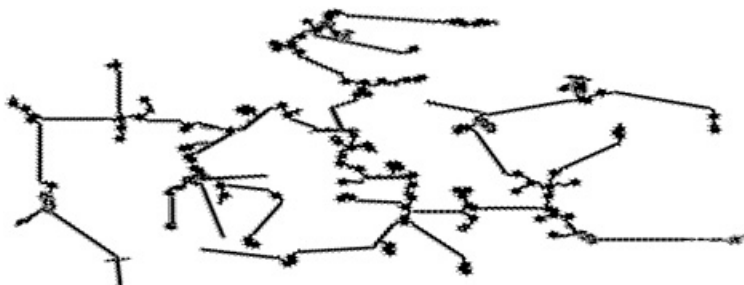


Рис. 1. Графическая модель макромолекулы ГК.

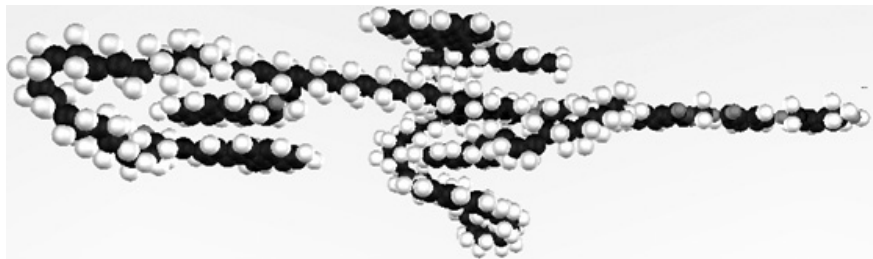


Рис. 2. Графическая модель «упаковки» части макромолекулы ГК до «BACS».

На настоящий момент времени проблема наиболее полного отражения молекулярной структуры ГК не решена однозначно и вопрос остается из-за сложности объекта открытым для дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

Дроботова Ю.Н. Особенности молекулярной структуры препаратов гуминовых кислот разновозрастного листового опада по данным элементного анализа, ИК и ¹³C-ЯМР-спектроскопии // Тезисы конференции Югорского государственного университета. Ханты-Мансийск, 2010.

Яговкин А.К., Миронова Ю.В., Мионов А.А. Развитие представлений о молекулярной организации сложных органических систем – гуминовых кислот // Вестник Югорского государственного университета. 2009. Вып. 3 (14). С. 80–86.

Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот // Гуминовые препараты: научные труды ТСХИ. Тюмень, 1971. Т. XIV. С. 131–142.

ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЙ В СТРОЕНИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ БУРОГО УГЛЯ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Т.В. Москаленко, В.А. Михеев

Институт горного дела Севера им. Н.В. Черского СО РАН, Якутск, Россия

E-mail: labkiy@mail.ru

В настоящее время в качестве безопасной альтернативы удобрениям в области растениеводства представляют большой интерес гуминовые вещества. Положительное влияние гуминовых соединений на рост и развитие растений, повышение их устойчивости к неблагоприятным факторам окружающей среды доказано многочисленными исследованиями. Преимущества гуминовых препаратов заключаются в возможности сокращения расхода минеральных удобрений без ущерба для урожая вследствие повышения усваивания питательных веществ. Использование гуминовых веществ позволяет значительно уменьшить количество применяемых пестицидов без снижения эффективности их действия, что чрезвычайно важно как в экономическом, так и в экологическом аспектах.

Применение этих препаратов приводит к повышению урожайности, особенно в неблагоприятных климатических условиях. Они помогают растениям справиться с последствиями заморозков, засухи, снизить химический стресс от обработки пестицидами. Гуматы, являясь неспецифическими активаторами иммунной системы, повышают устойчивость растений к различным заболеваниям. Они стимулируют развитие корневой системы, регулируют

корневое и внекорневое питание. Улучшают проникновение питательных веществ и микроэлементов из почвенного раствора в растение. В результате повышается коэффициент использования минеральных удобрений. За счет этого возможно сократить дозы азотных удобрений на 30–50%, что позволяет снизить расходы и только на внесении минеральных удобрений сэкономить значительные средства.

Многочисленные исследования показали, что гуминовые препараты, получаемые из бурых углей и торфов, аналогичны природным гуминовым веществам, обладают таким же широким спектром мелиоративного и биологического действия.

Анализ и описание гуминовых препаратов, как объектов стохастического характера, является сложной задачей. К фундаментальным свойствам гуминовых веществ относятся нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность (Лиштван, 2004). Общим в строении гуминовых веществ для всех источников происхождения является наличие каркасной части, т.е. ароматического углеродного скелета, и функциональных групп. В состав гуминовых веществ входит органическая часть, образованная сравнимыми количествами атомов углерода, водорода и кислорода, обязательным элементом является азот, почти во всех препаратах определяются сера, гигроскопическая влага и, кроме этого, неорганическая часть, включающая преимущественно ионы металлов, оксиды кремния и алюминия (Марыганова, 2003).

Сложность с описанием данного класса препаратов усугубляется и тем, что гуминовые вещества отличаются между собой по свойствам в зависимости не только от исходного сырья и выделяющего реагента, но и от способа их извлечения (Михеев, 2010).

Для изучения данного вопроса проведена серия экспериментов, заключающаяся в получении гуминовых веществ при воздействии различных физических полей в процессе экстракции – ультразвукового, магнитного, теплового (см. таблицу). В качестве сырья использовался бурый уголь Кангаласского месторождения (Ленский бассейн, Республика Саха (Якутия)).

Характер изменения молекулярной структуры гуминовых кислот, являющихся основой данного класса препаратов, можно продемонстрировать с помощью фотометрического анализа полученных растворов гуминовых кислот. В качестве критерия оценки может выступать отношение оптических плотностей, полученных при длине волны 450 и 600 нм, называемый степенью конденсированности ($E_{450/600}$).

Степень конденсированности ($E_{450/600}$) растворов гуминовых кислот, выделенных разными способами из бурого угля

№	Время экстракции, мин.	Выход ГК, %	$E_{450/600}$	№	Время экстракции, мин.	Выход ГК, %	$E_{450/600}$
I. Без воздействия при экстракции (выдержка проб при комнатной температуре)							
1	0	0.5	4.37	4	90	2.7	4.00
2	30	0.5	4.25	5	120	3.5	4.09
3	60	1.0	4.13	6	180	2.7	4.16
II. Экстракция в поле постоянного магнита (напряженность 28.5 кА/м)							
7	30	2.0	4.24	10	120	5.3	3.85
8	60	3.1	4.10	11	180	6.4	3.83
9	90	6.4	3.84				
III. Экстракция в переменном магнитном поле (напряженность 6.1 кА/м)							
12	30	2.1	4.11	14	90	2.9	3.91
13	60	2.6	3.87	15	120	3.5	3.99
IV. Экстракция в ультразвуковом поле (мощность 2×240 Вт/период, частота 35 кГц)							
16	30	5.0	3.79	19	120	11.1	3.35
17	60	5.1	3.83	20	180	11.7	3.53
18	90	9.3	3.48				
V. Экстракция в тепловом поле (температура нагрева 85 °С)							
21	30	14.7	3.18	23	120	20.1	3.11
22	60	18.2	3.12				

На основании показателя $E_{450/600}$ можно судить о степени конденсированности молекул. Повышение этого показателя свидетельствует о возрастании количества атомов углерода слагающих ароматический скелет молекул гуминовых кислот при одновременном уменьшении количества функциональных групп. По значению этого показателя способы получения в порядке его возрастания располагаются следующим образом: наибольшее значение этого показателя отмечается у образцов, полученных в тепловом поле, далее идут образцы, полученные в ультразвуковом поле, постоянном магнитном поле, переменном магнитном поле. Наименьшее значение рассматриваемого показателя имеют образцы, полученные без воздействия физических полей.

Физиологическая активность гуминовых препаратов, а именно это и есть самое ценное свойство для данного класса соединений, зависит от их молекулярных параметров и связана с наличием функциональных групп. Следовательно, можно предположить, что в представленной последовательности способов получения гуминовых кислот физиологическая активность растет. Это положение будет проверено в ходе дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г. и др. Гуминовые кислоты торфа и препараты на их основе // Природопользование. 2004. Вып. 10. С. 114–119.

Марыганова В.В., Бамбалов Н.Н., Парамон С.В. Воздействие вида экстрагента на структуру извлекаемых из торфа гуминовых кислот // Химия твердого топлива. 2003. № 1. С. 3–10.

Михеев В.А., Москаленко Т.В., Данилов О.С. Фотометрический анализ молекулярной структуры гуминовых кислот, выделенных разными способами из торфа // Труды V Всероссийской конференции «Гуминовые вещества в биосфере». СПб., 2010. Ч. 1. С. 161–166.

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ И ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ
ТОРФОВ СРЕДНЕГО ПРИОБЬЯ**

О.В. Рыбачук¹, Ю.М. Дерябина², М.П. Сартаков³, И.Д. Комиссаров¹

¹ Государственный аграрный университет Северного Зауралья, Тюмень, Россия

² Новосибирский институт органической химии, Новосибирск, Россия

³ Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: rybachuk74@mail.ru

Проведено изучение элементного состава гуминовых (Сартаков, 2008) и гиматомелановых кислот различных торфов Среднего Приобья с целью сравнительной характеристики и описания их особенностей, обусловленных спецификой гумификации в регионе (табл. 1). Образцы верховых и переходных торфов для извлечения кислот отбирались из поверхностных (0–20 см) слоев. Из образцов торфа предварительно убирался олес, затем образцы размалывались на почвенной мельнице. Извлечение гиматомелановых кислот проводилось экстракцией из торфа кипящим спиртом в аппарате Сокслета с целью более полного извлечения (Кухаренко и др., 1960). Гуминовые кислоты извлекались по ранее описанной методике (Комиссаров и др., 1971).

Определение углерода, водорода и азота проводили в Новосибирском институте органической химии СО РАН на элементном анализаторе фирмы EuroVector mod.EA3000.

Химический состав гуминовых и гиматомелановых кислот торфов Среднего Приобья в расчете на беззольное вещество не одинаков. Результаты элементного анализа указывают на то, что гиматомелановые кислоты отличаются от гуминовых большими значениями процентного содержания углерода и водорода и меньшими азота и кислорода.

Также для выявления специфических различий проведено вычисление степени окисленности, рассчитаны эмпирические

Таблица 1

Элементный состав гуминовых и гиматомелановых кислот

Шифр	Виды торфа	R, %	C	H	N	O	H/C	O/C	C/N
Гуминовые кислоты									
1.1	Сфагновый, В	30	53.31	4.38	1.62	40.69	0.98	0.57	38.38
4.8	Сфагновый, В	10	55.49	4.98	2.80	36.73	1.06	0.49	23.12
3.4	Сфагновый, В	20	54.78	4.59	1.94	38.69	0.99	0.53	32.94
4.9	Осоковый, П	40	56.62	4.25	1.98	37.15	0.89	0.49	33.36
2.6	Древесный, П	50	54.84	5.02	1.64	38.5	1.09	0.53	39.00
3.1	Древесно-травяной, П	30	58.56	4.96	1.68	34.80	1.01	0.45	40.66
2.14	Шейхцериевый, П	35	58.25	4.62	1.71	35.43	0.94	0.46	39.73
4.2	Пушицевый, В	55	56.56	4.21	1.71	37.52	0.88	0.49	38.58
3.3	Пушицевый, П	25	57.83	4.50	1.61	36.06	0.93	0.47	41.89
Гиматомелановые кислоты									
1.1	Сфагновый, В	30	67.60	8.70	0.64	23.07	1.53	0.26	123.16
4.8	Сфагновый, В	10	70.40	8.89	0.61	20.11	1.50	0.21	134.56
3.4	Сфагновый, В	20	71.09	9.50	0.47	18.95	1.59	0.20	176.59
4.9	Осоковый, П	40	66.75	8.85	0.62	23.80	1.58	0.27	125.53
2.6	Древесный, П	50	65.85	9.15	0.75	24.27	1.65	0.28	102.39
3.1	Древесно-травяной	30	70.74	9.29	0.71	19.28	1.56	0.20	116.19
2.14	Шейхцериевый, П	35	61.02	7.58	1.09	30.32	1.48	0.37	65.31
4.2	Пушицевый, В	55	64.05	7.86	1.60	26.50	1.46	0.31	46.69
3.3	Пушицевый, П	25	69.76	8.85	0.50	20.90	1.51	0.22	162.62

Примечание: В – верховой торф, П – переходной торф, R% – степень разложения.

Таблица 2

**Результаты расчетов элементного анализа
гуминовых и гиматомелановых кислот торфов Среднего Приобья**

Шифр	Виды торфа	R, %	Эмпирическая формула	w	d	Q ккал./кг
Гуминовые кислоты						
1.1	Сфагновый, В	30	$C_{26}H_{27}NO_{16}$	+0.21	31	4574.06
4.8	Сфагновый, В	10	$C_{23}H_{26}NO_{12}$	-0.08	32	5033.71
3.4	Сфагновый, В	20	$C_{38}H_{36}NO_{20}$	+0.08	32	4808.24
4.9	Осоковый, П	40	$C_{39}H_{41}NO_{16}$	+0.10	35	4895.32
2.6	Древесный, П	50	$C_{38}H_{42}NO_{20}$	-0.03	31	5001.04
3.1	Древесно-травяной, П	30	$C_{41}H_{44}NO_{18}$	-0.10	34	5326.56
2.14	Шейхцериевый, П	35	$C_{39}H_{38}NO_{18}$	-0.05	35	5183.07
4.2	Пушицевый, В	55	$C_{39}H_{36}NO_{20}$	+0.12	35	4868.84
3.3	Пушицевый, П	25	$C_{40}H_{38}NO_{19}$	-0.02	35	5096.67
Гиматомелановые кислоты						
1.1	Сфагновый, В	30	$C_{123}H_{189}NO_{32}$	-1.02	30	7485.51
4.8	Сфагновый, В	10	$C_{136}H_{204}NO_{29}$	-1.07	31	7870.56
3.4	Сфагновый, В	20	$C_{179}H_{283}NO_{36}$	-1.19	30	7225.10
4.9	Осоковый, П	40	$C_{127}H_{200}NO_{34}$	-1.04	29	7761.76
2.6	Древесный, П	50	$C_{103}H_{171}NO_{29}$	-1.10	28	7461.66
3.1	Древесно-травяной, П	30	$C_{117}H_{183}NO_{24}$	-1.15	30	6924.94
2.14	Шейхцериевый, П	35	$C_{86}H_{97}NO_{24}$	-0.73	29	7446.06
4.2	Пушицевый, В	55	$C_{47}H_{68}NO_{14}$	-0.84	30	8013.89
3.3	Пушицевый, П	25	$C_{166}H_{250}NO_{37}$	-1.06	31	6427.90

формулы, степень бензоидности и теплота сгорания. Гиматомелановые кислоты имеют более восстановленную форму, у них выше теплота сгорания, меньше значения степени бензоидности (d) по сравнению с гуминовыми кислотами (табл. 2).

Выводы

1. Специфические особенности элементного состава гуминовых и гиматомелановых кислот торфов Среднего Приобья проявляются в различном соотношении элементов, теплоте сгорания, степени бензоидности и окисленности.

2. Гуминовые и гиматомелановые кислоты имеют близкую «скелетную» структуру макромолекул, а обнаруженные различия указывают на меньшую сформированность - «зрелость» гиматомелановых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

Комиссаров И.Д., Стрельцова И.Н. Влияние способа извлечения гуминовых кислот из сырья на химический состав получаемых препаратов // Научные труды Тюменского СХИ. Тюмень, 1971. Т. 14. С. 34–48.

Кухаренко Т.А., Екатеринина Л.Н. Гиматомелановые кислоты ископаемых углей // Почвоведение. 1960. № 12. С. 64–70.

Сартаков М.П. Элементный состав гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // Аграрный вестник Урала. 2008. № 2. С. 84–85.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВ ОБЬ-ИРТЫШСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ

М.П. Сартаков¹, И.Д. Комиссаров²

¹ Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

² Государственный аграрный университет Северного Зауралья, Тюмень, Россия
E-mail: mpsmpps@bk.ru

Гумификация отмерших растительных, животных организмов и их метаболитов является глобальным природным процессом в планетарном масштабе, который вследствие отбора устойчивых соединений ведет к «консервации» органического вещества в биосфере, предохраняя его в известной мере от тотальной минерализации (Комиссаров, Логинов, 1971).

Накопление гуминовых кислот играет исключительно важную роль в процессах почвообразования, в связи с созданием своеобразных экологических условий. В составе и особенностях их молекулярных структур содержится информация, характеризующая условия и механизм гумификации в почвах, отражающая особенности исходного органического материала.

Исходя из представлений о двучленном строении макромолекул гуминовых кислот и ранее предложенной их модели (Комиссаров, Логинов), были проведены спектральные исследования гуминовых кислот аллювиальных почв Обь-Иртышской поймы с целью описания их особенностей, обусловленных спецификой гумификации в условиях различной обводненности. Эта территория имеет благоприятные условия для сельскохозяйственного освоения в целях создания кормовых угодий (лугов и сенокосов) (Сартаков, 2001).

Образцы гумусовых слоев аллювиальных почв были отобраны вблизи слияния Оби и Иртыша у поселков Луговской и Белогорье Ханты-Мансийского района. Формирование почв проходило в условиях различной обводненности (табл. 1). Для характеристики почв были сделаны разрезы и дано морфологическое описание.

Электронный парамагнитный резонанс, абсорбционные и инфракрасные спектры поглощения подтверждают, что гуминовые кислоты аллювиальных болотных почв отличаются большей долей алифатических цепей, чем аллювиально-дерновые почвы. В них уменьшается доля стабильных структурных фрагментов макромолекул, о чем свидетельствует увеличение условной молекулярной массы, определенной методом ЭПР, снижаются значения коэффициентов экстинкции (табл. 2).

В инфракрасной области исследованные гуминовые кислоты имеют характеристические пики, подтверждающие двучленность макромолекул, состоящих из ароматической «ядерной» части и внешних алифатических цепей. Их соотношение в гумино-

Таблица 1

Исходные почвы для извлечения гуминовых кислот

Шифр образца	Исходная почва	Период избыточного увлажнения почв
Ад	Аллювиальные дерновые	Периодическое увлажнение в отдельные годы от 14 до 19 дней
Аб/итг	Аллювиальные болотные и иловато-торянисто-глеевые	Постоянное увлажнение с процессом оглеения от 70 до 90 дней (максимум – 97–135 дней)

Таблица 2

Средние значения результатов ЭПР и УФ-спектров гуминовых кислот почв Обь-Иртышской поймы

Почва	«Молекулярная масса»	Коэффициенты экстинкции
Ад	$1.43 \cdot 10^{-6}$	0.052
Аб/итг	$2.48 \cdot 10^{-6}$	0.030

вых кислотах различных почв не одинаково. Большую конденсированность макромолекул имеют гуминовые кислоты аллювиальных дерновых почв.

Методом рентгенодифрактометрии на встречных пучках показано, что гуминовые кислоты аллювиальных дерновых почв имеют меньшую выраженность гамма полосы и отличаются особенностями других параметров рентгенографической картограммы, свидетельствующих о более регулярной упорядоченности макромолекул по сравнению с гуминовыми кислотами, выделенными из аллювиальных болотных почв.

Наибольшую сформированность – «зрелость» молекулярной структуры – имеют гуминовые кислоты аллювиальных дерновых почв, которые являются наиболее перспективными для сельскохозяйственного освоения.

ЛИТЕРАТУРА

Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот // Научные труды Тюменского СХИ. Тюмень, 1971. Т. 14. С. 125–131.

Сартаков М.П. Сравнительная характеристика химической природы и молекулярного строения гуминовых кислот почв Обь-Иртышской поймы: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тюмень, 2001. 16 с.

СПЕЦИФИКА ФОРМИРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФЯНЫХ ГОРИЗОНТОВ БОЛОТНЫХ ПОЧВ СРЕДНЕГО ПРИОБЬЯ

М.П. Сартаков¹, В.Д. Тихова², И.Д. Комиссаров³

¹ Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

² Новосибирский институт органической химии, Новосибирск, Россия

³ Государственный аграрный университет Северного Зауралья, Тюмень, Россия
E-mail: mpsmps@bk.ru

Изучение гуминовых кислот имеет более чем вековую историю с естественной и закономерной эволюцией взглядов на процессы их образования, состав и свойства. Они выполняют ряд очень важных функций для сохранения устойчивости почв и биогеоценозов, но их роль изучена недостаточно и материалы любой направленности в рамках этой проблемы будут способствовать в конечном итоге ее решению (Комиссаров, Логинов, 1971).

Среднее Приобье – территория, которая выбрана для изучения гуминовых кислот торфяных горизонтов разных типов почв, расположена в пределах средней тайги и является уникальным по масштабам проявления процессов заболачивания и торфонакопления регионом в мире. Болотные почвы и особенно их торфяные

горизонты, можно рассматривать не только как месторождения для добычи торфа, но и как важный резерв расширения аграрного производства и это приобретает огромный смысл в рамках гипотезы изменения климата (Сартаков, 2012).

Гуминовые кислоты извлекались по ранее описанной методике (Комиссаров, Логинов, 1971). В результате инструментальных исследований выявлены особенности состава, структуры и свойств гуминовых кислот различных типов и видов торфов Среднего Приобья и установлено, что они проявляются в соотношении элементов, связанных со степенью разложения и составом торфов, абрисе дифференциально сканирующих кривых, соотношении ароматической и алифатической частей, а также в характере их спектральных характеристик.

Наибольшие различия в структуре гуминовых кислот, сформированных из торфов со степенью разложения до 35–55%, обуславливаются ботаническим составом исходных торфов, среди которых максимально резко различаются сфагновые и древесные торфа.

При превышении степени разложения торфа в 35% существенных различий в структуре и свойствах изученных гуминовых кислот не обнаруживается, за исключением гуминовых кислот древесных торфов, для которых барьер влияния степени разложения выше и составляет 50%.

Гуминовые кислоты, сформированные в разных условиях Среднего Приобья из торфов со степенью разложения более 35%, имеют близкую скелетную структуру, о чем свидетельствует сходство гуминовых кислот по ряду спектральных, термических и фрагментных характеристик.

Добавление раствора гуминовых кислот, извлеченных из торфов различного ботанического состава, ингибирует накопление фермента липазы и способствует повышению устойчивости растений к стрессовым ситуациям. Наибольшая эффективность присуща гуминовым кислотам сфагновых торфов малой степени разложения.

Обобщая результаты физико-химических методов, можно констатировать, что в процессе разложения торфа в гуминовых кислотах постепенно периферические молекулярные фрагменты теряются, и происходит выравнивание по характеру строения всех гуминовых кислот.

Скорость гумификации как кинетический параметр зависит от ботанического состава торфа, от того, какие растительные остатки и какого растения присутствуют в торфе. Это оказывает влияние на физико-химические свойства гуминовых кислот, но когда гумификация подойдет к уровню 35%, то все меньше остаются ботанической специфики.

Гуминовые кислоты могут различаться в зависимости от ботанического состава исходных торфов, но до определенного предела. Малоразложившиеся торфа содержат много «живого», не разложившегося материала клеточной структуры, которое отражает именно генетическую природу растений.

Барьер по степени разложения исходных торфов в 35% определяет выход процесса гумификации в стационарное (динамично-равновесное) состояние, при превышении которого разница в физико-химических свойствах гуминовых кислот практически не обнаруживается.

ЛИТЕРАТУРА

Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот // Научные труды Тюменского СХИ. Тюмень, 1971. Т. 14. С. 125–131.

Сартаков М.П. Характеристика гуминовых кислот торфов Среднего Приобья: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Тюмень, 2012. 31 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФРАКЦИЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА МЕТОДОМ ^{13}C -ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Т.П. Смычник, В.М. Дударчик, С.И. Коврик
Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь
E-mail: skovrik09@mail.ru

Повышенный интерес к гуминовым кислотам (ГК) как источникам получения новых препаратов различного назначения требует современных методов изучения их состава и свойств. Сочетание фракционирования ГК с мягкими методами окислительной деструкции и применение метода ^{13}C ЯМР спектроскопии позволяет получить дополнительные данные о структурных особенностях макромолекул ГК и оценить количественно их состав, что явилось целью представленной работы.

Объектом исследования выбраны продукты окислительной деструкции ГК низинного осокового и верхового пушицевого торфов со степенью разложения 25 и 40% соответственно. Для получения фракций ГК с различной степенью химической зрелости макромолекул использовали метод последовательной экстракции торфа. Фракция ГК1 выделена пирофосфатом натрия при pH 7 и представлена наиболее химически зрелыми макромолекулами, две последующие – ГК2 и ГК3 – выделены последовательно гидроксидом натрия при 25 и 80 °C и представляют собой в большей степени промежуточные продукты гумификации. Полученные фрак-

ции окисляли пероксидом водорода в щелочной среде без нагревания. Затем реакционную смесь подкисляли до pH 2, осаждали остатки ГК после окисления (ОГК1, ОГК2, ОГК3 соответственно) и отделяли их от водорастворимых продуктов окисления (ВР1, ВР2, ВР3 соответственно).

¹³C ЯМР спектры регистрировали на радиоспектрометре MSL-300 Bruker с рабочей частотой 50.3 мГц в режиме накопления (1000) с последующим фуэрье-преобразованием.

Сравнительная физико-химическая характеристика фракций ГК и продуктов их окислительной деструкции, и результаты их количественной обработки представлены в таблице.

В процессе окислительной деструкции ГК пероксидом водорода разрушается часть неустойчивых связей алифатических цепей и мостиков между ароматическими ядрами в системе полисопряжения макромолекул, при этом образуются высокомолекулярные водорастворимые и нерастворимые в воде продукты. В раствор переходят высокоокисленные соединения, характеризующиеся наиболее высокими атомными отношениями О/С и самыми низкими Н/С по сравнению с соответствующими фракциями ГК и ОГК. Препараты ВР имеют наибольшие значения степени окисленности. При этом у всех препаратов ВР из ГК пушицевого торфа она выше ($w = +0.7$), чем из осокового (от +0.2 до +0.4) (см. таблицу).

Сравнительная количественная оценка показала, что в состав ВР осокового торфа входит 23–24% атомов алкильного углерода, пушицевого – 21–25%, что является несколько повышенным содержанием и, возможно, связано с переходом в раствор аминокислот, которые усиливают поглощение в этом регионе спектра (17–61.5 м.д.). По характеру резонансных сигналов (40–50 м.д.) алкильный углерод представлен преимущественно короткими разветвленными углеводородными цепями, о чем также свидетельствует отсутствие интенсивного сигнала при 30 м.д., характерного для длинных полиметиленовых цепей.

В состав ВР переходит значительное количество алкильных структур, замещенных атомами кислорода и азота – алифатических спиртов, углеводов, ацеталей и др. ВР содержат больше алкильного гетерозамещенного углерода, чем исходные фракции ГК. Одна треть атомов углерода ВР осокового торфа (30–33%) входит в алифатические структуры, связанные с гетероатомами, в ВР пушицевого торфа их значительно меньше (15–23%). Существенная количественная разница связана с различными экологическими условиями гумификации в верховом и низинном болотах. Кислая среда верхового болота приводит к частичному гидролизу макромолекул ГК пушицевого торфа, снижая содержание лабильных алифатических структур в их составе.

Сравнительная физико-химическая характеристика фракций ГК торфа и продуктов их окислительной деструкции

Образец	Элементный состав, атомн. %			Атомные отношения		Степень окисленности, w	Относительное содержание атомов углерода в структурных группах продуктов окислительной деструкции фракций ГК, %			
	С	Н	О	Н/С	О/С		Алильный	Алильный гетерозамещенный	Ароматический	Карболилсодержащий
Осоковский										
ГК1	38.0	40.1	21.8	1.06	0.57	+0.1	22	20	42	13
ВР1	37.4	36.4	26.2	0.97	0.70	+0.4	24	33	22	20
ОГК1	37.6	42.6	19.9	1.13	0.53	-0.1	29	22	36	12
ГК2	37.7	43.4	18.9	1.15	0.50	-0.1	22	20	42	13
ВР2	35.3	40.3	24.4	1.14	0.69	0.2	22	31	28	17
ОГК2	36.1	44.5	19.4	1.23	0.54	-0.2	29	22	36	12
ГК3	36.7	44.9	18.4	1.23	0.50	-0.2	32	31	28	8
ВР3	35.9	39.3	24.8	1.09	0.69	+0.3	23	30	33	10
ОГК3	34.8	46.9	18.2	1.35	0.52	-0.3	32	26	28	13
Пушцовый										
ГК1	41.9	35.8	22.3	0.85	0.53	+0.2	20	11	54	14
ВР1	37.9	32.3	28.7	0.85	0.78	+0.7	24	15	38	21
ОГК1	40.3	37.7	22.0	0.94	0.55	+0.1	34	14	39	12
ГК2	40.1	41.4	18.5	1.03	0.46	-0.1	35	18	35	11
ВР2	36.1	34.6	29.3	0.96	0.81	+0.7	25	17	34	21
ОГК2	37.6	47.9	14.6	1.27	0.39	-0.5	55	17	19	6
ГК3	37.6	47.4	15.0	1.26	0.40	-0.5	37	17	30	13
ВР3	34.3	35.8	29.9	1.05	0.87	+0.7	21	23	32	21
ОГК3	35.7	53.4	10.9	1.50	0.31	-0.9	53	22	20	4

Таким образом, исследование молекулярной структуры методом ^{13}C -ЯМР спектроскопии растворимых и нерастворимых продуктов окислительной деструкции ГК показало, что с увеличением степени химической зрелости устойчивость макромолекул ГК осокового торфа определяется накоплением трудноокисляемых структурных фрагментов лигнина в отличие от ГК пушицевого торфа, где таких структур значительно меньше.

ЭВОЛЮЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В БИОСФЕРЕ

С.Н. Чуков

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: S_Chukov@mail.ru

Изучение гумусовых веществ почв как крупнейшего аккумулятивного резервуара вещества и энергии в биосфере имеет огромное значение для прогнозирования их участия в тех глобальных биосферных и атмосферных процессах, естественный ход которых существенно нарушен вмешательством человека.

Эволюция гумусовых веществ в биосфере происходит непрерывно. В почве она начинается со стадии мелкомасштабных темплатных флуктуаций мономеров с образованием простейших ассоциатов из атомарных кластеров или молекул, обеспечивая минимальную степень комплементарного связывания простейших структурных единиц «прогуминовых» мономеров (продуктов разложения и трансформации органических остатков), своей гидрофильной частью сорбированных на поверхности минеральных частиц.

Далее развивается стадия среднемасштабных флуктуаций, в ходе которой происходит «самоорганизация» системы путем формирования более долгоживущих (стабильных) кластерных ансамблей прогуминовых веществ в форме коротких цепей, микрослоев и микрокаркасов. Эта стадия в случае более крупных молекулярных систем, сорбированных на поверхности минеральных частиц, завершается комплементарным образованием двух- или трехмерных ассоциатов в виде супрамолекулярных ансамблей путем свободнорадикальной полимеризации.

Две эти стадии проходят в оптимальных для микробиологической деятельности гидротермических условиях, когда в почвенном растворе в достаточном количестве присутствуют продукты трансформации растительных остатков – мономеры органических

соединений различной природы. Образующиеся в этих условиях прогуминовые вещества в достаточной степени гидратированы и имеют максимальный конформационный объем.

Следующая стадия или процесс «собственно гумификации» (по Орлову) – это крупномасштабные флуктуации – автокатализ или «самосборка» системы: комплементарная трехмерная конденсация или свободнорадикальная полимеризация кластерных сверхпредшественников или супрамолекулярных ансамблей ГВ в глобальные макромолекулярные структуры ГВ. Она наступает при смене гидротермических условий, для которых характерны дегидратация и уменьшение конформационного объема гумусовых веществ в результате дефицита влаги или других причин. Уменьшение объема разветвленных макромолекул приводит к сближению отдельных ветвей и возникновению ковалентных связей между ними и между минеральной частью.

В результате в почве образуются макромолекулярные и надмолекулярные системы ГВ стохастического характера на основе кольцевых структур с участием бензолных и пирольных ядер с образованием устойчивой «двухслойной» амфифильной пленки ГВ на поверхности твердых частиц.

При достижении состояния равновесия (при сбалансированности процессов трансформации органических соединений углерода в почве) процесс окислительной свободнорадикальной полимеризации постепенно сменяется процессом фрагментарного обновления ГВ в стадии «равновесной» почвы, когда состав и структурно-функциональные параметры органического вещества почв становятся константными. В случае резкого изменения факторов внешней среды, вся система органического вещества почв начинает трансформироваться в сторону нового равновесного состояния.

Однако наибольший интерес в аспекте эволюции гуминовых веществ в биосфере представляет процесс «дальнейшей гумификации» (по Орлову), протекающий в условиях либо дефицита, либо полного отсутствия свежих органических остатков. Отчасти на эти вопросы могут ответить гумусовые вещества пахотных, а еще лучше погребенных почв, максимально полно исключенных из биологического круговорота. По сути это механизмы длительной консервации гуминовых веществ в биосфере, конечным итогом эволюции которых является максимально устойчивые в условиях современной биосферы структуры, подобные каменному углю.

При анализе молекулярной структуры гуминовых кислот погребенных почв методом ^{13}C -ЯМР нами были обнаружены полисопряженные ароматические структуры угольного типа, причем степень их выраженности была тесно связана со сроками погребения.

ПИРОЛИЗ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ВОЗДУШНО-СУХОГО И ТЕРМООБРАБОТАННОГО ВЕРХОВОГО ПУЩИЦЕВО-СФАГНОВОГО ТОРФА

Н.В. Чухарева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

E-mail: *Natasha@tpu.ru*

Изучение гуминовых кислот, полученных по модифицированной методике Инсторфа (Сартаков, 2012) из воздушно-сухого и термообработанного до 250 °С в среде газов деструкции (Тарновская, 1985) верхового пушицево-сфагнового торфа средней степени разложения (25%), проводили по методикам технического ГОСТ 11305-83 и ГОСТ 11306-83) и элементного (Fadeeva, 2008) анализа. На основе полученных данных рассчитывали показатель ароматизации N^* (Ван-Кревелен, 1960), определяли значение $C_{алиф.}$ и степень бензоидности d (Орлов, 1981). Полученные характеристики приведены в табл. 1.

Изучение изменения свойств образцов ГК и GK_{250} проводили методом пиролитической масс-спектрометрии на модифицированном масс-спектрометре МХ 1303 в условиях линейно-программированного нагрева 20 град./мин. до температуры 1000 °С при периодической съемке масс-спектров образца (образец до 0.5 мг заносили в пиролитическую ячейку, которую вакуумировали и размещали внутри кварцевого капилляра) и измерении полного ионного тока, что позволило определить состав и массовый процент основных жидких и твердых продуктов деструкции.

Для определения термостойкости гуминовых кислот применяли метод термического анализа в среде азота при скорости нагрева образца 5 град./мин. до температуры 600 °С (Чухарева, Шишмина, Маслов, 2010), что позволило установить разницу в потере массы ГК воздушно-сухого и термообработанного торфа.

Результаты пиролитической масс-спектрометрии свидетельствуют, что масс-спектры пиролизатов характеризуются наличием

Таблица 1

Характеристика гуминовых кислот верхового пушицево-сфагнового торфа

Шифр образца	Зольность A^d , %	Влажность W^a , %	Элементный состав, % на daf				H/C	N^*	$C_{алиф.}$	d
			C	H	N	O+S				
ГК	0.83	5.66	59.98	5.23	2.64	32.16	1.04	3.85	1.58	34.6
GK_{250}	0.21	3.07	60.70	4.94	2.64	31.71	0.97	4.16	1.49	36.2

ем интенсивных пиков в области массовых чисел до 250. Ввиду того, что ГК являются высокомолекулярными оксикарбоновыми кислотами, имеющими ядерную часть и периферийные группировки, характер полученных масс-спектров сложный, наблюдаются наложения спектров большого числа индивидуальных компонентов, что затрудняет их определение в полной мере. Тем не менее, статистическая обработка данных при помощи математических методов выделения и группировки существенных признаков (Хмельницкий и др., 1980), использование спектро-структурной корреляции, позволили охарактеризовать структуру определенных типов соединений. При этом учитывая, что выход разных компонентов неодинаково зависит от температуры деструкции. Проводили сравнительный анализ изменения интенсивности пиков различных ионов при изменении температуры нагрева в трех областях (I область – от 40 до 199 °С; II – от 200 до 599 °С; III – от 600 до 1000 °С) и выявляли следующие пики ионов с общим характером изменения, специфичные для определенных компонентов – продуктов термического разложения ГК: алкилбензолы, нафтенбензолы, динафтенбензолы, нафталин, аценафтенены и дифенилы, дифенилалканы, флуорены, антрацены и фенантрены, фенолы (табл. 2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что в результате предварительной термообработки торфа для ГК₂₅₀ увеличивается выход нафтенбензолов и динафтенбензолов во всех температурных областях термической деструкции. Для остальных выявлен-

Таблица 2

**Продукты деструкции гуминовых кислот
воздушно-сухого и термообработанного пушицево-сфагнового торфа
по результатам пиролитической масс-спектрометрии**

Продукты деструкции, % масс.	Температурная область масс-спектрограмм					
	40-199 °С		200-599 °С		600-1000 °С	
	ГК	ГК ₂₅₀	ГК	ГК ₂₅₀	ГК	ГК ₂₅₀
Алкилбензолы	1.28	1.28	38.00	32.14	30.00	29.85
Нафтенбензолы	0.03	0.05	6.12	9.00	6.00	6.32
Динафтенбензолы	0.01	0.02	3.41	5.14	4.1	4.35
Нафталины	0.06	0.014	8.01	5.10	6.8	6.1
Аценафтенены, дифенилы	0.01	-	2.45	2.00	2.0	1.9
Дифенилалканы	0.02	0.01	3.21	2.89	2.5	2.0
Флуорены	-	-	1.90	1.45	2.0	1.7
Антрацены, фенантрены	0.11	0.05	7.30	4.50	4.0	3.0
Фенолы	0.15	0.12	29.06	19.19	13.11	10.87

ных конденсированных циклических продуктов отмечено снижение их выхода, что является следствием упорядоченности структуры ГК в результате предварительного нагрева торфа.

Другим свидетельством влияния термообработки торфа на структуру ГК является изменение элементного состава (табл. 1): увеличение содержания углерода, снижение содержания водорода и суммарного содержания кислорода и серы. Более высокие значения H/C , показатель ароматизации N^* , $C_{алиф.}$, степень бензоидности δ для GK_{250} подтверждают их большую упорядоченность и конденсированность по сравнению с ГК воздушно-сухого торфа. Это хорошо согласуется с полученными меньшими значениями потери массы G при $600\text{ }^\circ\text{C}$ для GK_{250} в сравнении с обычными ГК (для GK_{250} $G = 51\%$ на *daf*, для ГК $G = 60\%$ на *daf* соответственно), что указывает на большую термическую устойчивость GK_{250} и является следствием изменения соотношения между периферической и ядерной частями макромолекулы ГК в сторону увеличения последней.

ЛИТЕРАТУРА

ГОСТ 11305-83. Торф. Методы определения влаги [Электронный ресурс] // Федеральное агентство по тех. регулированию и метрологии: – Режим доступа: <http://protect.gost.ru>

ГОСТ 11306-83. Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности [Электронный ресурс] // Федеральное агентство по тех. регулированию и метрологии: – Режим доступа: <http://protect.gost.ru>

Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса: Уч. пособ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.

Сартаков М.П. Характеристика гуминовых кислот торфов Среднего Приобья: Дис. ... докт. биол. наук. Тюмень, 2013. 298 с.

Тарновская Л.И. Закономерности изменения группового состава торфа в процессе термолитиза: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1985. 199 с.

Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980. 280 с.

Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Маслов С.Г. Исследование гуминовых кислот исходных и термообработанных торфов Томской области. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2010. 192 с.

Fadeeva V.P. Elemental Analysis of Organic Compounds with the Use of Automated CHNS Analyzers / V.P. Fadeeva, V.D. Tikhova, O.N. Nikulicheva // Journal of analytical chemistry. 2008. Vol. 63. № 11. P. 1094–1106.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РЕКИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ В ПЕРИОД ОСЕННЕГО ПОЛОВОДЬЯ

Н.В. Шорина^{1,2}, А.В. Ладесов², С.Л. Шестаков²,
А.И. Константинов³, И.В. Перминова³

¹ Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, Россия

² Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: nvshorina@yandex.ru

Значительная заболоченность бассейна Северной Двины обуславливает поступление в ее систему большого количества органических веществ, в первую очередь, гуминовых веществ и железо-органических комплексов (цветность $>100^\circ$) (Pokrovsky, 2002; Боголицын, 1999).

Ранее в работе (Shorina, 2012) анализировались образцы РОВ р. Северной Двины весеннего половодья и зимней межени 2012 г., концентрирование которых проводилось упариванием и вымораживанием. Оба приема концентрирования воды имеют недостатки: вымораживание достаточно трудоемко и менее эффективно, упаривание более эффективно, но приводит к некоторому дополнительному окислению гумусовых веществ (Орлова, 2004) и к значительному концентрированию минеральных компонентов. В поисках экспрессного и доступного в полевых условиях метода выделения и концентрирования образцов РОВ, к тому же удовлетворяющего высоким требованиям к чистоте образцов, для современных методов структурного анализа в данной работе использовалась твердофазная экстракция на картриджах Varian Bond Elut PPL. Применимость твердофазных сорбентов для более мягкого и полного извлечения РОВ природных вод показана в работе Dittmar et al. (2008).

Цель данного исследования – охарактеризовать молекулярные особенности образца РОВ осеннего половодья р. Северной Двины.

ИК-спектры образца были записаны на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Germany) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) GladiATR (Pike Tech., USA), с разрешением 4 см^{-1} , диапазон измерения $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, записано 128 параллельных определений. Полосы поглощения в области $3200\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ обусловлены ОН-группой. В диапазоне $2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы метильных, метиленовых групп, а также, возможно, наличием азотсодержащих С=N-Н групп. В районе 1710 см^{-1} имеется сильная полоса карбонильных групп, характерных для альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. Также отмечается слабовыраженная полоса 1450 см^{-1} , которую

можно отнести к С-С колебаниям ароматического ядра. Слабая выраженность говорит о незначительном содержании ароматической составляющей. В диапазоне 1100–1000 см⁻¹ наблюдается полоса С-О групп. Полосы поглощения в области 1030 см⁻¹ соответствуют С-О-С симметричным валентным колебаниям, а в области 1150 см⁻¹ принадлежат ароматическим С-Н-плоскостным деформационным колебаниям. Исходя из данных ИК-спектрометрии, следует отметить, что наряду с сильно выраженной алифатической структурой, изучаемый образец характеризуется наличием групп ароматического ядра. Весомый вклад алифатических групп и присутствие ароматических структур также подтверждено методом твердотельной ЯМР-спектроскопии (ЯМР-спектрометр Bruker AVANCE III™ с рабочей частотой для протонов 600 МГц) (см. таблицу). Относительная интенсивность сигналов была нормирована по интенсивности самого слабого сигнала, для выделения отдельных сигналов проведена процедура деконволюции спектра. Для улучшения разрешения применялись методики переноса поляризации с ядер ¹H на ядра ¹³C и вращения под магнитным углом с частотой 12 кГц (CP/MAS). Спектр регистрировался на ядрах ¹³C, число накоплений – 2048, задержка между импульсами – 5 с.

По данным гель-проникающей хроматографии молекулярно-массовое распределение выделенного в период осеннего половодья образца РОВ Северной Двины составляет 10кДА, что соответствует молекулярным массам фульвокислот (Орлов, 1997).

Таким образом, впервые получены данные структурно-группового состава РОВ р. Северной Двины с использованием методов ИК- и ЯМР-спектроскопии. Сравнительный анализ образцов РОВ, полученных в различные гидрологические сезоны и использованием различных методов выделения и концентрирования, показал преобладание алифатической структуры над ароматической составляющей, что свидетельствует о высоком замещении углеродного скелета изученных образцов.

**Соответствие сигналов спектра ¹³C-ЯМР исследованного образца РОВ
Северной Двины, ноябрь 2013 г.**

Химический сдвиг, м.д.	Вероятное соответствие группе атомов
23.6	CH ₃ (метильные алифатические фрагменты)
40.9	CH ₂ , CH ₃ (метильные и метиленовые алифатические фрагменты)
56.5	O-CH ₃ (метоксильные алифатические фрагменты)
77	CH, O-CH ₃ (алифатические фрагменты)
106; 130.8; 151.8	Ar-H, C, O, N (ароматические фрагменты)
174.2	-COOH, -COH карбоксильные группы и их производные

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-05-98815_север_а; УрО РАН № 12-У-5-10340, РФФИ 12-05-91055-НЦНИ_а, гранта РФФИ № 13-05-00890, и Президиума УрО и РАН «Арктика» № 12-5-4-007, на приборах центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» С(А)ФУ.

ЛИТЕРАТУРА

Боголицын К.Г., Кузнецов В.С., Попова Н.Р. и др. Анализ и математическая оценка современного гидрохимического состояния реки Северной Двины // Экология Северной Двины. Архангельск: Изд. дом «ЭЛПА», 1999. С. 96–110.

Орлова Е.Е., Кольчевский А.К. К методике определения гумусовых веществ в озерной воде // Труды II Международной конференции «Гуминовые вещества в биосфере». М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 121–124.

Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 2. С. 56–63.

Dittmar T., Koch B.P., Hertkorn N., Kattner G. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnol. Oceanogr. Methods* 2008. Vol. 6. С. 230–235.

Shorina N.V., Shevchenko V.P., Vorobjeva T.Ya. et al. **The study of dissolved organic matter of Northern Dvina river in the different hydrological seasons by IR spectroscopy and elemental analysis** // International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies «Natural and engineered nanoparticles in clean water and soil technologies», October 29 to November 2, 2012. Moscow, Russia. С. 52.

Pokrovsky O.S., Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // *Chem. Geol.* 2002. Vol. 190. P. 141–179.

Секция 3. ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА ПАЛЕОПОЧВ

СВОЙСТВА ПОГРЕБЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ ПИНЕЖСКОГО ЗАПОВЕДНИКА

С.В. Демидова, А.А. Семиколенных, М.С. Розанова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: semitsvet@inbox.ru

Пинежский заповедник находится на территории Архангельской области в среднем течении р. Пинеги. Этот район входит в Атлантико-Арктическую климатическую область умеренного пояса. Основной спецификой территории является широкое развитие поверхностного карста, преимущественно покрытого гипсогидридного. Вследствие формирования почв в сложном карстовом рельефе, почвенный покров заповедника отличается необычайным разнообразием. Основным типом растительности являются леса из ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.). Луговая растительность занимает в заповеднике незначительные площади (Заповедники СССР, 1988).

В Пинежском заповеднике под луговой растительностью была вскрыта перегнойная типичная почва, подстилаемая озерными отложениями. Предполагается, что упомянутые выше луга сформировались на месте существовавших ранее ледниковых или карстовых озер, на озерном аллювии или отложениях озерно-болотного генезиса. Мы считаем, что ранее существовало озеро, сформированное как бессточная котловина для талых вод ледника, которое сначала находилось в олиготрофной обстановке. Однако по мере постепенного развития растительности на берегах и формирования донного стока (растворения новых каналов в подстилающем массиве гипса) уровень воды начал снижаться, и озеро перешло сначала в мезотрофную, а затем и болотно-эвтрофную стадию. Катастрофический прорыв карстового канала в основании озера привел к осушению озера, что очень типично для озер карстового ге-

незиса (Малков и др., 2001). По аналогии с другими озерами Архангельской области, для маркирующих горизонтов которых были получены радиоуглеродные датировки возрастом от 8.7 ± 0.12 тыс. лет до 6.95 ± 0.13 тыс. лет (Гатауллин, Кокаровцев, 1986), мы предполагаем, что возрасты для резкого изменения гидрологической обстановки приблизительно аналогичные.

Из верхнего перегнойного горизонта почвы и озерных отложений были выделены и очищены препараты гуминовых кислот методом Д.С. Орлова и В.Е. Мотока (Орлов, Гришина, 1981; Бахвалов, 2011). Зольность препаратов ГК определена в муфельной печи Fisher Scientific Isotemp Programmable Muffle Furnace методом сухого сжигания навески ГК при 900°C . Элементный состав препаратов ГК определен на СNH-анализаторе «Vario EL III» методом сухого сжигания навески ГК в токе кислорода при температуре 1150°C . Содержание кислорода рассчитано по разности. В почве определено содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ методом И.В. Тюрина, проведен анализ группового и фракционного состава гумуса методом И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой, рассчитаны показатели гумусного состояния почв по Д.С. Орлову и Л.А. Гришиной (Орлов, Гришина, 1981).

Содержание органического вещества очень высокое как в перегнойном горизонте почвы (49%), так и в озерных отложениях (20%). По данным группового и фракционного анализа гумуса можно заключить, что в составе органического вещества преобладают гуминовые кислоты. Вниз по профилю в составе органического вещества уменьшается содержание фракции 1, «свободных» и связанных с полуторными окислами ГК и ФК. Также наблюдается увеличение содержания фракции ГК-2 и ФК-2. Это согласуется с литературными данными о том, что вначале при погребении минерализуется легкодоступное органическое вещество (Иванов и др., 2009) и, соответственно, уменьшается содержание фракций фульвокислот.

В препаратах ГК, выделенных из перегнойного горизонта почвы Пинежского заповедника, вниз по профилю возрастает содержание водорода и убывает содержание углерода и кислорода. Отношения $(\text{H}:\text{C})_{\text{испр}}$ в ГК, выделенных из перегнойного горизонта почвы Пинежского заповедника и озерных отложений, мало различаются между собой и по своему значению позволяют предполагать преобладание алифатических цепочек в структуре ГК.

Содержание функциональных групп в ГК с глубиной уменьшается, вниз по профилю увеличивается содержание карбоксильных групп и уменьшается количество фенольных, что может быть связано с процессами конденсации, идущими при погребении.

В пользу этого свидетельствует уменьшение молекулярных масс в препаратах ГК озерных отложений, по сравнению с препаратами ГК перегнойного горизонта.

ГК озерных отложений относятся к окисленным соединениям и характеризуются высокой степенью бензоидности и высокими значениями E-величин. В свою очередь ГК перегнойного горизонта имеют меньшие значения степени бензоидности и E-величин.

ИК-спектры ГК перегнойного горизонта почвы и озерными отложениями Пинежского заповедника не различаются. Хорошо выражен пик при 1030 см^{-1} в ИК-спектре ГК озерных отложений, обусловленный колебаниями O-H связей гидроксильных групп. Сюда попадают гидроксилы первичных и вторичных спиртов, углеводов, частично, фенольные гидроксилы, а также OH-группы глинистых минералов. В нашем случае именно глинистые минералы вносят существенный вклад в этот пик, так как только у препарата ГК озерных отложений зольность равна 7.8%.

ГК озерных отложений характеризуются выраженными процессами конденсации молекул, что подтверждается проведенными нами исследованиями. Эти процессы выражены незначительно, что объясняется климатической обстановкой.

ЛИТЕРАТУРА

Бахвалов А.В. Состав и свойства гуминовых кислот, выделенных из почв Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника: Дис. ... канд. биол. наук. М., 2011. 137 с.

Гатауллин И.К., Кокаровцев В.К. Состав, возраст и условия образования гачи на территории Архангельской области // Геология и полезные ископаемые Архангельской области. М., 1986. С. 88–103.

Заповедники СССР. Заповедники европейской части РСФСР. Ч. I. / Под ред. В.Е. Соколова, Е.Е. Сыроечковского. М.: Мысль, 1988. 287 с.

Иванов И.В., Песочина Л.С., Семенов В.М. Биоминерализация органического вещества в современных целинных, пахотных, погребенных и ископаемых черноземах // Почвоведение. 2009. № 10. С. 1192–1202.

Малков В.Н., Гуркало Е.И., Монахова Л.Б. и др. Карст и пещеры Пинежья. М.: Ассоциация «ЭКОСТ», 2001. 208 с.

Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: МГУ, 1981. 272 с.

ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ ПАЛЕОПОЧВ РАЗНОГО ВОЗРАСТА И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И ИХ ПОВЕДЕНИЕ ВО ВРЕМЕНИ

М.И. Дергачева

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: mid555@yandex.com

Проблема сохранности – изменчивости гуминовых кислот во времени является одной из наиболее актуальных в почвоведении, палеопочвоведении и других естественных сопредельных науках, в которых гуминовые кислоты используются как источник информации о состоянии природной среды. Однако до сих пор единые методические и методологические подходы к решению этой проблемы не выработаны. Специфичность состава, строения и свойств гуминовых кислот, а также их соотношения с другими компонентами гумуса обоснована громадным аналитическим материалом, а данных, показывающих возможность сохранности этой специфичности во времени, пока недостаточно, чтобы выявить общие закономерности этого процесса, протекающего в разных условиях природной среды. В последнее время интерес к этой проблеме возрос, но единого мнения о том, какие признаки состава, структуры и свойств гуминовых кислот и их соотношения с другими компонентами гумуса не изменяются со временем или изменяются, не переходя за рамки типовых статистических пределов, до сих пор нет.

Существуют две основные точки зрения на эту проблему. Согласно первой из них, гуминовые кислоты – это такая субстанция почв, которая со временем постепенно трансформируется и минерализуется, а потому их использование при реконструкциях палеоприродной среды недопустимо. Практически все исследователи подчеркивают сокращение в палеопочвах общего органического углерода, однако при этом многие авторы акцентируют свое внимание на том, что состав и некоторые свойства гумуса и гуминовых кислот соответствуют сочетанию морфогенетических и других аналитических признаков. Об этом можно узнать из обобщающих и оригинальных работ Т.Д. Морозовой, Н.И. Глушанковой и Я.М. Амосовой, О.Н. Бирюковой и Д.С. Орлова, М.И. Дергачевой, И.Н. Феденевой и других. Такого же мнения придерживаются зарубежные исследователи, например, G. Calderoni и M. Schnitzer, которые отмечают, что возраст, по-видимому, имеет слабое влияние на структуру и состав ГК и ФК, выделенных из палеопочв (возраст изученных авторами палеопочв от 6 до 29 тыс. лет). Малочисленные работы, где утверждается, что состав гумуса и гуминовых кислот со временем существенно изменяются (это – работы С.Н. Чукова и его учеников, О.С. Якименко с соавторами и др.).

Согласно второй точке зрения, гумус и гуминовые кислоты, представляя собой саморегулируемые и самовозобновляющиеся системы (ее развивает М.И. Дергачева и ее единомышленники и ученики), сохраняют ряд своих параметров во времени в рамках особенностей, присущих разным типам почв, и участвуют в формировании гумусовой памяти последних. Сохранности гуминовых кислот во времени способствуют не только их свойства как системного объекта, но и ряд диагенетических процессов. О сохранности специфики состава, структурных особенностей и свойств гуминовых кислот во времени свидетельствуют многочисленные эмпирические материалы изучения гуминовых кислот палеопочв разного возраста и времени формирования, диагностированных параллельно другими разнообразными методами палеогеографии, палеопочвоведения, химии, физики и т.п. Об этом также свидетельствуют обобщения, логический и математический анализ материалов изучения около 7 тыс. препаратов гуминовых кислот современных почв и палеопочв разнообразных условий формирования разных регионов континентальной Евразии, среди которых Предбайкалье и Забайкалье, Тува, Хакасия и Горный Алтай, Тянь-Шань, Кавказ и Закавказье, Западная и Восточная Сибирь, разные районы Восточно-Европейской равнины, Антарктида. Часть из полученных результатов опубликована в работах автора и ее аспирантов в последние 20 лет.

Анализ материалов по составу, структурным особенностям и свойствам гуминовых кислот из датированных разными методами палеопочв плиоцен-голоценового возраста, генетическая принадлежность которых определена с использованием общепринятых в палеопочвоведении методов и верифицирована другими методами палеогеографии, показал, что в разные временные отрезки как голоцена и плейстоцена, так и плиоцена встречаются почвы с разными характеристиками гуминовых кислот и их соотношением с другими компонентами гумуса. Причем более древние из них не обязательно имеют более ароматичное ядро, меньшую алифатическую периферию, пониженное содержание в составе гумуса легкогидролизуемых веществ, более высокие величины отношений $C_{\text{гк}} : C_{\text{фк}}$, чем имеющие более молодой возраст. Так, например, плиоценовые почвы о-ва Ольхон, сформированные примерно 5 млн. лет назад по сравнению с таковыми, образованными 2.3 млн. лет назад отличаются большей фульватностью гумуса, более высокими количествами фульвокислот фракции 1a, более узким соотношением углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот, а также характеристиками гуминовых кислот, отражающими преобладание водорода над углеродом, алифатической части над аро-

матической, гидролизуемой над негидролизуемой и более низкими оптическими плотностями.

Имеющиеся характеристики гуминовых кислот и их соотношений с другими компонентами гумуса сравниваемых почв соответствуют диагностике почв, проведенной с использованием традиционных палеопедагогических подходов.

Подобранные корректные с точки зрения законов экологии монофакторные ряды почв, залегающие в отложениях многослойных археологических памятников или в отложениях, не связанных с археологическими объектами, не выявили линейной зависимости характеристик гуминовых кислот со временем. Изученные хроноряды разных периодов голоцена или плейстоцена, расположенные в едином почвенно-геоморфологическом пространстве, также показали отсутствие линейной зависимости параметров гуминовых кислот и их соотношений с другими компонентами гумуса от времени.

Большой интерес представляют закономерности, выявленные при обобщении статистически достоверного массива данных, характеризующего состав гумуса позднплейстоценовых палеопочв континентальных районов Евразии, которые показали, что в целом они аналогичны современным почвам. Не установлено линейной зависимости от возраста содержания легкогидролизуемых компонентов, в частности, фульвокислот фракции 1а, их количество высоко в палеопочвах аридных условий формирования, независимо от их возраста.

Таким образом, многочисленные материалы позволяют предполагать существование связей состава, структурных особенностей и свойств гуминовых кислот с условиями формирования палеопочв и наличие признаков, сохраняющихся в диагенезе и не зависящих от времени существования гуминовых кислот в погребенном состоянии.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на расширение работ по оценке степени сохранности гуминовых кислот и их соотношения с другими компонентами гумуса при разных условиях их формирования и последующего захоронения (погребения) почв с целью выработки единой точки зрения на эту проблему.

Автор приносит извинения за отсутствие библиографических справок. Число статей, посвященных рассматриваемой проблеме, настолько велико и так быстро увеличивается, что в кратких тезисах, невозможно сделать исчерпывающий обзор. Автор надеется, что сама постановка проблемы приведет к возрастанию интереса к этой проблеме и еще большему получению экспериментальных и аналитических материалов.

ПЕРВЫЕ ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА: АКТУАЛИСТИЧЕСКАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ

А.Г. Заварзина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: zavarzina@mail.ru

Гумификация – важнейший биосферный процесс долговременного вывода $C_{\text{орг}}$ из биологического круговорота, во многом обуславливающий современный климат и необходимый для его поддержания. Образующиеся при гумификации гуминовые вещества (ГВ) представляют собой первую устойчивую форму $C_{\text{орг}}$ вне живых организмов и основной резервуар $C_{\text{орг}}$ в биосфере. Появление гуминовых веществ в истории биосферы имело принципиальное значение для развития наземных экосистем. К какому наиболее раннему периоду в истории Земли можно отнести гумификацию?

Древнейшее ископаемое ОВ почв относится к торфам девона (400 млн. лет назад) (Retallack, 2001), а древнейшие ГВ почв к карбону (300 Ma) и обнаружены в составе комплекса с палыгорскитом (Алексеева и др., 2009). Таким образом, ископаемое ОВ связано с появлением лигнифицированной растительности и относится к периоду развития почв как корнеобитаемого слоя. Однако почвы как органо-минеральный слой литосферы появились значительно раньше. Очевидно, что накопление почвенного ОВ началось с колонизацией суши циано-бактериальными и альго-мико-бактериальными сообществами в раннем протерозое (2–3 млрд. лет назад), а также связано с появлением мохообразных (600 млн. лет назад) и лишайников. Возникает вопрос, на каком этапе развития ранних наземных экосистем, каким путем и какими сообществами могли быть образованы гуминовые вещества, близкие по составу и функциям таковым современной биосферы?

Современные ГВ наземного происхождения представляют собой гетерогенную смесь азотсодержащих соединений ароматической природы, важнейшим диагностическим признаком которых является высокое (40–60%) содержание бензоидных структур (Орлов, 1974). Они образуются как побочный продукт окислительной трансформации растительных и микробных метаболитов и морт-массы и устойчивы к биодegradации в данных биоклиматических условиях. Ключевыми предшественниками ГВ почв являются фенольные соединения, важнейшим источником которых служат лигнин и продукты его биотрансформации. Биодegradацию лигнифицированной растительности окислительными ферментами лигнолитических грибов можно считать основным путем гумифика-

ции в современной биосфере. Как образовывались ГВ до массового развития лигнифицированной растительности? Мы полагаем, что первичным путем гумификации была гетерогенная конденсация ГВ из низкомолекулярных предшественников (гетерофазный катализ). В лабораторном эксперименте нами доказано, что образованию высокомолекулярных продуктов конденсации типа ГК из смеси фенолкарбоновых кислот и аминокислот способствует наличие минеральной фазы, обладающей развитой внешней поверхностью (глинистые минералы, покрытые пленками гидроокислов Fe, Al) и каталитической активностью за счет иммобилизованных фенолоксидаз (лакказ) (Zavarzina, 2011). При этом адсорбционная стабилизация новообразованных ГВ происходит непосредственно в процессе их синтеза. Таким образом, для синтеза ГВ в гетерогенном биокатализе необходимы: аэробные условия, промывной режим, каталитически активная минеральная фаза и развитая первичная продукция как источник фенольных предшественников. Первые три условия могли выполняться уже 2.5 млрд. лет назад, когда уровень кислорода в атмосфере Земли достиг современного уровня.

Какие ранние наземные сообщества – предшественники сосудистых растений – могли служить значимым источником фенольных соединений? Если обратиться к современным сукцессиям первичных продуцентов на минеральных субстратах, то это цианобактерии, зеленые водоросли, микромицеты, лишайники и мохообразные. Продукция фенольных соединений для цианобактерий и зеленых водорослей не характерна. Микроскопические грибы продуцируют меланины, близкие по свойствам к ГВ почв, а также разнообразные растворимые фенольные соединения, однако ограничивающим фактором для гумификации является биомасса. Следующими в сукцессии являются лишайники – симбиотические ассоциации гриба (аскомицета), зеленой водоросли и/или цианобактерии. Лишайники, как известно, участвуют в выветривании пород и образовании мелкозема, однако, их роль в гумификации практически не изучена. При этом многие лишайники образуют значительные количества надземной биомассы. Для лишайников характерна продукция различных ароматических веществ – как высокомолекулярных (меланины), так и низкомолекулярных – специфических лишайниковых веществ (депсиды, депсидоны, антрахиноны). Однако низкое содержание и низкая растворимость лишайниковых веществ должны ограничивать их участие в почвообразовательных процессах.

Недавно нами обнаружено, что у лишайников широко распространена продукция водорастворимых фенольных соединений

(Загоскина и др., 2011), которая обратно коррелирует с содержанием лишайниковых веществ и прямо коррелирует с продукцией лакказ и тирозиназ – ферментов, участвующих в гумификации, и также недавно обнаруженных нами в лишайниках (Заварзина, Заварзин, 2006). Наши исследования показали, что многие ФС лишайников представлены конъюгатами фенолкарбоновых кислот (пара-оксибензойной, ванилиновой и протокатеховой) с углеводами и аминокислотами). То есть, эти соединения, вымываясь из лишайников, представляют готовый комплекс предшественников для синтеза ГВ. Нами установлено, что водорастворимые соединения лишайников хорошо сорбируются почвой и модельными минеральными фазами, а также окисляются в присутствии лакказ. Таким образом, лишайники представляют собой уникальные организмы, способные осуществить весь цикл почвообразования от образования мелкозема до накопления органического вещества почв и специфических ГВ. Когда появились лишайники? К сожалению, ископаемые лишайники крайне малочисленны. Древнейшие находки датируются 600 млн. лет назад, находки лишайников, близких по морфологии к современным видам, относятся к девону (415 млн. лет назад) (Honegger et al., 2012). Тем не менее, данные молекулярного анализа свидетельствуют о гораздо более ранней лихенизации (1400–1000 млн. лет назад) (Hesckmann et al., 2001). Таким образом, на базе актуалистической реконструкции можно полагать, что: 1) первые ароматические ГВ могли появиться в почвах при колонизации суши лихенизированными грибами; 2) первоначальным путем гумификации в отсутствие фенольных полимеров можно считать гетерогенный синтез ГВ из низкомолекулярных предшественников.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-04-01693.

ЛИТЕРАТУРА

- Заварзина А.Г., Заварзин А.А. Гумус в ранних наземных экосистемах // *Природа*. 2013. № 9. С. 49–58.
- Honegger R., Edwards D., Lindsey A. The earliest records of internally stratified cyanobacterial and algal lichens from the Lower Devonian of the Welsh Borderland // *New Phytologist*. 2012. Vol. 197. P. 264–275.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПАЛЕОПОЧВ ХАКАСИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ ПРОГРАММЫ ИК-ЭКСПЕРТ

В.Д. Тихова¹, Т.Ф. Богданова¹, М.И. Дергачева^{2,3}, В.П. Фадеева¹, Е.В. Каллас³

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия

²Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия

E-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

В большинстве работ, касающихся химической структуры гуминовых кислот (ГК), применение ИК-спектроскопии ограничено традиционным подходом, основывающимся на использовании корреляционных таблиц, отражающих взаимосвязь наличия характеристических групп и полос поглощения в определенных участках спектра.

Цель данной работы – выявление и сравнительный анализ крупных ИК-характеристичных блоков, которые предположительно входят в состав макромолекул ГК различного возраста, на основе компьютерного анализа фрагментного состава органических соединений, ИК-спектры которых наиболее похожи на таковые исследуемых образцов ГК. Проведение такого анализа представляется важным, так как ГК являются одним из компонентов почвы, обладающих сенсорностью и рефлекторностью к природной среде, отражают и запоминают в своей структуре ее особенности (Дергачева, 2008). Поэтому сопоставление гуминовых кислот ряда палеопочв в пределах одного региона позволяет связать информацию об изменениях этого компонента гумуса с колебаниями условий формирования палеопочв.

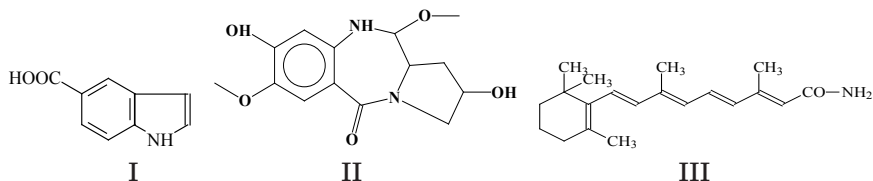
В предыдущих работах систему ИК-ЭКСПЕРТ использовали как для определения строения индивидуальных органических соединений (Дерендяев и др., 2003), так и для анализа сложных смесей экстрактивных веществ торфов Томской области (Никуличева и др., 2005) и гуминовых кислот сибирских почв и торфов (Тихова и др., 2013).

В качестве объектов исследования использованы гуминовые кислоты, выделенные из пяти легкосуглинистых почв озерных котловин Чулымо-Енисейской впадины степной зоны Хакасии (образцы 1, 4 – оз. Утичье, образцы 2,3,5 – оз. Шунет). Они имеют различающиеся свойства и неодинаковый абсолютный возраст: 850±45 (образец 1), 940 ±45 (образец 2), 1940 ±35 (образец 3), 2800 ±90 (образец 4), 3370±85 лет (образец 5). Почвы, из которых выделены гуминовые кислоты, подробно охарактеризованы в ра-

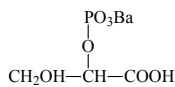
боте (Калласс, 2004). ГК выделялись общепринятым методом (Орлов, Гришина, 1981). Характеристика ГК дана в работе (Тихова и др., 2001). ИК-спектры образцов в таблетках с KBr (1:150) регистрировали в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ на спектрометре Vector 22 с программным обеспечением OPUS 3.0. Методика использования ИК-ЭКСПЕРТ для анализа ИК-спектров ГК подробно описана ранее (Тихова и др., 2013).

Процедуру определения наиболее вероятных структурных фрагментов неизвестного образца при помощи системы ИК-ЭКСПЕРТ проводят в два этапа. Сначала спектр исследуемого образца сравнивают с каждым спектром из базы данных и в поисковый ответ (ПО) отбирают соединения, ИК-спектры которых наиболее близки спектру изучаемого соединения. На втором этапе ИК-ЭКСПЕРТ анализирует фрагментные составы структур ПО и предлагает список фрагментов, которые могут содержаться в структурах исследуемого образца. В первую очередь отбираются фрагменты, которые имеют сравнительно высокую встречаемость в структурах ПО и относительно низкую – в структурах всей БД, т.е. для каждого фрагмента оценивается статистическая неслучайность его появления в структурах ПО. Результатом данной работы являются списки возможных фрагментов структур, предположительно присутствующих в основных компонентах предъявленных образцов, а также индивидуальные соединения из базы данных, обладающие достаточно близкими ИК-спектрами по отношению к спектрам образцов. Эти индивидуальные соединения могут служить в качестве своеобразных ориентиров, подсказок при дальнейшей работе с образцами – выделении индивидуальных компонент смесей и/или применении других спектральных или химических методов анализа.

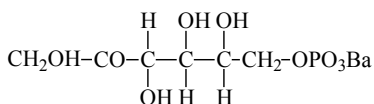
Было проведено сравнение структур ближайших спектральных аналогов и выделенных фрагментов ГК палеопочв с результатами, полученными в предыдущих исследованиях. Так, например, три структуры (I–III) ближайших спектральных аналогов для образцов 1, 2, 4 совпадают с таковыми для ряда образцов ГК почв и торфов, исследованных ранее (Тихова, 2013). Особенно часто встречается сложная гетероциклическая структура II, вполне укладывающаяся в теоретическое представление о ГК как о сложной полифункциональной системе.



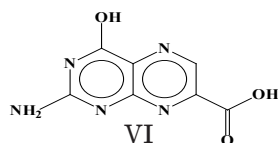
В ПО для образцов 3 и 5 получены весьма необычные ближай-
шие спектральные аналоги (IV-V), причем доказана высокая не-
случайность их появления, а именно – это структуры фосфатных
моноэфиров и их соединений с барием и/или кальцием (II и III).
Наличие фосфатных моно- и диэфиров в ГК было подтверждено
ранее методом ЯМР ^{31}P . Эти данные также согласуются и с резуль-
татами определения фосфора, образец 3 содержит наибольшее ко-
личество фосфора (0.77%) из всех исследованных.



IV



V



VI

Следует также отметить, что выявленный нами ранее харак-
терный для ГК торфов и ряда почв фрагмент структуры птери-
дина (VI) ни разу не встретился в ГК палеопочв, что может свиде-
тельствовать о недостаточной устойчивости во времени такого ро-
да структур с большим содержанием азота.

Таким образом, новый подход к идентификации полос погло-
щения ИК-спектра с использованием программы ИК-ЭКСПЕРТ по-
зволяет получать дополнительную информацию о структуре ГК без
расходования и разрушения образца, а накопление сравнительных
данных о ГК различного генезиса и возраста будет способствовать
выявлению структурных перестроек в гуминовых кислотах как в
зависимости от условий формирования, так и во времени.

ЛИТЕРАТУРА

- Дергачева М.И.* Гумусовая память почв // Память почв: Почва как
память биосферно-геосферно-антропоферных взаимодействий. М.: изд.-
во ЛКИ, 2008. С. 530–560.
- Дерендяев Б.Г., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Чмутина К.С.* и др. // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2003. Т. 70. № 4. С. 544.
- Каллас Е.В.* Гумусовые профили почв озерных котловин Чулымо-
Енисейской впадины. Новосибирск, 2004. 170 с.
- Никуличева О.Н., Фадеева В.П., Пиоттух-Пелецкий В.Н.* и др. // *Журн. прикл. химии.* 2005. Т. 78. № 8. С. 1388.
- Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. М.: МГУ,
1981. 272 с.
- Тихова В.Д., Шакиров М.М., Фадеева В.П.* и др. // *Журн. прикл. хи-
мии.* 2001. Т. 74. №. 8. С. 1343.
- Тихова В.Д., Богданова Т.Ф., Фадеева В.П., Пиоттух-Пелецкий В.Н.* // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 1. С. 1.

Секция 4. ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА

СТЕПЕНЬ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОКИСЛЕННОСТИ ГУМУСА СУБАНТАРКТИЧЕСКИХ ПОЧВ ОСТРОВА КИНГ-ДЖОРДЖ

Е.В. Абакумов, Н.В. Мухаметова, А.Г. Рюмин

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: E_abakumov@mail.ru

Степень внутримолекулярной окисленности (СВО) органического вещества почв является самостоятельной величиной почв, характеризующей окислительно-восстановительный баланс гумуса. Эта величина зависит от содержания кислорода и водорода в молекулах органических веществ по отношению к содержанию углерода. Редко встречаются почвы с нулевым окислительно-восстановительным балансом гумуса. Хорошо гумифицированное органическое вещество чаще всего характеризуется положительной СВО, напротив, подстилки, торф, опад чаще всего имеют отрицательные величины СВО. Есть и другие факторы, влияющие на величины СВО (содержание солей, соединений железа в двухвалентной форме и пр.). Рассчитать СВО возможно по разности данных определения углерода одним из прямых способов (по выделению CO_2 при сжигании) и данных косвенного метода Тюрина (Симаков, Цыпленков, 1969). Разность соотносится с величиной прямого определения и переводится в проценты. Ранее этот метод был опробован на ряде зональных почв (Абакумов, Попов, 2005).

Были изучены почвы о-ва Кинг-Джордж, среди которых посторнитосоли, торфа, литоземы, петроземы и криоземы. В пробах почв определяли углерод прямым и косвенным способами, по этим данным вычисляли СВО.

Выявлено, что большинство изученных почв характеризуются положительной СВО, т.е. их органическое вещество окислено. К таким пробам относятся посторнитосоли с хорошо гумифициро-

ванным органическим веществом и некоторые гумусовые горизонты (АУ) других почв. Напротив, подстилки (О) и гумусовые слабо-развитые (W) горизонты характеризуются либо слабоокисленным, либо даже слабовосстановленным органическим веществом. В целом, полевая диагностика почвенных горизонтов подтверждается величинами СВО. Чем выше степень трансформированности органического вещества, тем выше СВО и наоборот. Определение СВО имеет и другой смысл – оно позволяет корректировать пересчетные коэффициенты с углерода на гумус и определять фактическую недооценку содержания и запасов органического вещества, определенных на основе применения метода И.В. Тюрина (Тюрин, 1936; Walkley, 1935). Так, максимальные различия в применении прямого и косвенного метода наблюдаются для органогенных горизонтов, что, как и предполагал И.В. Тюрин, связано с недоокислением существенной части органического вещества (строго говоря, это касается и родственного метода Анстета). В минеральных горизонтах степень недоопределения ниже, поэтому оценки, полученные косвенным методом, ближе к реальным фактическим содержаниям органического вещества в антарктических почвах.

В связи с необходимостью максимально точной оценки содержания и запасов органического углерода в педосфере полярных регионов Земли, проделанная методическая работа является востребованной и актуальной, а практические выводы помогут избежать оценочных ошибок в дальнейшем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-04-00680-а.

ЛИТЕРАТУРА

Абакумов Е.В., Попов А.И. Определение в одной пробе углерода, азота и окисляемости, а также углерода карбонатов // Почвоведение. 2005. № 2. С. 187–195.

Симаков В.Н., Цыпленков В.П. Методы одновременного определения углерода, азота и степени окисленности в почве // Агрохимия. 1969. № 6. С. 127–134.

Tyurin V. Data on the comparative study of methods for determining organic carbon in soils // Probl. Sov. Pochvoved. 1936. №. 2. P. 10–18.

Walkley A. An examination of methods for determining organic carbon and nitrogen in soils // J. Agric. Sci. 1935. Vol. 25. P. 598–609.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЧЕРНОЗЕМОВ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

О.С. Безуглова, С.Н. Горбов

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: lola314@mail.ru

Исследовали чернозем обыкновенный карбонатный под пашней, в лесопарке и в центре Ростова-на-Дону под асфальтовым покрытием. Качественный состав гумуса определяли по схеме И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой. Выделение препаратов и их очистку проводили стандартными методами: экстракция препаратов 0.1 н. раствором гидроксида натрия после предварительного декальцирования, очищение выделенных сырых гуминовых кислот диализом в целлофановых пакетах с последующей доочисткой в электродиализаторе. Далее суспензию ГК высушивали в термостате при 60 °С. Элементный анализ выделенных препаратов ГК был сделан в лаборатории аналитической химии МГУ на СНН-анализаторе фирмы «Carlo Erba» модель 1106. Содержание функциональных групп –COOH определяли по Кухаренко, групп –ОН по Драгунову. ИК-спектры гуминовых кислот снимали в лаборатории химии почв Московского госуниверситета с помощью КВr-техники на двухлучевом автоматическом инфракрасном спектрофотометре ИКС-29 в диапазоне 4200–400 см⁻¹.

Результаты показали, что в почвах лесопарковой зоны города наблюдается увеличение содержания гумуса в поверхностном 10-сантиметровом слое до среднестатистической величины $7.0 \pm 0.9\%$, существенно превышающей показатели гумусированности пахотных черноземов сельскохозяйственной округи (3.5–4.0%). Гумусовый профиль приобретает черты лесного, как следствие, наблюдается довольно резкое по сравнению с верхними горизонтами уменьшение гумусированности почвы с глубиной.

Изменение биологического круговорота веществ, провоцирующее формирование не характерного для степной зоны лесного типа накопления органического вещества, сопровождается более глубокой трансформацией на уровне качественного состава гумуса. В дерновом горизонте отмечается низкое содержание гуматов кальция, и пониженное количество суммы ГК. Содержание фульвокислот в этом горизонте значительно выше, гумус – гуматно-фульватного типа, соотношение $C_{ГК}:C_{ФК}$ – ниже единицы. В составе гумуса наблюдается повышенное содержание щелочнорастворимых форм, и прежде всего фульвокислот, полимерно связанных с

ГК-1. Вниз по профилю увеличивается доля кислоторастворимой формы. В то же время отношение $C_{ГК}:C_{ФК}$ возрастает более чем в 1.5 раза, затем резко уменьшается. Наибольшее значение коэффициента, характеризующего отношение гуминовых кислот к фульвокислотам, типично для горизонта B_2 и составляет 2.7 (гуматный тип гумуса), но и в горизонтах А и B_1 он достаточно высок (2.0).

В городских запечатанных и погребенных почвах обнаруживаются значительные трансформации в содержании и составе гумуса, что связано с изменением условий почвообразования и проявляется, прежде всего, в перестройке почвенного профиля. Уменьшение гумусированности – характерная черта этих почв. В погребенной толще наблюдается резкое снижение с глубиной содержания подвижных фракций: как ГК-1, так и, в особенности, ФК-1. В погребенном горизонте В эти фракции отсутствуют как в урбанозомах, так и в экранозомах. Соответственно возрастает доля гуматов кальция. В то же время резко снижается содержание негидролизуемого остатка, что для погребенных почв является, по видимому, общим правилом.

Изучение элементного состава гуминовых кислот показало, что их структура и состав в антропогенно преобразованных почвах степной зоны также отличаются особенностями, обусловленными типом антропогенной нагрузки. Однако независимо от характера и степени изменения в структуре ГК исследуемых почв, их трансформация идет по пути, присущему именно черноземным почвам. Наиболее значимые изменения отмечены для молекул ГК чернозема лесопарка. Нетипичный для степной зоны в количественном и качественном отношении растительный опад и миграция новообразованных гумусовых веществ вниз по профилю приводят к тому, что гуминовые кислоты этой почвы отличаются меньшей долей ароматической части и, соответственно, более развитой периферической частью молекулы. Трансформация растительных остатков сопровождается процессами метилирования гуминовых кислот. Гуминовые кислоты чернозема рекреационной зоны города выделяются также более высокой степенью обогащенности азотом и серой.

Запечатывание почвы ведет к развитию процессов окисления и гидрогенизации. Сравнение гуминовых кислот из распаханых и погребенных почв указывает на большую обуглероженность первых. Низкая обуглероженность молекул ГК в горизонте U урбанозема предопределена его антропогенным происхождением и неблагоприятной для гумификации обстановкой, обусловленной запечатыванием.

Распределение углерода гуминовых кислот по профилю почв носит волнообразный характер. Во всех трех изученных нами почвах отмечено повышенное содержание этого элемента в гор. В1. Это указывает на специфику строения молекул гуминовых кислот на этих глубинах – доминирование в их составе ароматической части. Увеличение степени окисленности и положительный знак показателя w также могут служить свидетельством наиболее благоприятных условий гумификации на этих глубинах. По нашему мнению, скоплению на этой глубине ГК, обогащенных ароматическими фрагментами, способствует карбонатный барьер.

Оптическая плотность ГК исследуемых почв находится в рамках, присущих черноземной зоне. Наиболее значимые изменения отмечены для молекул ГК чернозема лесопарковой зоны, где наряду с наименьшими значениями оптических плотностей в верхних горизонтах обнаружены более низкие значения этого показателя по всему профилю почвы. Наибольшее значение $E_4 : E_6$ также характерно для дернового горизонта чернозема лесопарковой зоны (3.16) и указывает на повышенное количество в молекулах гуминовой кислоты боковых радикалов, что подтверждают и результаты определения функциональных групп.

Препараты ГК, выделенные из верхних горизонтов различных почвенных разностей г. Ростов-на-Дону, представлены кислотной формой с низкой зольностью. Для всех препаратов характерны высокая интенсивность полос поглощения карбоксильных групп и отчетливое проявление полос бензойных структур при 1610–1620 см^{-1} . ГК чернозема лесополосы отличаются возросшей долей ОН-групп (спиртов, возможно фенолов), СН-групп парафиновых цепей и азотсодержащих групп, что может указывать на более высокую обогащенность этих ГК периферическими алифатическими цепями. Это согласуется с данными элементного анализа гуминовых кислот. Гуминовые кислоты, выделенные из почвенных горизонтов экранозема, по ИК-спектрам очень близки к ГК пахотного чернозема, следует лишь отметить несколько менее интенсивное поглощение, связанное с СООН-группами.

Таким образом, специфика гумусообразования черноземов, связанная с различного рода изменениями их естественного круговорота веществ, отразилась как во фракционно-групповом составе гуминовых кислот, так и в их элементном составе. Однако в целом гуминовые кислоты представляет собой весьма устойчивую систему, изменения в которой даже при очень сильных антропогенных нагрузках не столь значительны, как можно было бы ожидать.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ВОДНОЙ ФАЗЫ БОЛОТ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОВ ¹³C-ЯМР

Т.Т. Ефремова, С.П. Ефремов

Институт леса им. В.Н.Сукачева СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: efr2@ksc.krasn.ru

Водорастворимые компоненты гумусовых веществ, аккумулярованные в составе торфяных болот, слабо изучены. И если о свойствах гидрофильных фульвокислот можно составить определенное представление, так как они не обладают резко обособленными специфическими признаками (Орлов, 1990), то природа водных гуминовых кислот (ГК) остается практически не познанной.

Изучались препараты ГК, выделенные традиционным методом (Унифицированные методы..., 1973) в водах мезотрофных болот (препараты 14, 16, 18), ловчего канала – периметр мезотрофного болота-суходол (11), олиготрофного болота – вершина (4а) и склон, пройденный в прошлом лесо-торфяным пожаром (5а).

Согласно табл. 1, гуминовые кислоты водной фазы мезотрофных болот содержат в среднем в 1.5–2 раза больше ароматического углерода и в 1.3–1.6 раза карбоксильного по сравнению с ГК олиготрофных. Последние относительно мезотрофных характеризуются более высоким содержанием метоксильного углерода и полисахаридов (в среднем в 1.6–2.2 раза). Отмеченные особенности свидетельствуют об уменьшении доли периферийных фрагментов и увеличении ароматических структур в молекулах ГК водной фазы мезотрофных болот. Степень ароматичности, представляющая собой отношение углерода ароматических структур (90–165 м.д.) к углероду алифатических цепей (0–90 м.д.), составляет в ГК олиготрофных болот 0.24-0.47, в мезотрофных – 0.69–1.0.

Таблица 1

Содержание структурных фрагментов в гуминовых кислотах водной фазы болот по данным ¹³C-ЯМР-спектроскопии (относительно интегральной интенсивности, %)

Индексы препаратов ГК	Спектральные области структурных фрагментов углерода, м.д.				
	0–45	45–60	60–110	110–165	165–210
	Алифатический		Полисахариды	Ароматический	Карбонильный
Алкильный	Метоксильный				
4а	11.65	16.76	44.46	17.33	9.80
5а	27.08	10.72	22.54	28.14	11.52
11	13.08	10.02	24.33	41.01	11.56
14	20.12	8.06	15.87	38.60	17.35
16	17.54	6.36	17.65	41.56	16.89
18	15.41	8.63	20.19	41.86	13.91

Группировка структурных фрагментов методом кластерного анализа подтвердила различия в строении молекул гуминовых кислот водной фазы болот различных типов (рис. 1). Расстояние между водными ГК как мера сходства (различия) воспроизведена в двумерном пространстве признаков с помощью метода многомерного шкалирования (рис. 2). Диаграмма рассеяния точек на плоскости полностью соответствует результатам кластерного анализа.

Как следует из рисунков, препараты ГК мезотрофных болот объединились в один кластер (11, 14, 16, 18). Водорастворимые ГК олиготрофных болот, отобранные с вершины (4а) и склона (5а), пройденного пожаром, выделились в самостоятельные кластеры.

Молекулярная структура гуминовых кислот водной фазы вершины олиготрофного болота наиболее специфична. В отличие от других препаратов ГК они содержат значительно меньше ароматических структур и существенно больше углеводных фрагментов и метоксильного углерода. Водорастворимые ГК склона болота отличаются самым высоким содержанием алкильных соединений углерода (27%). Однако содержание алкильных алифатических фрагментов в препаратах ГК носит скорее неупорядоченный характер и в меньшей мере отражает особенности структуры углеродного скелета водорастворимых гуминовых кислот различных типов болот.

Это положение подтверждается факторным анализом взаимосвязей между структурными фрагментами гуминовых кислот. Выделено два типа факторов (табл. 2). Процент общей объясненной дисперсии выделенными факторами (качество отображения) составляет 93%. Первый отмечен высокими факторными нагрузками на углерод, связанный с гетероатомами, и объясняет 73% об-

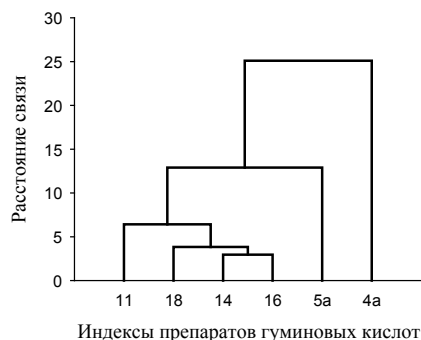


Рис. 1. Дендрограмма объединения препаратов водных ГК по данным ¹³C-ЯМР.

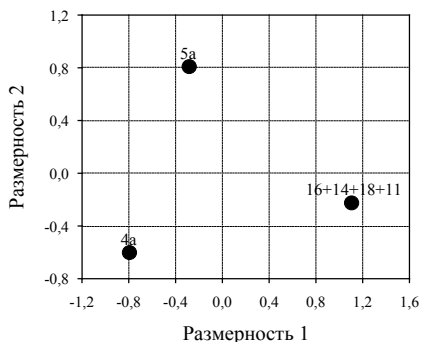


Рис. 2. Диаграмма конфигурации точек в пространстве признаков.

Таблица 2

Факторные нагрузки и собственные значения факторов

Структурные фрагменты	Фактор 1	Фактор 2
Алкильный СНп	-0.404	0.914*
Метоксильный CH ₃ O	0.990*	0.061
Полисахариды C _p	0.984*	-0.118
Ароматический C _{Ar}	-0.887*	-0.380
Карбоксильный COO	-0.872*	-0.102
Общая дисперсия	3.659	1.007
Доля общей дисперсии, %	73.2	20.1

* Коэффициенты корреляции, значимые на уровне 0.05.

щей дисперсии. Второй фактор, который коррелирует с углеродом алифатических (алкильных) соединений, объясняет лишь 20% общей дисперсии.

Выявленные структурные особенности водных ГК различного генезиса, вероятнее всего, определяются несколькими причинами. Во-первых, геохимическими особенностями вод, питающими болота. Во-вторых, специфическими механизмами синтеза гуминовых кислот. В торфяных почвах мезотрофных болот преимущественное значение имеет, по всей видимости, биохимический механизм гумусообразования. В олиготрофных болотах, где роль животных в разложении торфов невелика, а жизнедеятельность микроорганизмов в условиях сильноокислой среды подавлена, вероятнее всего, доминирует химический путь формирования гуминовых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.

Унифицированы методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. Издание 2-е, испр. М.: Химия, 1973. 376 с.

**ГУМУСНОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОЦЕССЫ ДЕГРАДАЦИИ
АГРОСЕРЫ ПОЧВЫ ПРИБАЙКАЛЬЯ
В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ**

С.Ю. Зорина, Н.Н. Кириллова, Т.В. Засухина

Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, Иркутск, Россия
E-mail: agroeco@sifibr.irk.ru

Актуальность проблемы деградации пахотных почв в Байкальском регионе в значительной мере связана с загрязнением окружающей среды предприятиями алюминиевой промышленно-

сти, в аэровыбросах которых преобладают фториды натрия. Аккумуляция опасных поллютантов в почве оказывает существенное влияние на изменение свойств почв, включая состояние гумуса, что приводит к снижению плодородия. Для выявления отдаленных последствий непрекращающегося воздействия фторидов на состояние гумуса агросерых почв проводили полевой опыт моделирования высоких уровней загрязнения. С этой целью NaF в разных дозах (300, 600, 900, 1200 мг F/кг) вносили в пахотный слой загрязненной 10 ПДК почвы (фон), вывезенный из зоны техногенного воздействия Иркутского алюминиевого завода. Дополнительное внесение в почву NaF повышало содержание фторидов до 12, 16, 26 и 31 ПДК.

Анализ гумусного состояния выявил (Орлов и др., 2004), что независимо от уровня загрязнения почв, содержание гумуса соответствовало градации «низкое». Однако наблюдалась тенденция к его снижению с повышением содержания водорастворимых фторидов в почве (табл. 1). При повышении уровня загрязнения (начиная с 16 ПДК) степень гумификации оставалась «высокой», а тип гумуса менялся с гуматного на фульватно-гуматный. Наряду с усилением фульватности гумуса наблюдалось некоторое уменьшение оптической плотности гуминовых кислот, что может свидетельствовать об упрощении их структуры. Одновременно увеличивалось содержание углерода во фракциях ГК-1 и ФК-1а, что указывает на лабильность (подвижность) гумусовых веществ, которая с увеличением уровня загрязнения повышалась. Это же подтверждает показатель относительной подвижности гумусовых веществ (Пг; Бирюкова и др., 1986), который в загрязненной 31 ПДК почве был в 1.5 раза выше по сравнению с фоном. Выявленные различия в соотношении между подвижными и связанными с кальцием ГК и ФК подтверждают влияние уровня загрязнения фторидами на доступность гумусовых веществ к минерализации и поте-

Таблица 1

Групповой и фракционный составы гумуса агросерой почвы в зависимости от уровня загрязнения фторидами, % от $C_{\text{общ.}}$

F, ПДК	$C_{\text{общ.}}, \%$	Сгк				Сфк					Сгк/Сфк
		1	2	3	Сум-ма	1а	1	2	3	Сум-ма	
10	1.36	1.9	27.3	8.0	37.2	3.5	1.8	9.2	5.7	20.2	1.84
12	1.34	2.0	27.3	7.8	37.1	5.2	2.4	11.3	4.9	23.8	1.56
16	1.34	2.7	28.0	6.9	37.6	6.2	2.2	12.8	6.2	27.4	1.37
26	1.34	3.1	28.2	6.6	37.9	6.9	1.7	13.7	7.2	29.5	1.28
31	1.30	3.1	28.9	6.6	38.6	6.2	3.1	14.1	7.4	30.8	1.25

ре углерода из почвы (Помазкина и др., 2005), что можно рассматривать как один из ранних признаков деградации качественного состава гумуса.

Одновременно отмечалось ухудшение структурного состояния почвы (табл. 2). Начиная с уровня загрязнения 16 ПДК, доля агрономически ценных фракций снижалась, а глыбистой фракции, напротив, повышалась. Коэффициент структурности почвы под влиянием загрязнения изменился от «отличной» (фон) до «неудовлетворительной». Обесструктурирование в условиях сильного загрязнения фторидами натрия приводило к уплотнению почвы. Если в фоновом варианте плотность сложения составляла 1.14 г/см³, то при 31 ПДК повышалась до 1.40 г/см³. Согласно шкале Бондарева и Кузнецовой (1999), при загрязнении 10 и 12 ПДК физическая деградация почв соответствовала степени «слабодеградированная», тогда как при 16, 26, 31 и 62 ПДК – «сильнодеградированная». Негативные изменения структурного состояния почвы при повышении ее уровня загрязнения фторидами могли быть связаны с нарушениями гумусного состояния. Подтверждением служит снижение показателя Сгк-2:Сфк-2, свидетельствующего об ослаблении процесса полимеризации гумусовых структур (Овчинникова, 2009), которые отражают процесс формирования гуматов, определяющих образование агрономически ценной структуры почвы.

Таким образом, выявленные негативные изменения в состоянии гумуса и ухудшении структурного состояния агросерой почвы под влиянием загрязнения фторидами алюминиевого производства указывают на деградацию, которая усиливается с повышением уровня загрязнения (начиная с 16 ПДК). Дальнейшее накопление поллютантов будет иметь крайне неблагоприятные экологические последствия для агросерых почв Прибайкалья, отличающихся низким ресурсом гумуса.

Таблица 2

Зависимость структурного состояния и плотности сложения пахотного слоя загрязненной фторидами агросерой почвы от качественного состава гумуса

F, ПДК	Содержание фракций, %; размер агрегатов, мм		Плотность сложения почвы, г/см ³	Сгк- ₂ :Сфк- ₂
	>10	<10-0.25		
10	27.2	68.5	1.14	3.0
12	23.2	72.2	1.20	2.4
16	38.8	58.5	1.18	2.2
26	58.3	40.1	1.27	2.1
31	71.1	28.2	1.40	2.0

Исследования выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-05-00735_а, № 12-04-31770-мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

Бирюкова О.Н., Орлов Д.С., Рейнтам Л.Ю., Мефодьева Л.Н. Влияние сельскохозяйственного использования на гумусное состояние и некоторые свойства бурых псевдоподзолистых почв // *Агрохимия*. 1986. № 2. С. 71–76.

Бондарев А.Г., Кузнецова И.В. Проблема деградации физических свойств почв России и пути ее решения // *Почвоведение*. 1999. № 9. С. 1126–1131.

Овчинникова М.Ф. Особенности трансформации гумусовых веществ дерново-подзолистых почв при агрогенных воздействиях // *Вестн. Московского ун-та. Сер. 17. Почвоведение*. 2009. №. 1. С. 12–18.

Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Розанова М.С. Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // *Почвоведение*. 2004. № 8. С. 918–926.

Помазкина Л.В., Зорина С.Ю., Засухина Т.В. Качественный состав гумуса серых лесных пахотных загрязненных фторидами почв Прибайкалья // *Почвоведение*. 2005. № 5. С. 550–555.

ВЛИЯНИЕ ЛЕСОПОЛЬЗОВАНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ СРЕДНЕТАЕЖНЫХ ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ

**Е.М. Лаптева, Н.Н. Бондаренко, А.А. Дымов, Е.В. Шамрикова, О.С. Кубик,
В.В. Пунегов, И.В. Груздев, Ю.А. Виноградова, Е.М. Перминова**
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
E-mail: lapteva@ib.komisc.ru

Обобщены результаты многолетних исследований по изучению влияния восстановления растительного покрова после сплошнолесосечных рубок среднетаежных хвойных лесов на изменение строения и свойств гумусовых веществ подзолистых почв европейского северо-востока России. На примере двух хроносерий, представленных почвами, развитыми на однородных (суглинистые) и неоднородных (пески, подстилаемые моренными суглинками) почвообразующих породах, исследованы классическими и современными физико-химическими методами особенности состава почвенного органического вещества почв целинных ненарушенных хвойных лесов и вторичных листовенных и листовенно-хвойных насаждений, сформированных на разновозрастных вырубках. Первая хроносерия характеризует сукцессионную смену растительности на участках сплошнолесосечных рубок еловых лесов (Усть-

Куломский р-н Республики Коми). Она представлена почвами коренного ельника чернично-зеленомошного и лиственнично-хвойных насаждений, образующих растительный покров на вырубках 2001/2002 и 1969/1970 гг. Вторая хроносерия выделена нами на участках рубок сосновых лесов (Прилузский р-н Республики Коми). Здесь рассмотрены почвы контрольного участка, представленного сосняком бруснично-зеленомошным, и трех участков, на которых рубку проводили в 1994, 1983 и 1955 гг. Детальная характеристика участков, выделенных в Усть-Куломском р-не, рассмотрена в работах (Путеводитель..., 2007; Дымов и др., 2012), Прилузском – в работах (Дымов, Лаптева, 2006; Дымов и др., 2012).

Состав гумуса в почвах исследовали классическим методом Тюрина в модификации Плотниковой-Пономаревой. Препараты гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) выделяли из верхних горизонтов почв – лесной подстилки и подзолистого горизонта – экстракцией раствором 0.1 М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в 0.1 М NaOH (рН 13). Очистку и приготовление сухих препаратов ГК и ФК осуществляли в соответствии методикой (Орлов, Гришина, 1981). Элементный состав гумусовых кислот, а также содержание углерода и азота в почвенных образцах определяли на СНNS-О-элементном анализаторе EA-1110 (Carlo Erba), концентрацию углерода органических соединений в вытяжках из почв – дихроматным методом со спектрофотометрическим окончанием. Аминокислотный состав гидролизатов (6 М HCl) ГК и ФК определяли на аминокислотном анализаторе ААА Т339 (Microtechna Praha). Массовую концентрацию в почвах водорастворимых низкомолекулярных органических кислот оценивали методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (Шамрикова и др., 2013), относительная погрешность измерения составляет $+\delta < 3\%$. Для изучения амфифильных компонентов гумусовых веществ (ГВ), извлекаемых раствором 0.1 н NaOH , использовали жидкостную хроматографию гидрофобного взаимодействия. (Дымов, Милановский, 2014). Функциональную активность микробных сообществ определяли методом мультисубстратного тестирования (Горленко, Кожевин, 2005).

Как показали проведенные исследования, гумусное состояние почв контрольных участков (УК-1 и ПР-1) отвечает их типовой принадлежности (Бирюкова, Орлов, 2004). Для них характерен фульватный тип гумуса с преобладанием «подвижных» фракций ГК и ФК (фракции ГК-1, ФК-1а, ФК-1) и практически полным отсутствием фракций ГК-2, ФК-2, отражающих содержание гумусовых веществ, предположительно связанных с кальцием. Восстановление на вырубках растительного покрова сопровождается сменой пород и формированием лиственных насаждений из бере-

зы и осины. Опад таких сообществ качественно отличается от опада хвойных лесов (Дымов и др., 2012), что обуславливает появление в составе гумуса почв вырубок фракции ГК-2 (до 0.1–4%). Подтверждением влияния на процессы гумусообразования богатого зольными элементами листовенного опада является изменение катионного состава 0.1 n H₂SO₄-вытяжек. В отличие от почв контрольных участков, в почвах вырубок отмечено возрастание в катионном составе декальциатов доли ионов кальция и магния (в органогенных горизонтах до 11–34%, в минеральных – до 2–15%). Эта картина более отчетливо проявляется в почвах, формирующихся на двучленных отложениях.

В биоклиматических условиях средней тайги вырубка хвойных лесов сопровождается временным переувлажнением почв на первых стадиях послерубочной сукцессии, которое обуславливает снижение функциональной активности почвенных микробных сообществ и скорости разложения растительного опада. Последнее способствует возрастанию мощности лесных подстилок, представленных преимущественно остатками мхов, и снижению их обогащенности азотом. В условиях усиления гидроморфизма на ранних стадиях восстановления растительного покрова на вырубках отмечено возрастание реакционной способности гумусовых веществ, что прослеживается в: 1) повышении доли наиболее «агрессивных» кислоторастворимых форм гумуса (фракция фульвокислот ФК-1а); 2) изменении гидрофильно-гидрофобных свойств гумусовых веществ, сопровождающемся возрастанием доли гидрофильных фракций; 3) возрастании в лесных подстилках водорастворимых органических соединений; 4) повышении в составе водорастворимых органических соединений доли сильно- и среднекислых ионогенных функциональных групп.

Изменение экологических условий почвообразования после рубки хвойных лесов нашли свое отражение в изменении фрагментного, элементного и аминокислотного составов препаратов ГК и ФК. ГК почв вырубок характеризуются повышением доли азота и водорода в 1.3-1.7 раза, по сравнению с почвами контрольных участков. В фульвокислотах, наряду с возрастанием доли азота, наблюдается расширение соотношения O:C. Это свидетельствует о более высоком содержании в ФК вырубок карбоксильных групп и их более высокой миграционной активности. Временное переувлажнение и снижение биологической активности почв вырубок обуславливают возрастание суммарного содержания аминокислот в гидролизатах ГК и ФК, что косвенно свидетельствует об упрощении макромолекул гумусовых кислот на первых этапах послерубочной сукцессии. С этим же связано снижение в почвах выру-

бок концентрации водорастворимых низкомолекулярных органических кислот (в 3.2–1.8 раза), спиртов (в 4.4–3.3 раза) и сахаров (в 1.8–1.3 раза) по сравнению с целинными подзолистыми почвами. На вырубках меняется соотношение индивидуальных низкомолекулярных органических кислот в составе водных вытяжек. Отмечено снижение доли оксипропановой (в 1.2–2.2 раза), оксиуксусной (в 1.3 раза) и оксибутановой (в 2.0–2.2 раза) кислот, при относительном возрастании доли триоксибутановой (в 2.8–3.0 раза) и пентаоксигексановой (в 1.5 раза) кислот.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект №12-П-4-1065 «Взаимосвязь структурно-функциональной и пространственно-временной организации почвенной биоты с динамическими аспектами изменения подзолистых почв и почвенного органического вещества в процессе естественного восстановления таежных экосистем европейского Северо-Востока после рубок главного пользования» и гранта МК-1027.2013.4 «Современное состояние, антропогенные изменения и защитные функции органического вещества лесных почв европейского северо-востока России (молекулярно-функциональный подход)».

ЛИТЕРАТУРА

Бирюкова О.Н., Орлов Д.С. Содержание и состав гумуса в основных типах почв России // Почвоведение. 2004. №2. С.171–188.

Горленко М.В., Кожевин П.А. Мультисубстратное тестирование природных микробных сообществ. М.: МАКС Пресс, 2005. 88 с.

Дымов А.А., Бобкова К.С., Тужилкина В.В., Ракина Д.А. Растительный опад в коренном ельнике и листовенно-хвойных насаждениях // Лесной журнал. 2012. №3. С. 7–18.

Дымов А.А., Лаптева Е.М. Изменение подзолистых почв на двучленных отложениях при рубках // Лесоведение. 2006. №3. С. 42–49.

Дымов А.А., Лаптева Е.М., Милановский Е.Ю. Изменение почв и почвенного органического вещества в процессе естественного лесовозобновления после рубки сосняка бруснично-зеленомошного // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. 2012. № 2. С. 48–52.

Дымов А.А., Милановский Е.Ю. Изменение органического вещества таежных почв в процессе естественного лесовозобновления растительности после рубок (средняя тайга Республики Коми) // Почвоведение. 2014. № 1.

Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.

Путеводитель научной почвенной экскурсии. Подзолистые суглинистые почвы разновозрастных вырубок (подзона средней тайги). Сыктывкар, 2007. 84 с.

Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В. и др. Водорастворимые низкомолекулярные органические кислоты в автоморфных суглинистых почвах тундры и тайги // Почвоведение. 2013. № 6. С. 691–697.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Савельева, Е.В. Мальцева, А.А. Иванов, Н.В. Юдина

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

E-mail: natal@ipc.tsc.ru

Гуминовые кислоты (ГК) характеризуются широким спектром функциональных групп, которые участвуют в связывании ионов тяжелых металлов с образованием прочных комплексов в разбавленных растворах. Однако при увеличении концентрации ГК взаимодействие с ионами тяжелых металлов приобретает адсорбционный характер. Модификация торфа методом механоактивации способствует увеличению выхода ГК, а также содержания ионных групп различной природы (Мальцева, 2010; Kostic et. al., 2011), что является одной из ведущих характеристик при оценке взаимодействия с тяжелыми металлами (ТМ).

Цель данной работы – изучение взаимодействия модифицированных гуминовых кислот с ионами тяжелых металлов в зависимости от их концентрации и условий модификации.

В качестве объекта исследования выбраны ГК верхового фукускум-торфа с низкой степенью разложения (10%), зольностью 5% мас. и влажностью 35–40% мас.

Модификация ГК проводилась методом механоактивации торфа в мельнице-активаторе АГО-2 без реагента, в присутствии NaOH 3% мас. Также была проведена непосредственная модификация порошка ГК в мельнице активаторе с солями ТМ (Cd^{2+} , Cu^{2+}) в концентрациях 1 и 3% мас. (твердофазная реакция). Модифицированные ГК очищали от не прореагировавших солей методом переосаждения.

Изучение взаимодействия модифицированных ГК с Cd^{2+} проводили методом тушения флуоресценции. Расчет констант комплексообразования был сделан согласно уравнению Штерна-Фольмера (Мальцева, 2010). Для оценки изменений в составе ГК после модификации и их взаимодействия с ионами ТМ использованы методы потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии и фотокolorиметрии для определения степени адсорбции ионов меди.

Сравнительный анализ взаимодействия разбавленных растворов модифицированных ГК с раствором кадмия до концентрации мицеллообразования показал, что они способны связывать Cd^{2+} за счет кислородсодержащих функциональных групп. При этом модификация способствует увеличению константы ассоциации

ГК с Cd^{2+} в три раза, за счет возрастания количества ионогенных групп после механоактивации торфа (табл. 1).

Механохимическая модификация ГК отражается также на их адсорбционных свойствах по отношению к Cu^{2+} . Связывание ионов фиксировалось по уменьшению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах, соответствующих карбоксильным и СО-группам углеводных фрагментов. Уменьшение интенсивности полос поглощения СООН-групп при 1715 см^{-1} и появление интенсивных полос поглощения с максимумом около 1380 см^{-1} (ионная форма карбоксила $-\text{[COO]}^-$) в спектрах ГК торфа после взаимодействия с CuSO_4 свидетельствовали об образовании прочных хелатных соединений. В выбранных условиях замещение водорода карбоксильных групп ионами меди не являлось полным, так как сохранялась более слабая по интенсивности полоса поглощения при 1715 см^{-1} . При этом фенольные гидроксилы в обменную реакцию вступали также не полностью – об этом свидетельствовало наличие полосы поглощения при 1220 см^{-1} .

Результаты твердофазной реакции ГК с ТМ (соли Cd^{2+} , Cu^{2+}) оценивали по содержанию функциональных групп ГК (табл. 2).

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что твердофазная реакция ГК с ТМ способствует изменению общей кислотности. Механоактивация без реагентов снижает общую кислотность в 1.4 раза. Взаимодействие с солями Cd и Cu приводит к снижению доли Ar-COOH и увеличению Ar-OH групп. Необходимо отметить, что карбоксильные группы в случае Cd^{2+} в получен-

Таблица 1
Константы комплексобразования ионов кадмия с исходными и модифицированными ГК методом механоактивации торфа

Образец ГК	Кас. $\times 10^{-3}$, дм ³ /моль Cd^{2+}
ГК исх.	0.98 \pm 0.01
ГК МА	3.04 \pm 0.01
ГК +3% NaOH МА	3.14 \pm 0.02

Таблица 2
Содержание кислородсодержащих функциональных групп после твердофазной реакции гуминовых кислот с солями тяжелых металлов

Образец	Содержание, мг-экв/г			Общая кислотность, мг-экв/г
	Ar-OH	Ar-COOH	Alk-COOH	
ГК исх.	7.2	6.2	0.7	14.1
ГК МА	6.2	3.1	1.0	10.3
(ГК + 1% CuSO_4) МА	7.2	4	0.8	12
(ГК + 3% CuSO_4) МА	8.0	4.8	1.6	14.4
(ГК + 1% CdSO_4) МА	13.6	0.8	–	14.4
(ГК + 3% CdSO_4) МА	13.2	2.4	–	15.6

ных композитах не определяются, что может свидетельствовать о протекании твердофазной реакции с образованием устойчивых композитов с ГК.

Таким образом, в разбавленных растворах до критической концентрации мицеллообразования ГК макромолекулы находятся в развернутом состоянии (Мальцева, 2010), при этом практически все функциональные группы ГК участвуют в ассоциации с ТМ. Поскольку МА торфа обеспечивает существенное увеличение ионогенных функциональных групп ГК, то это объясняет увеличение константы ассоциации МГК с Cd^{2+} в три раза. Приготовленные растворы ГК выше критической концентрации мицеллообразования проявляют адсорбционные свойства по отношению к ионам ТМ (Cu^{2+}) преимущественно по COOH -группам.

В случае композитов ТМ-ГК в результате твердофазной реакции наблюдается избирательное взаимодействие ГК с ТМ в зависимости от природы иона (Cu^{2+} , Cd^{2+}). Прочность Cd-ГК обусловлена взаимодействием по функциональным группам- COOH различной природы, преимущественно по Alk-COOH периферической части ГК. Композит **Сu-ГК также обусловлен взаимодействием по карбоксильным группам с ГК**, однако наблюдаемое возрастание функциональных групп является результатом окислительно-восстановительных процессов в механоактиваторе.

ЛИТЕРАТУРА

Мальцева Е.В. Физико-химические свойства гуминовых кислот, модифицированных методом механоактивации каустобиолитов и их взаимодействие с биоцидами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2010. 23 с.

Kostic I., Andelcovic T., Nolic R. et al. Copper and lead complexation by humic acid and himic-like ligands // Journal of the Serbian Chem. Society. Vol. 76(9). 2011. P. 1325–1336.

АЗОТ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЧВ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

И.А. Хлыстов

Институт экологии растений и животных УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: ivhlystov@yandex.ru

Загрязнение почв выбросами предприятий цветной металлургии приводит к торможению процессов деструкции органического вещества (Воробейчик, 2003) и скорости гумусообразования, что выражается в снижении концентрации углерода гумуса, измене-

нии в его групповом составе и насыщенности азотом гумусовых веществ.

Цель данной работы – выявление связи между содержанием азота легкогидролизуемых соединений, типами гумуса и обогащенностью азотом гумусовых веществ почв в градиенте техногенной нагрузки.

Исследования проведены на территории, прилегающей к Среднеуральскому медеплавильному заводу (СУМЗ), расположенному возле г. Ревды Свердловской области. СУМЗ – одно из крупнейших предприятий цветной металлургии России; действует с 1940 г., выбрасывает в атмосферу оксиды серы, азота, соединения фтора, а также твердovзвешенные частицы аэрозолей, содержащие Cu, Pb, Cd, Zn, As, Co и пр.

В западном направлении от СУМЗа против господствующих ветров были выделены зоны техногенной нагрузки: импактная (на удалении 1 и 2 км от завода), буферная (4 и 7 км) и фоновая (30 км). Почвы на ключевых участках – дерново-подзолистые типичные и глееватые, а также буроземы оподзоленные. Состав древостоя – ельник-пихтарник с подростом сосны, рябины, осины и березы. С уменьшением расстояния до завода прослеживается закономерная смена стадий техногенной трансформации растительности: деградация древесного яруса, снижение видового разнообразия травостоя, образование мертвопокровных участков с моховыми подушками и дернинами в техногенной пустоши.

В каждой зоне были заложены пять пробных площадей на удалении 100 м друг от друга. В августе 2011 г. на каждой площадке было заложено по одному полнопрофильному почвенному разрезу (всего 25) и произведен отбор почвенных образцов по генетическим горизонтам (всего 167 проб).

Химический анализ почв выполнен в лаборатории экотоксикологии популяций и сообществ ИЭРиЖ УрО РАН, аккредитованной в Системе аккредитации аналитических лабораторий (аттестат РОСС RU.0001.515630 от 25 апреля 2011 г.). В высушенных образцах определена концентрация азота легкогидролизуемых соединений – по Тюрину-Кононовой (Практикум по почвоведению, 1980) с модификацией определения азота термokatалитическим сжиганием вытяжек в токе кислорода на автоматическом анализаторе углерода и азота Multi N/C 2100 (AnalytikJena, Германия); групповой состав гумуса – по Кононовой-Бельчиковой (Орлов, 1981) с последующим определением углерода и азота сжиганием вытяжек в токе кислорода. Были рассчитаны следующие параметры: отношение углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот (тип гумуса, Сгк:Сфк), обогащенность гумуса азотом (от-

ношение углерода к азоту в общей вытяжке гумусовых веществ, Сгум:Ngум), отношение углерода к азоту в гуминовых кислотах и фульвокислотах (Сгк:Nгк и Сфк:Nфк).

В градиенте загрязнения не обнаружено закономерных изменений концентраций легкогидролизуемого азота в почвенном профиле. По мере приближения к заводу наблюдается тенденция снижения концентрации углерода гумуса в подстилках и гумусовых горизонтах. Распределение по профилю всех исследованных форм азота и углерода – регрессивно-аккумулятивное.

Концентрация азота гумуса в подстилках импактной зоны увеличивается в 1.1–1.2 раза по сравнению с фоновой зоной. В гумусово-элювиальных горизонтах она увеличивается от фоновой до импактной зоны (2 км). В подстилках азота гумуса больше по сравнению с азотом легкогидролизуемых соединений в 47.9 раз, в минеральных горизонтах – в 14.3 раза.

Соотношение Сгум:Ngум в подстилках фоновой зоны составляет 22.6, в буферной – 24.0, импактной – 18.2. В минеральных горизонтах по всему градиенту оно находится в пределах 13.0–17.3.

В подстилках фоновой зоны формируется фульватно-гуматный тип гумуса, в импактной зоне он трансформируется до гуматно-фульватного типа. Соотношение Сгк:Сфк максимально в гумусовых и гумусово-элювиальных горизонтах (1.5–2.7). В иллювиальных горизонтах почв на всех участках градиента формируется тип гумуса с преобладанием фульвокислот (отношение Сгк:Сфк в пределах 0.4–0.9). Вероятно, это связано с протеканием почвенного процесса, в результате которого в структуре гуминовых кислот возрастает содержание углерода, и образуются устойчивые гуматы железа, кремния, кальция и связанные с глиной.

В подстилках фоновой и буферной зон отношение Сгк:Nгк составляют 27.8, а в подстилках импактной зоны оно снижается до 16.8. Максимальные соотношения Сгк:Nгк по профилю наблюдаются в гумусово-элювиальных горизонтах и составляют 33.0 в буферной и 26.0 в импактной зонах, а показатели Сфк:Nфк в этих горизонтах – 7.3–10.7.

Обнаружена высокая корреляция между Сгум:Ngум и легкогидролизуемым азотом на 30 км ($R = 0.51$; $p < 0.01$; $N = 34$) и 7 км ($R = 0.70$; $p < 0.01$; $N = 30$). На 4, 2 и 1 км такая корреляция отсутствует (коэффициент корреляции лежит в диапазоне 0.02–0.27; $p > 0.1$; $N = 34$). То есть наблюдается техногенная трансформация внутрипрофильного распределения Сгум:Ngум и азота легкогидролизуемых соединений.

Поскольку в импактной зоне снижена активность микрофлоры и заторможены процессы минерализации, то в почве может сохраняться азот, не усвоенный микроорганизмами. В дальнейшем этот азот может переходить в состав гумусовых веществ.

Таким образом, в градиенте загрязнения уменьшается концентрация углерода гумуса, увеличивается концентрация азота гумуса и изменяется его количественный состав в органических горизонтах почв. Отсутствие коррелятивных связей внутри почвенного профиля между азотом легкогидролизуемых соединений и насыщенностью азотом гумусовых веществ свидетельствует о нарушениях внутрипрофильного распределения разных форм азота вследствие техногенеза.

Автор признателен С.Ю. Кайгородовой за диагностику почв и помощь в оформлении материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-Урал (проект № 13-04-96073).

ЛИТЕРАТУРА

Воробейчик Е.Л. Реакция лесной подстилки и ее связь с почвенной биотой при токсическом загрязнении // *Лесоведение*. 2003. № 2. С. 32–42.

Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса: Учеб. пособ. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.

Практикум по почвоведению / Под ред. И.С. Кауричева. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Колос, 1980. 272 с.

Секция 5. ГУМИНОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ГУМИНОВЫЙ ПРЕПАРАТ ИЗ НИЗИННОГО ТОРФА

И.В. Грехова

Государственный аграрный университет Северного Зауралья, Тюмень, Россия
E-mail: grehova-rostok@mail.ru

В Тюменском аграрном вузе сотрудники кафедры общей химии под руководством д.б.н. И.Д. Комиссарова изучают гуминовые кислоты с 1961 г. За это время проведены многочисленные исследования по их строению и свойствам, а также эффективности применения гуминовых препаратов. В качестве сырья для выделения гуминовых кислот изучали уголь, сапрпель и торф и пришли к заключению, что более экологически безопасным для получения гуминовых препаратов является торф. И гуминовые кислоты торфа по составу и строению близки к гуминовым кислотам почвы, поэтому растения быстро отзываются на их применение.

На основе полученных знаний разработана запатентованная технология производства гуминового препарата из низинного торфа. При кафедре создан в 2000 г. научно-производственный центр «Эврика» по выпуску препарата под зарегистрированной торговой маркой Росток. Перед началом массового производства гуминового препарата изучили торф по выходу гуминовых кислот на трех торфопредприятиях, расположенных вокруг г. Тюмени на Тарманском и Боровском месторождениях. Проведя анализ, остановились на древесно-травяном низинном торфе со степенью разложения 60% и содержанием золы менее 10% Боровского месторождения.

Гуминовый препарат Росток обладает стимулирующими и адаптогенными свойствами. Повышает энергию прорастания, всхожесть, устойчивость к болезням, к стрессам от пестицидов, низких температур, засухи и других внешних условий; увеличивает коэффициент использования питательных веществ; снижает

содержание нитратов в продукции. Он ускоряет рост и развитие растений, повышает урожайность и качество продукции.

Высокая эффективность препарата Росток обусловлена технологией получения. Для извлечения гуминовых кислот из низинного торфа выбран оптимальный режим, сохраняющий их природные биологические свойства. Одним из важных факторов отличия технологии препарата является то, что мы готовим его из осаждаемой гуминовой кислоты. Удаляется из гидролизата не только твердый осадок, но и «агрессивная» фракция фульвокислоты и примеси, содержащиеся в надосадочном растворе. Это, во-первых, позволяет получать препарат со стабильным составом. Содержание гуминовой кислоты контролируется в каждой партии препарата по оптической плотности. Постоянство состава гарантирует применение рекомендуемой дозы (0.001 % рабочий раствор) и стабильность действия препарата на разных культурах во всех регионах России. Во-вторых, при применении препарата Росток не забиваются форсунки опрыскивателей.

Принципиально не вводятся в препарат Росток дополнительно макро- и микроэлементы. Макроэлементов при применяемой концентрации рабочего раствора регулятора растения получают малое количество. А при добавлении микроэлементов надо знать их содержание в почве. Лучше просто добавить чистый регулятор в баковую смесь к пестицидам и удобрениям. В первом случае Росток снимает химический стресс, во втором – увеличивает в два раза коэффициент использования питательных веществ удобрения.

Технология позволяет получать безбалластный гуминовый препарат с высоким содержанием парамагнитных центров, повышающих эффективность его действия. Небольшая концентрация рабочего раствора препарата Росток способствует раскручиванию упаковки полимерной цепи и изменяет конфигурацию молекул гуминовых кислот, что ускоряет проникновение препарата через клеточные мембраны. Росток – экологически безопасный препарат, не требует соблюдения особых мер безопасности при использовании, не наносит вреда окружающей среде.

Механизм положительного влияния гуминовых кислот на обмен веществ у растений связан с повышением в них активности природных регуляторов роста – ауксинов, гиббереллинов и цитокининов. Применение препарата Росток увеличивало ауксиновую активность на 44%, гиббереллиновую – на 225%.

Препарат Росток сельскохозяйственными предприятиями применяется чаще всего как компонент баковых смесей с пестицидами. Он регулирует физиолого-биохимические процессы в растениях, восстанавливает нарушенный обмен веществ и деление кле-

ток. Наиболее эффективный способ применения препарата – сочетание предпосевной (0.2–0.5 л/т) и некорневой обработки (200 мл/га). Препарат повышает энергию прорастания, всхожесть и густоту стояния растений, культурные растения не замедляют развитие при химической прополке, наблюдается меньшее число аномальных отклонений в развитии колоса, лучше развивается корневая система и формируется колос (увеличивается количество и масса зерен в колосе, масса 1000 зерен). Растения меньше были подвержены заболеваниям. Отмечена большая площадь листа, что усиливает фотосинтетические процессы в растениях. Уменьшалось полегание зерновых культур. Добавление препарата Росток в пестициды не снижает их действие против сорняков, вредителей и болезней. Об этом свидетельствуют многочисленные опытные и производственные данные.

Для независимой экспертизы препарат прошел испытания не только в нашем вузе, но и в других научных организациях и хозяйствах. На яровой пшенице проведено самое большое число полевых и производственных опытов в разных регионах страны. Везде получена значительная прибавка от 14 до 83% в зависимости от погодных условий и стрессовых ситуаций. Например, в засушливых условиях при двукратном применении в Курганской области урожайность яровой пшеницы увеличилась на 6.9 ц/га. В Орловской области при обработке семян озимой пшеницы Ростком в смеси с протравителем урожайность получена 35.0 ц/га, на контроле (протравитель) – 28.8 ц/га (прибавка 6.2 ц/га, или 22%). Некорневая обработка Ростком подсолнечника в фазу образования четвертого листа повысила урожайность на 3.5 ц/га (17%), кроме того, диаметр корзинки, натуру семян, массу семян с одной корзинки и массу 1 тыс. семян. При двукратной некорневой обработке раствором Ростка сахарной свеклы урожайность получили 478.0 ц/га, на контроле – 396.0 ц/га (прибавка 21%). На других культурах при применении препарата Росток получены прибавки (%) урожайности: ячмень – 17–55, овес – 52, горох – 27, кукуруза (з.м.) – 40, клевер (семена) – 22, клевер (сено) – 32, донник (семена) – 50, донник (сено) – 87, рапс (семена) – 31, горчица (семена) – 47, сурепица (семена) – 48, картофель – 24–112, капуста – 27–40 и т.д. Повышалось и качество полученной продукции: содержание клейковины – в зерне яровой и твердой пшеницы на 12–40 относит.%; витамина «С» – в капусте на 11%, картофеле на 19; сухого вещества в картофеле на 11%; сахара в томатах на 16%, капусте на 34; протеина в зеленой массе овса на 17–18%, зерне овса на 21–25; белка в растениях гороха на 14–43%.

Препарат Росток – лауреат конкурсов «Сто лучших товаров России» (2008–2013 гг.), «Лучшие товары и услуги Урала – ГЕМ-МА» (2009, 2012 гг.) и «Лучшие услуги и товары Тюменской области» (2008–2013 гг.); получил на выставках 15 золотых медалей, в том числе три на выставке «Золотая осень» ВВЦ (г. Москва, 2005, 2008 и 2013 гг.).

Таким образом, Росток – универсальный препарат, который отличается стабильностью состава, высокая степень очистки от примесей, небольшой расход действующего вещества, легкое проникновение в растительную клетку, широкий спектр действия на все культуры и высокая биологическая активность. Он доказал высокую конкурентную способность на рынке регуляторов. Гуминовый препарат Росток позволяет повысить урожайность и качество продукции.

ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА НА СЕЯНЦЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД

И.В. Грехова, П.С. Немков

Государственный аграрный университет Северного Зауралья, Тюмень, Россия
E-mail: grehova-rostok@mail.ru

В ЗАО «Заводоуковскаягрострой» Тюменской области созданы огромные мощности двух лесозаводов по переработке ежегодно 98 тыс. м³ древесины. Для восстановления хвойных пород на базе предприятия создан лесной питомник, который предоставляет 1.2 млн. шт. посадочного материала на 250 га ежегодных посадок леса. В связи с таким большим количеством посадок возникла потребность в разработке и применении новых технологий обработки семян и посевов для повышения качества и эффективности посадочного материала. На кафедре общей химии университета разработан натуральный гуминовый препарат из низинного торфа под торговой маркой Росток. Препарат регулирует рост и развитие растений, а также адаптирует их к природным и техногенным воздействиям. Испытание препарата на различных сельскохозяйственных культурах показало высокую эффективность его как стимулятора и адаптогена при предпосевной, корневой и некорневой обработках, но на лесных культурах его влияние изучено не было.

Цель работы – изучение действия обработки семян гуминовым препаратом на рост сеянцев сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) и ели сибирской (*Picea obovata*).

Опыт по влиянию препарата Росток на рост сеянцев хвойных пород заложен в 2013 г. в лесопитомнике фирмы ЗАО «Загрос» Заводоуковского района Тюменской области. Почва в лесопитомнике дерново-подзолистая. В опыте изучали сроки обработки семян (до снегования, после снегования) и две концентрации (0.001 и 0.002%) раствора препарата. Семена замачивали в растворах (KMnO_4 , препарат Росток) на 12 ч и закладывали в снежный бурт для снегования на три месяца. После снегования перед посевом провели обработку семян в растворах препарата Росток в течение 3 ч. Схема опыта: 1. Контроль (KMnO_4 , до снегования, 12 ч), 2. Росток 0.001% (до снегования, 12 ч), 3. Росток 0.002% (до снегования, 12 ч), 4. KMnO_4 (9 ч)+Росток 0.001% (3 ч) (до снегования), 5. KMnO_4 (9 ч)+Росток 0.002% (3 ч) (до снегования), 6. KMnO_4 (до снегования, 12 ч)+Росток 0.001% (после снегования, 3 ч), 7. KMnO_4 (до снегования, 12 ч)+Росток 0.002% (после снегования, 3 ч). Семена просушивали, а затем опудривали фунгицидом и высевали 13 мая.

Всходы на всех вариантах с обработкой семян препаратом Росток появились на сутки раньше. Через 55 дней после посева (7 июля 2013 г.) в трехкратной повторности выкопали сеянцы и провели замеры: длину корня, высоту растения и массу сеянца.

У сеянцев сосны обыкновенной обработка семян гуминовым препаратом оказала существенное влияние на длину корня. На высоту растения и массу сеянца влияние не значительное, но отмечается тенденция к их увеличению по сравнению с обработкой семян марганцовкой. При замачивании семян в растворах препарата 0.001- и 0.002% -ной концентрации в течение 12 ч перед снегованием длина корня превышала контроль на 25.3 и 50.0% соответственно (см. таблицу). Повышение концентрации положительно сказалось на длине корня, но отрицательно на высоте растения и массе сеянца. Обработка семян препаратом (0.001%) в течение 3 ч перед закладкой на снегование не повлияла на длину корня, но повысила несущественно высоту растения и массу сеянца. Замачивание семян сосны в течение 3 ч перед снегованием в растворе препарата 0.002% -ной концентрации увеличило длину корня на 37.8%, высоту растения – на 11.6%, массу сеянца – на 42.8% по сравнению с контролем. При замачивании семян после снегования перед посевом в течение 3 ч существенных различий между концентрациями препарата нет, превышение контроля по длине корня на 50.0 и 51.4%, высоте растения – на 7.1 и 6.6%, массе сеянца – на 14.3%.

Гуминовый препарат оказал существенное влияние на длину корня и высоту растения ели сибирской. Обработка семян раство-

Влияние предпосевной обработки семян на сеянцы хвойных пород

Варианты	Длина корня, мм	Высота растения, мм	Масса сеянца, г
Сосна обыкновенная			
Контроль (KMnO ₄ до снегования)	49.4	43.8	0.07
Росток (0.001% до снегования)	61.9	46.2	0.08
Росток (0.002% до снегования)	74.1	41.8	0.05
KMnO ₄ +Росток (0.001% до снегования)	48.5	46.2	0.08
KMnO ₄ +Росток (0.002% до снегования)	68.1	48.9	0.10
KMnO ₄ (до снегования)+Росток (0.001% после снегования)	74.1	46.9	0.08
KMnO ₄ (до снегования)+Росток (0.002% после снегования)	74.8	46.7	0.08
HCP ₀₅	5.6	$F_{\text{фак}} < F_{\text{теор}}$	0.02
Ель сибирская			
Контроль (KMnO ₄ до снегования)	42.3	27.1	0.13
Росток (0.001% до снегования)	59.3	35.4	0.22
Росток (0.002% до снегования)	44.6	34.8	0.13
KMnO ₄ +Росток (0.001% до снегования)	48.2	40.6	0.13
KMnO ₄ +Росток (0.002% до снегования)	54.0	36.2	0.12
KMnO ₄ (до снегования)+Росток (0.001% после снегования)	52.4	32.0	0.14
KMnO ₄ (до снегования)+Росток (0.002% после снегования)	43.9	36.4	0.12
HCP ₀₅	4.9	2.9	0.03

ром препарата Росток 0.001%-ной концентрации в течение 12 ч перед снегованием увеличила длину корня на 40.2%, высоту растения – на 30.6%. При увеличении концентрации раствора препарата превышение контроля по длине корня незначительное, повышение высоты растения на 28.4%. Замачивание в течение 3 ч в растворах (0.001 и 0.002%) гуминового препарата после 9 ч обработки марганцовкой перед снегованием увеличило длину корня на 13.9 и 27.7%, высоту растения – на 49.8 и 33.6% соответственно. После снегования перед посевом при обработке семян гуминовым препаратом в течение 3 ч превышение контроля составило по длине корня – 23.9 и 3.8%, высоте растения – 18.1 и 34.3% соответственно концентрации. По массе сеянца существенно превышал контроль только вариант с обработкой семян 0.001%-ной концентрации в течение 12 ч перед снегованием – на 69.2%. Увеличение концентрации препарата снижало массу сеянца на всех вариантах применения.

Таким образом, при обработке семян сосны обыкновенной препаратом Росток в течение 12 ч перед закладкой на снегование следует применять раствор 0.001% -ной концентрации, в течение 3 ч (как до снегования, так и перед посевом) – 0.002% -ной концентрации. Обработку семян ели сибирской необходимо проводить препаратом Росток 0.001% -ной концентрации.

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Т.Я. Кашинская

Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь

E-mail: *Makarenko.IP@mail.ru*

Торф и сапрпель находят широкое применение в качестве сырья для получения препаратов, использование которых повышает урожайность и качество сельскохозяйственной продукции. Совершенствование технологий возделывания сельскохозяйственных культур невозможно без использования биологически значимых для растений микроэлементов. Кроме микроэлементов, одним из резервов повышения продуктивности сельскохозяйственных растений являются стимуляторы роста. В группе таких веществ предпочтение отдается биологически активным препаратам природного происхождения, в частности получаемым на основе гуминовых веществ. Разнообразно сырье для производства гуминовых препаратов: бурый уголь, торф, сапрпель. Поскольку в составе торфа, а особенно сапрпеля обнаруживаются практически все жизненно важные микроэлементы, то представляло теоретический и практический интерес исследование процесса растворения микроэлементов при получении гуминовых препаратов.

Способы выделения гуминовых кислот основаны на их способности образовывать водорастворимые соли с одновалентными катионами натрия, калия и аммония. Водные растворы гидроксидов этих элементов и аммония и служат средой для извлечения гуминовых веществ и продуктов их превращений из гумифицированного сырья. При получении гуминовых препаратов различного целевого назначения, как правило, производят то или иное модифицирование гуминового комплекса сырья для увеличения выхода и усиления полезных свойств препаратов. Разработана технология термобарохимического модифицирования аммиаком гуминовых веществ торфа, что существенно увеличивает выход гуминовых веществ, концентрацию получаемого продукта. К тому же гумино-

вый препарат приобретает ряд ценных свойств, позволяющих использовать его в различных направлениях и в частности в качестве биостимулятора. Эта эффективная в случае торфа технология получения гуминовых препаратов нами опробована при использовании в качестве сырья сапропеля и было показано, что из сапропелей всех классов методом термобарохимической обработки водным раствором аммиака можно получать гуминовые препараты.

В образцах торфа и сапропеля, как и в составе гуминовых препаратов, полученных на их основе, было определено содержание микроэлементов с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Optima 3000 DV. Как показывают данные, торф также имеет богатый микроэлементный состав. Причем в зависимости от пробы торфа содержание микроэлементов в ней может быть на уровне или даже выше, чем в пробах сапропеля. Обращает на себя внимание высокое содержание марганца в составе сапропелей, но, видимо, марганец в основном находится в минеральной форме, так как в гуминовый препарат переходит небольшая его доля (примерно шестая часть). Еще меньше марганца растворяется при обработке сапропеля гидроксидом натрия при комнатной температуре (содержание марганца в составе гуминовых кислот, выделенных по стандартной методике, в 4.5 раза меньше, чем в гуминовом препарате, полученном термобарохимической обработкой сапропеля водным раствором аммиака). Богат марганцем и тростниково-осоковый торф – содержание марганца в его составе только приблизительно в два раза ниже, чем в сапропелях. Но в отличие от последних, марганец при получении гуминового препарата термобарообработкой водным раствором аммиака в основном переходит в состав гуминового препарата, и последний, полученный из этого торфа, содержит на порядок больше марганца по сравнению с остальными торфяными гуминовыми препаратами и на 25–60% больше по сравнению с гуминовыми препаратами, полученными из сапропелей.

Проведенные испытания биологической активности гуминовых препаратов, оцененной как по энергии прорастания и всхожести семян ячменя и кукурузы, так и по приросту биомассы ржи и кукурузы, выращенной методом водных культур, показали отсутствие заметной связи между ростстимулирующей активностью торфяных и сапропелевых гуминовых препаратов и их микроэлементным составом.

Изучена возможность увеличения растворимости микроэлементов при получении гуминовых препаратов на основе сапропеля введением в экстракционный раствор различных комплексообразователей и азотсодержащих органических оснований (три-

**Содержание микроэлементов в образцах торфа (Т) и сапропеля (С)
и гуминовых препаратах (ГП), полученных на их основе**

Образцы	Микроэлементы, содержание, мг/кг с.в.										
	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Mo	Se	
Пушицево-сфагновый, R 20%	Т	2.7	14.2	0.48	1.8	3.7	15.5	1.6	0.26	0.46	0.64
	ГП	3.5	18.9	0.89	2.8	9.0	35.2	4.7	0.37	1.0	0.91
Пушицевый, R 50–55%	Т	2.2	6.8	0.37	2.8	3.1	1128	0.33	0.08	0.43	0.44
	ГП	3.9	4.0	0.32	6.4	2.4	719	0.28	0.06	0.38	0.60
Сосново-пушицевый, R 50%	Т	2.1	8.7	0.35	2.2	3.0	7.9	0.30	0.10	0.15	0.87
	ГП	2.2	5.3	0.47	3.1	3.3	11.7	0.42	0.08	0.15	1.22
Тростниково-осоковый, R 40%	Т	6.7	269	2.0	7.2	20.1	15.1	5.6	0.23	0.55	1.53
	ГП	5.6	128	1.7	7.9	5.5	12.4	4.0	0.07	0.73	2.61
Осоковый, R 20%	Т	4.9	26.3	3.6	7.9	10.1	14.8	4.7	0.16	0.40	1.10
	ГП	4.3	19.2	3.6	7.2	3.3	15.1	4.5	0.65	0.57	0.87
Кремнеземистый сапропель	С	14.6	488	18.2	28.2	6.8	115	12.9	0.24	0.96	1.6
	ГП	13.7	78.2	16.5	44.5	28.4	57.8	14.6	0.49	5.2	3.6
	ГК	1.5	17.6	3.4	8.0	6.9	154	6.8	0.12	0.63	0.43
Органический сапропель	С	8.1	564	6.2	8.6	6.2	120	25.8	0.57	0.48	0.43
	ГП	3.2	99.8	4.5	39.4	6.8	149	13.9	0.11	1.5	2.0

лона Б, лимонной кислоты, моноэтаноламина, гликоколя). Показано, что в наибольшей степени содержание биологически значимых микроэлементов в составе гуминовых препаратов увеличивает введение в реакционную смесь трилона Б (количество Mn увеличивается в четыре-пять раз), применение гликоколя обеспечивает практически полный переход меди из сапропеля в состав гуминового препарата. Эффективным приемом обогащения гуминовых препаратов микроэлементами является предварительная обработка сапропеля пероксидом водорода с дальнейшим выделением гуминового препарата аммиачным раствором с добавкой трилона Б. Проведенные испытания полученных из сапропеля гуминовых препаратов показали, что обогащение последних микроэлементами не приводит к заметному увеличению их биологической активности, оцененной по приросту биомассы кукурузы, выращенной методом водных культур, что, по-видимому, связано с тем, что и стандартная технология термобарохимической обработки сапропеля водным раствором аммиака при выделении гуминовых препаратов обеспечивает насыщение препаратов достаточным количеством биологически значимых микроэлементов.

ЛИТЕРАТУРА

Гаврильчик А.П., Кашинская Т.Я. Трансформация свойств торфа при антропогенном воздействии. Минск, 2013. 305 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕРАСТВОРИМЫХ И РАСТВОРИМЫХ МЕДЬ-ЦИНК-ГУМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.И. Коврик, Н.Н. Бамбалов, Г.А. Соколов

Институт природопользования, Минск, Республика Беларусь

E-mail: skovrik09@mail.ru

Специфическая структура и физико-химические свойства гуминовых веществ (ГВ) позволяют использовать их как в качестве сорбционно-обменных материалов в процессах очистки сточных вод (Тимофеева, 1990), так и при получении биологически активных удобрений, содержащих микроэлементы (Горовая, 1995).

Цель представленной работы – изучение условий получения растворимых и нерастворимых медь-цинк-гуминовых соединений (CuZnГС) в зависимости от соотношения (ΣMe):ГВ и возможности образовывать комплексные соединения с трилоном Б и аммиаком.

Методика проведения эксперимента заключалась во введении щелочных растворов ГВ торфа в медь-цинк-бикатионные растворы различных концентраций и объемов в статических условиях. Щелочные растворы ГВ (рН 12.0–12.7) получали экстракцией осоково-тростникового торфа (А 11.6%, в 20–30% и R 30–35%) раствором 2%-ного гидроксида натрия с модулем 1:10 при нагревании в течение 1 ч на водяной бане при постоянном перемешивании. После охлаждения смесь центрифугировали, фугат фильтровали через бумажный фильтр, затем в фильтрате (рН 11.5–12.7) по методу Тюрина (Аринушкина, 1962) определяли концентрацию ГВ, она составляла 40–45 г/л.

При взаимодействии щелочных растворов ГВ с поливалентными катионами в зависимости от соотношения (ΣMe):ГВ могут образовываться как нерастворимые, так и растворимые МГС (Коврик, 2005). Образование нерастворимых МГС связано с тем, что при взаимодействии с поливалентными катионами часть полярных групп ГВ связывается, отталкивание между отрицательно заряженными функциональными группами ГВ ослабляется, вновь образованная молекула свертывается и выпадает в осадок (Ладонин, 1997). Как следует из данных таблицы, при соотношениях (ΣMe):ГВ > 0.5 определенная часть катионов меди и цинка связывается в нерастворимые CuZnГС.

Полученные выше данные представляют интерес при использовании щелочных растворов ГВ торфа для очистки сточных вод от катионов меди и цинка. Во-первых, при такой очистке достигается высокий процент связывания катионов меди и цинка в нерастворимые CuZnГС (85-92%). Во-вторых, существуют условия селективного выделения определенного металла в МГС, так при об-

работке в соотношениях $(\Sigma\text{Me}):ГВ= 10:1$ и $2.5:1$ медь-цинк-биканионных растворов происходит связывание только катионов меди. В-третьих, образуются осадки с высоким содержанием CuZnГС , из которых в дальнейшем можно рекуперировать металлы (Тимофеева, 1990).

В сельском хозяйстве для обработки семян и опрыскивания растений применяют удобрения, которые содержат МГС в растворимой форме, причем соотношение $(\Sigma\text{Me}):ГВ$ больше 5. Для предотвращения образования осадков в таких условиях необходимо, чтобы еще до взаимодействия щелочных растворов ГВ с катионами последние находились в форме комплексных соединений. При этом надо использовать такие лиганды, у которых константы устойчивости растворимых комплексных соединений с катионами выше констант устойчивости нерастворимых МГС.

Для предотвращения выпадения осадка исследовали возможность фиксации катионов меди и цинка в растворе за счет образования растворимых комплексных соединений с аммиаком и трилоном Б.

Растворимые концентрированные растворы CuZnГС получали следующим образом: сначала сульфаты меди и цинка растворяли в рассчитанных количествах аммиака. Для полного растворения солей раствор подогрели на водяной бане до температуры $40-50\text{ }^\circ\text{C}$. Затем добавляли необходимое количество трилона Б. После охлаждения до $10-20\text{ }^\circ\text{C}$ вводили такое рассчитанное количество щелочного раствора ГВ, чтобы соотношение Cu:Zn:ГВ составляло $25:25:5\text{ г/дм}^3$.

Приготовленные концентрированные растворы оставляли на 24 ч при температуре $15-22\text{ }^\circ\text{C}$, затем разбавляли в 100 раз. Таким образом, в разбавленных растворах концентрация каждого катиона составляла 0.25 г/дм^3 , а ГВ – 0.05 г/дм^3 . Далее в течение дня наблюдали за состоянием разбавленных растворов, о котором судили по изменению значения коэффициента пропускания: чем выше значение коэффициента, тем более устойчив раствор.

Показано, что для получения устойчивых концентрированных растворов CuZnГС , содержащих в растворимой форме по 25 г/дм^3 катионов меди и цинка и 5 г/дм^3 ГВ, необходимо использовать $350-400\text{ г/дм}^3$ трилона Б и $68.0-90.6\text{ г/дм}^3$ аммиака. Принципи-

Степень связывания (F) катионов меди и цинка щелочным раствором, содержащим 0.05 г/дм^3 ГВ торфа, %

Соотношение $(\Sigma\text{Me}):ГВ$	F_{Cu}	F_{Zn}
10:1	24	0
2.5:1	47	0
2:1	52	10
1:1	72	12
1:1.5	85	22
1:2	92	28
1:2.5	*	*

Примечание. Концентрация катионов меди, цинка равна 0.25 г/дм^3 ; * – осадок не образуется.

ально важно, чтобы до введения щелочных растворов ГВ в растворе находились комплексные соединения катионов меди и цинка с аммиаком и трилоном Б.

Микроэлементные гуминовые удобрения, содержащие медь и цинк, прошли двухгодичные испытания в НИРУП «Институт почвоведения и агрохимии НАН Беларуси». Сроки их хранения в темном помещении при комнатной температуре превысили три года.

При очистке медь-цинк-бикатионных растворов, когда должны быть получены нерастворимые CuZnГС , щелочные растворы ГВ нужно вводить при соотношении $(\Sigma\text{Me}):ГВ$ большем 0.5. Следует учитывать, что при соотношении $(\Sigma\text{Me}):ГВ=10:1$ и $5:2$ происходит селективное связывание катионов меди. Для получения при указанных соотношениях $(\Sigma\text{Me}):ГВ$ растворимых CuZnГС необходимо, чтобы до введения щелочных растворов ГВ катионы меди и цинка были связаны в комплексные соединения с трилоном Б и аммиаком. Так, для получения концентрированных CuZnГС с концентрациями компонентов $\text{Cu:Zn:ГВ} = 25:25:5$ г/дм³ следует использовать 350 г/дм³ трилона Б и 84 г/дм³ аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М., 1962.

Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Киев, 1995.

Коврик С.И. Формирование металл-гуминовых комплексов в процессе очистки сточных вод препаратами на основе торфа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 2005.

Ладонин Д.В., Марголина С.Е. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Почвоведение. 1997. № 7. С. 806–811.

Тимофеева С.С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации металлов сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 3. С. 237–245.

ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА «ЭКСТРА» НА СОСТОЯНИЕ МЕДИ В ИСКУССТВЕННОМ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОМ СУБСТРАТЕ

**К.А. Колчанова, А.А. Степанов, Н.Ю. Барсова, М.М. Карпунин,
В.А. Киселева, Г.В. Мотузова**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: kolchanovakseniia@yandex.ru

В условиях возрастающего загрязнения биосферы тяжелыми металлами повышается внимание к анализу соединений тяжелых металлов в загрязненных почвах с целью выявления механизмов

удерживания их почвенными компонентами и поиска путей детоксикации загрязненных почв. Одним из современных способов улучшения состояния загрязненных металлами почв является обработка их препаратами гуматов. Однако до сих пор имеется недостаточно данных о характере действия гуматов на состояние металлов в загрязненных почвах. Это определило задачи настоящего исследования: 1) оценить поглощение и миграцию меди в искусственно загрязненном металлом органоминеральном субстрате на основе анализа лизиметрических вод и соединений меди в составе субстрата; 2) оценить влияние гуминового препарата «Экстра» на миграцию и поглощение меди загрязненным медью субстратом.

Искусственный органоминеральный субстрат был приготовлен из смеси суглинка, песка, вермикомпоста, взятых в соотношении 1:1:1 по объему. Искусственный субстрат был помещен в открытые 10-литровые сосуды и представлял верхний 10-сантиметровый слой. Под ним был помещен 10-сантиметровый слой суглинка. Ниже лежал слой гравия, под которым был размещен лизиметр (приемник, трубка, водосборник). Варианты опыта: 1) субстрат без добавок Си и гуминового препарата (контроль); 2) контроль + Си; 3) контроль + Си + одна доза гуминового препарата (ГП); 4) контроль + Си + две дозы ГП. **Каждый вариант выполнен в двух повторностях.** Медь была внесена при закладке опыта в форме ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в сухом растертом состоянии в верхний 10-сантиметровый слой из расчета 2000 мг Си/кг. **Гуминовый препарат** (гумат калия «Экстра») был внесен в жидком виде путем опрыскивания субстрата с поверхности из расчета 1 л/м² субстрата (одна доза) и 2 л/м² субстрата (две дозы). Сосуды были выдержаны под открытым небом с июля по октябрь 2013 г. при естественном увлажнении атмосферными осадками. В октябре 2013 г. опыт был разобран. При послойной разборке каждый сосуд был разделен пополам. Это обеспечило четырехкратную повторность каждого варианта опыта. В каждой пробе определены следующие показатели: 1) pH водной суспензии; 2) содержание меди в вытяжке 1 моль/дм³ HNO₃; 3) содержание меди в вытяжке ацетатно-аммонийного буферного раствора (ААБ) с pH 4.8 (аналитическая повторность двукратная); 4) содержание меди в вытяжке в лизиметрических водах. Отдельно были поставлены опыты по оценке поглощательной способности исследуемого субстрата по отношению к ионам меди. Пробы анализируемого субстрата приводили в равновесие с растворами сульфата меди с концентрациями 50, 10, 150, 200, 250, 280, 350, 380, 400, 480, 520 мкг/см³. После суточного стояния определяли концентрацию меди в равновесных растворах. Количество поглощенной меди находили по разности кон-

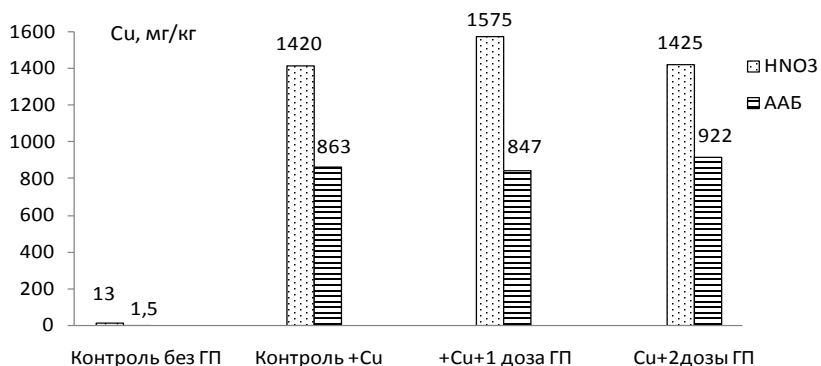
центраций Cu в исходных и равновесных растворах. По результатам строили изотермы сорбции ионов меди и находили параметры уравнения Ленгмюра.

Установлено, что внесение меди в искусственный органоминеральный субстрат вызвало снижение величины pH в водной суспензии. Наибольший эффект отмечен для верхнего горизонта (от 8.57 до 8.11). Подкисление пробы в суспензии происходит в результате гидролиза сульфата меди в почвенном растворе. Несмотря на то, что гумат калия имеет щелочную реакцию, внесение его в органоминеральный субстрат, загрязненный медью, вызывает некоторое снижение величины pH до 8.06 (при одной дозе ГП), до 7.93 при двух дозах ГП, что объясняется выделением протона при комплексообразовании металла с различными функциональными группами гумусовых веществ (Senesi, 2005).

Основная часть внесенной меди оказывается в загрязненной почве в непрочно связанном состоянии. От 73 до 96% внесенной меди обнаруживается в вытяжке 1 моль/дм³ HNO_3 в верхнем слое, и около 9% – в нижнем. На рисунке приведено количество меди, экстрагируемой азотной кислотой и ацетатно-аммонийным буферным раствором из органоминерального субстрата модельного полевого опыта (средние значения). Содержание соединений меди, извлекаемых вытяжкой ААБ в незагрязненном медью органоминеральном субстрате, составляет 12% от содержания ее в азотнокислой вытяжке. Доля этих соединений в загрязненных металлом образцах возрастает в пять-шесть раз. Не выявлено статистически значимого влияния на содержание меди в вытяжках из органоминерального субстрата при внесении гуминового препарата (как в одной, так и в двух дозах).

Содержание меди в лизиметрических водах свидетельствует о ее миграционной способности. Диапазон концентраций меди в лизиметрических водах опыта составляет 0.1–0.26 мг/дм³. Это выше концентраций, которые зарегистрированы в лизиметрических водах в зоне распространения подзолистых, дерново-подзолистых почв для фоновых территорий 0.005–0.05 мг/дм³ (Шварцев, 1998; Плеханова, 2003; Мотузова, 2009), но не достигает ПДК для вод по Cu (1 мг/дм³).

Анализ лизиметрических вод свидетельствует о том, что за 3.5 месяца опыта в лизиметрические воды поступили ничтожные количества меди (они составляют сотые доли процента меди от ее внесенного количества). Это позволяет сделать вывод о высокой сорбционной способности используемого субстрата к меди. При внесении гуминового препарата в загрязненный медью субстрат



Содержание меди в составе ее соединений, экстрагируемых вытяжкой 1 моль/дм³ HNO₃ и ацетатно-аммонийным буфером из органоминерального субстрата.

наблюдается тенденция к снижению количества меди, попавшей в лизиметрические воды из загрязненного субстрата (на 20% при одной дозе ГП и на 30% – при двух).

Влияния ГП на поглощение меди органоминеральным субстратом не выявлено и в статических условиях лабораторного опыта. Максимальная сорбционная способность в отношении меди, искусственного органоминерального субстрата составляла 500–600 мг/кг (с внесением ГП и без), что в 2–2.3 раза меньше, чем содержания меди в азотнокислой вытяжке из образцов верхнего слоя в модельном полевом опыте и даже меньше содержания меди переходящего в ацетат-аммонийную вытяжку (см. рисунок).

Область значений pH около 8.0 благоприятна для осаждения трудно растворимых соединений меди. Во время модельного полевого опыта происходит растворение сульфата меди и далее частичное поглощение твердыми компонентами органоминерального субстрата, частичное переосаждение в трудно растворимые соединения (гидроксид меди) и лишь около 10% перемещается в нижележащий слой.

Таким образом, слабощелочная среда является определяющим фактором при поглощении меди загрязненным металлом искусственным субстратом и обеспечивает низкую миграционную способность в субстрате металла.

ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА УРОЖАЙ И КАЧЕСТВО ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ

Н.Е. Кравцова, Д.В. Божков

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kravcova_n@mail.ru

В последние годы на сельскохозяйственном рынке широко представлены гуминовые препараты и гуматизированные минеральные удобрения. Производители гуминовых удобрений рекомендуют использовать гуматы в целях повышения плодородия почв, урожайности сельскохозяйственных культур, защиты от болезней. Ряд исследователей отмечают (Сысоева и др., 2010; Безуглова, 2011), что положительный эффект от действия гуминовых веществ возрастает в экстремальных условиях (высокие и низкие температуры, недостаток или избыток влаги, высокие концентрации минеральных компонентов, ядохимикатов). В работе представлены результаты исследования влияния гуминовых препаратов на урожай и качество озимой пшеницы в условиях Ростовской области.

В полевом опыте изучалось действие лигногумата, биогумуса и гумата калия на минеральное питание озимой пшеницы. Учетная площадь делянки – 50 м². Повторность опыта четырехкратная. Предшественник – чистый пар. Основная обработка почвы складывалась из следующих приемов: вспашка на глубину 25–27 см плугом ПН-4-35; по мере прорастания сорняков проводили культивации КПС-4 в агрегате с гусеничным трактором марки ДТ-75; посев и прикатывание провели зерновой сеелкой СЗ-3,6 и катком ЗКК-3,6, смонтированными на тракторе марки МТЗ-82. Исследуемые удобрения вносили согласно следующей схеме: контроль, лигногумат «БМ», гумат калия «Флексом», биогумус «Донской». Внесение биологически активных веществ производили дважды опрыскиванием: осенью по всходам и весной в фазу кущения озимой пшеницы. Доза гуминовых удобрений соответствовала рекомендациям производителя. Почва участка – чернозем обыкновенный карбонатный.

В опыте выращивалась озимая пшеница сорта Зерноградка-11. Опыт был заложен на поле учебно-опытного хозяйства «Недвиговка» Южного федерального университета согласно методике полевого опыта Доспехова. Качество зерна озимой пшеницы определялось на приборе Инфралюм ФТ-10. Метод основан на измерении в ближней инфракрасной области спектра пропускания образца пшеницы и автоматическом вычислении значений показателей с

Таблица 1

**Агрохимическая характеристика чернозема обыкновенного
мощного карбонатного тяжелосуглинистого на лессовидных суглинках**

Горизонт, см	Гумус, %	N-NH ₄ , мг/кг	N-NO ₃ , мг/кг	P ₂ O ₅ , мг/ кг	K ₂ O, мг/кг	pH	CaCO ₃ , %
0–20	2.9	18.04	15.10	11.7	387.0	7.48	1.77

помощью предварительно рассчитанных градуировочных моделей. Качество клейковины определялось на приборе ИДК-1. Результаты измерения упругости выражают в условных единицах прибора и в зависимости от этого клейковину относят к группам по качеству. Определение содержания клетчатки в зерне озимой пшеницы проводилось по ГОСТу 13496.2-91. Для статистической обработки полученных данных проведены дисперсионный и корреляционный анализы при помощи программ EXCEL и STATISTIKA.

Озимая пшеница является высокоурожайной культурой. Ее потенциальная урожайность при благоприятных условиях может достигать 100 ц/га. Однако потенциальная продуктивность озимой пшеницы реализуется не полностью (Пруцков, 1976). Урожай культуры на контроле составил 32 ц/га. В вариантах с гуминовыми удобрениями отмечено достоверное увеличение урожайности озимой пшеницы. Наибольшая прибавка получена в варианте с лигногуматом – 40.0 ц/га зерна, что на 25% больше, чем на контроле. Вероятно, это связано с тем, что удобрения способствовали улучшению условий питания растений озимой пшеницы. При внесении в почву гуминовые вещества регулируют процессы роста растений, улучшают физико-химические свойства почвы, активизируют микрофлору, влияют на транспорт питательных веществ, повышают коэффициент использования минеральных удобрений (Гуминовые удобрения, 2009). Регрессионный анализ позволил выявить зависимость урожая зерна от содержания минерального азота в почве в фазу полной спелости. Максимальный выход соломы был на контроле. В вариантах с гуминовыми препаратами урожай побочной продукции существенно понизился по сравнению с контролем (табл. 2).

Следует отметить тот факт, что с применением удобрений уменьшилось соотношение солома/зерно практически в два раза. Это позволило на удобренных вариантах сформировать больший урожай основной продукции. Между урожаем зерна и урожаем побочной продукции установлена обратная корреляционная зависимость ($r = -0.54$).

Озимая пшеница, полученная в опыте, обладала относительно хорошими хлебопекарными свойствами. По массе сырой клей-

Таблица 2

Влияние удобрений на урожайность озимой пшеницы

Вариант опыта	Урожай зерна, ц/га	Разница с контролем, г	Урожай соломы, ц/га	Разница с контролем, г
Контроль	32.0	–	81.8	–
Гумат калия	38.8	6.8	41.8	–40.0
Лигногумат	40.0	8.0	49.8	–32.0
Биогумус	39.2	7.2	51.6	–30.2
НСР _{0,5}	2.02		10.05	

Таблица 3

Влияние удобрений на качество зерна озимой пшеницы сорта Зерноградка-11

Вариант опыта	Протеин, %	Клейковина, %	ИДК	Влажность, %	Масса 1 тыс. зерен
Контроль	12.25	23.32	73.68	14.24	36.58
Гумат калия	12.54	24.22	77.08	11.09	38.44
Лигногумат	13.16	25.54	79.27	11.10	37.82
Биогумус	13.20	26.05	80.17	11.16	39.53
НСР _{0,5}	0.56	1.89	2.44	4.07	2.35

ковины, согласно полученным данным, она относится к третьему классу (табл. 3).

Таким образом, отмечено положительное действие гуминовых препаратов на урожай озимой пшеницы при внесении их в почву. При относительно небольших затратах они позволяют получать весомую прибавку урожая и существенно улучшить качество продукции.

ЛИТЕРАТУРА

Безуглова О.С., Полиенко Е.А. Применение гуминовых препаратов под картофель и озимую пшеницу // Проблемы агрохимии и экологии, 2011. № 4. С. 29–32.

Гуминовые удобрения в производстве экологически чистой сельскохозяйственной продукции // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. 2009. № 1. С. 60.

Пруцков Ф.М. Озимая пшеница. М.: Колос, 1976. 344 с.

Сысоева Л.Н., Бурмистрова Т.И., Трунова Н.М. и др. Перспективы использования гуминовых препаратов из торфа в качестве индукторов устойчивости яровой пшеницы к грибным заболеваниям // Достижения науки и техники АПК. 2010. № 12. С. 43–45.

ВЛИЯНИЕ НИТРОАММОФОСКИ МАРКИ 16-16-16 И НИТРОАММОФОСКИ С ГУМАТАМИ МАРКИ 16-16-16 НА ПРОДУКТИВНОСТЬ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ

И.П. Можарова, А.С. Лазарева, А.А. Коршунов, Т.Ю. Грабовская
Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии
им. Д.Н. Прянишникова, Москва, Россия
E-mail: any_lazareva22@mail.ru

Увеличение продуктивности сельскохозяйственных культур – основная задача сельского хозяйства. Большую роль в ее решении играют условия минерального питания растений, поэтому применение различных форм минеральных удобрений является неотъемлемой частью возделывания важнейших сельскохозяйственных культур, таких, например, как озимая пшеница. Наряду с традиционными формами минеральных удобрений в последние годы получили распространение гуматизированные удобрения. Их применение позволяет повысить эффективность усвоения растениями минеральных компонентов и увеличить урожайность при тех же нормах внесения.

Целью наших исследований являлось установление биологической эффективности нитроаммофоски марки 16-16-16 и нитроаммофоски с гуматами марки 16-16-16, производства ОАО «Минудобрения» (г. Россось) на культуре озимой пшеницы сорта Айвина в условиях Краснодарского края (Фирма ООО «Аспект», г. Славянск-на-Кубани).

Опыт был заложен на выщелоченном черноземе по следующей схеме: контроль – $N_0P_0K_0$; нитроаммофоска с гуматами марки 16-16-16 – $N_{30}P_{30}K_{30}$ (190 кг/га ф.в.); нитроаммофоска (16-16-16) – $N_{30}P_{30}K_{30}$ (190 кг/га ф.в.); нитроаммофоска с гуматами марки 16-16-16 – $N_{60}P_{60}K_{60}$ (375 кг/га ф.в.); нитроаммофоска (16-16-16) – $N_{60}P_{60}K_{60}$ (375 кг/га ф.в.).

Анализ полученных результатов показал, что интенсивность воздействия исследуемого агрохимиката на процесс роста зависит как от его дозы и модификации (без добавки, с гуматом). Гумат, входящий в состав комплексного удобрения, проявляет синергетическое действие при совместном применении с удобрением и в малых дозах улучшает питание, ускоряет рост и развитие растений.

Применение под озимую пшеницу нитроаммофоски в различных дозах ($N_{30}P_{30}K_{30}$ и $N_{60}P_{60}K_{60}$) и модификациях (без добавок и с гуматом) положительно сказалось на формировании элементов структуры урожая озимой пшеницы (табл. 1).

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что значения всех рассматриваемых показателей в опытных вариантах существенно

Таблица 1
Влияние нитроаммофоски на формирование элементов структуры урожая озимой пшеницы

Вариант	Кустистость, шт. стеблей		Длина колоса, см	Озерненность, шт.	Масса, г/растение		Уборочный индекс
	Общая	Продуктивная			Зерна	Соломы	
Контроль $N_{60}P_{60}K_{60}$	1.3	1.0	7.5	28.9	1.16	1.41	0.82
Нитроаммофоска с гуматами марки 16-16-16 $N_{30}P_{30}K_{30}$	1.8	1.6	8.6	41.0	1.68	1.91	0.88
Нитроаммофоска (16-16-16) – $N_{30}P_{30}K_{30}$	1.6	1.4	8.4	39.1	1.59	1.85	0.86
Нитроаммофоска с гуматами марки 16-16-16 $N_{60}P_{60}K_{60}$	1.9	1.7	8.9	44.0	1.86	2.04	0.91
Нитроаммофоска (16-16-16) – $N_{60}P_{60}K_{60}$	1.7	1.5	8.6	42.1	1.79	2.01	0.89
НСР ₀₅	0.1	0.1	0.3	1.3	0.06	0.06	–

превосходят таковые контрольного варианта. В вариантах с нитроаммофоской марки 16-16-16 продуктивная кустистость увеличилась на 0.4–0.5 шт. стеблей; озерненность – на 10.2–13.2 шт.; масса зерна с растения на 0.43–0.63 г/растения по сравнению с контролем. Следует при этом отметить, что на фоне одной дозы удобрений более высокие значения структурных элементов урожая отмечены в вариантах с внесением нитроаммофоски с гуматами марки 16-16-16. Максимальные значения получены при внесении удобрения в дозе $N_{60}P_{60}K_{60}$: продуктивная кустистость больше на 0.7 шт. стеблей; озерненность – на 15.1 шт.; масса зерна с растения на 0.7 г/растения по сравнению с контролем.

Регулируя питание, можно в значительной степени корректировать урожайность озимой пшеницы. Так, улучшение условий минерального питания растений способствовало получению более высокого урожая. Прибавка урожая в вариантах с нитроаммофоской марки 16-16-16 в дозе $N_{30}P_{30}K_{30}$ и в дозе $N_{60}P_{60}K_{60}$ составила 13.5 и 17.0%. При внесении нитроаммофоски с гуматами марки 16-16-16 прибавка урожая возросла до 16.0 и 20.0% соответственно (табл. 2).

Условия минерального питания растений повлияли и на качество зерна озимой пшеницы. Натура и масса 1000 зерен при внесении нитроаммофоски с гу-

матами марки 16-16-16 имели тенденцию к увеличению, особенно при внесении повышенных доз ($N_{60}P_{60}K_{60}$) (натура – 746.6 г/дм³, масса 1000 зерен – 40.1 г, в контроле – 715.5 г/дм³ и 35.6 г соответственно). Следует также отметить, что зерно в опытных вариантах отличалось высокой стекловидной консистенцией (84–88%, в контроле – 77%) и повышенным содержанием клейковины (23.2–24.8%, в контроле – 21.8%) хорошего качества (ИДК – 88–80, в контроле – 102). Наиболее качественное зерно формировалось в варианте с внесением нитроаммофоски с гуматами марки 16-16-16 в дозе – $N_{60}P_{60}K_{60}$.

Таким образом, применение гуматизированной нитроаммофоски в дозе $N_{60}P_{60}K_{60}$ оказало наиболее положительное влияние на урожайность и качество полученного зерна озимой пшеницы, по сравнению с обычной формой нитроаммофоски.

Таблица 2

Влияние удобрений на урожайность и качество зерна озимой пшеницы

Вариант	Натура, г/л	Масса 1000 зерен, г	Стекловидность, %	Клейковина		Урожайность, ц/га	Прибавка к контролю	
				Содержание, %	ИДК		ц/га	%
Контроль $N_{0}P_{0}K_{0}$	715.5	35.6	77	21.8	102	31.2	–	–
Нитроаммофоска с гуматами марки 16-16-16 $N_{30}P_{30}K_{30}$	740.0	39.8	86	24.2	84	36.2	5.0	16.0
Нитроаммофоска (16-16-16) – $N_{30}P_{30}K_{30}$	732.8	38.6	84	23.2	88	35.4	4.2	13.5
Нитроаммофоска с гуматами марки 16-16-16 $N_{60}P_{60}K_{60}$	746.6	40.1	88	24.8	80	37.4	6.2	19.9
Нитроаммофоска (16-16-16) – $N_{60}P_{60}K_{60}$	740.3	39.2	85	23.4	85	36.5	5.3	17.0
НСР ₀₅	25.5	1.3				1.3		

ПРИМЕНЕНИЕ ГУМИНОВОГО УДОБРЕНИЯ BIO-DON ПОД ОЗИМУЮ ПШЕНИЦУ НА ЧЕРНОЗЕМЕ ОБЫКНОВЕННОМ

Е.А. Полиенко¹, О.С. Безуглова², А.В. Горовцов²

¹ Донской научно-исследовательский институт сельского хозяйства
Россельхозакадемии, пос. Рассвет, Россия

² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: samonichewa@gmail.com

Гуминовое удобрения BIO-Don производит ООО НПП «Биотехнология». Принцип получения заключается в обработке верми-компоста раствором щелочи с последующей экстракцией гуминовых кислот. В результате этого процесса производитель получает раствор, состав которого представлен в табл. 1.

В удобрении также определена численность следующих групп микроорганизмов: бактерии, использующие органические формы азота на среде МПА, бактерии, использующие минеральные формы азота на крахмало-аммиачном агаре, олигонитрофильные и азотфиксирующие бактерии на среде Эшби, бактерии группы кишечной палочки на среде Эндо. Результаты представлены в табл. 2.

На среде Эндо рост колоний не обнаружен, бактерий группы кишечной палочки выявлено не было, следовательно, с микробиологической точки зрения биопрепарат не представляет опасности. Содержание наиболее ценных с агрономической точки зрения культур довольно низкое (10^4 , при обычном для биопрепаратов титре до 10^9) и при разбавлении биопрепарата они, вероятно, не оказывают заметного влияния на состояние растений, но при использовании удобрения в качестве активизатора процессов разложения пожнивных остатков их присутствие может оказаться весьма полезным.

Таблица 1

Качественный состав гуминового удобрения BIO-Don

N-NO ₃	N-NH ₄	P ₂ O ₅	K ₂ O	pH	C _{орг.} , %	C _{гк.}	C _{фк.}
мг/дм ³						г/дм ³	

Таблица 2

Результаты микробиологического анализа гуминового удобрения Bio-Don

Группа микроорганизмов	Численность, КОЕ/см ³ биопрепарата
Бактерии на МПА	$2.75 \cdot 10^4 \pm 0.17 \cdot 10^4$
Бактерии на КАА	$3.30 \cdot 10^3 \pm 0.71 \cdot 10^3$
Олигонитрофилы	$1.93 \cdot 10^3 \pm 0.56 \cdot 10^3$
Азотфиксаторы	Не обнаружено

На территории ОПХ Недвиговка был заложен полевой эксперимент. Учетная площадь делянки – 50 м². Полевая повторность – пятикратная. Доза внесения гуминового удобрения составляла 4 дм³/га. Внесение биологически активных веществ производили двукратно: осенью по всходам и весной в фазу кущения. Сорт – Черноградская-11. Влияние гуминового препарата оценивалось по динамике элементов питания в почве и по прибавке к урожайности.

Данные по обеспеченности почвы подвижными формами фосфора свидетельствуют об увеличении его доступности растениям в результате применения гуминовых удобрений (табл. 3). Уже в фазу кущения обеспеченность почвы подвижными формами фосфора на варианте с гуминовым удобрением соответствует категории «высокая» – 5.53 мг/100 г почвы. На контрольном варианте обеспеченность фосфором оценивается как «средняя», причем разница в уровне обеспеченности статистически достоверна. В фазу выхода в трубку обеспеченность подвижными формами фосфора на контрольном варианте переходит в категорию «повышенная» – 4.25 мг/100 г почвы, в то время как на варианте с применением гуминового удобрения остается высокой.

В фазу созревания зерна все варианты характеризуются высокой обеспеченностью подвижными формами фосфора. Однако разница между вариантами статистически недостоверна, следовательно, лежит в пределах ошибки опыта.

Рассматривая динамику подвижного фосфора на контрольном варианте, можно заметить, что к лету его содержание постепенно увеличивается, т.е. улучшение водного и температурного режима без внесения удобрений способствует извлечению труднодоступного фосфора. Тем не менее, применение гуминовых удобрений активизирует процесс мобилизации фосфора.

Изучить динамику подвижных форм азота в эксперименте не удалось. Был проведен анализ образцов только в фазу кущения. Как показывают результаты, обеспеченность подвижными форма-

Таблица 3

Динамика элементов питания при внесении гуминовых удобрений под озимую пшеницу, $t_{st} = 2.56$ n = 5, p = 0.95

Вариант	Элементы питания мг/100 г почвы											
	Фаза кущения							Фаза выхода в трубку		Фаза созревания зерна		
	P ₂ O ₅	t _d	N-NH ₄	t _d	N-NO ₃	t _d	УН	P ₂ O ₅	t _d	P ₂ O ₅	t _d	
Контроль	2.67	–	10.08	–	3.1	–	13.18	4.25	–	4.70	–	
BIO-Dop	5.53	25.39	10.39	3.47	6.35	18.63	16.74	4.70	3.08	4.55	0.84	

Таблица 4

Влияние удобрений на урожайность озимой пшеницы

Вариант	Зерно			Солома, ц/га	
	ц/га	Прибавка		Масса	Разница с контролем
		ц/га	%		
Контроль	32.00	–	–	81.80	–
Биогумус	39.20	7.2	22.5	56.20	–25.6
НСР ₀₅	–	2.02	–	–	–

ми азота в фазу кущения на всех вариантах соответствует категории «очень высокая» (табл. 3). Варианты с применением гуминового удобрения характеризуются более высокими значениями этого показателя по сравнению с контролем.

Учет урожайности приведен в табл. 4. Результаты свидетельствуют, что на варианте с гуминовым удобрением получена достоверная прибавка урожайности озимой пшеницы: величина прибавки больше НСР₀₅ (Доспехов, 1985). Она составляет – 7.2 ц/га зерна, что соответствует прибавке к урожайности в 22.5%.

Таким образом, внесение гуминового удобрения способствует получению более высоких урожаев зерна по сравнению с контрольным вариантом, что связано с содержанием в нем физиологически активных веществ – гуминовых кислот, а также агрономически ценных культур бактерии рода *Bacillus*, которые входят в состав многих микробиологических удобрений.

ЛИТЕРАТУРА

Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.

**ПРИМЕНЕНИЕ ГУМАТА КАЛИЯ ТОРФЯНОГО
ДЛЯ АКТИВИЗАЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛОМЫ
ЗЕРНОВЫХ И ЗЕРНОБОБОВЫХ КУЛЬТУР**

И.В. Русакова

Всероссийский научно-исследовательский институт органических удобрений
и торфа Россельхозакадемии, пос. Вяткино, Россия
E-mail: rusakova.iv@yandex.ru

В ряде работ отечественных и зарубежных исследователей установлены физиологическая активность гумусовых кислот различного генеза в отношении роста и развития высших растений, стимулирующее влияние на ход обмена веществ, поглощение кис-

лорода, образование хлорофилла и др. (Гуминский, 1957; Христева и др., 1973; Мотовилов и др., 1995; Tomati et al., 1988).

К настоящему времени в России и за рубежом накоплены экспериментальные данные научных исследований и положительный практический опыт использования в сельском хозяйстве (в основном для обработки семян и вегетирующих растений) гуминовых препаратов и удобрений, производимых на основе различных органических субстратов (торфа, бурых углей, вермикомпостов и др.).

Рынок гуминовых препаратов растет с каждым годом, расширяются области их применения. В последнее время появились сообщения о возможности и эффективности использования жидких гуминовых препаратов (лигногумата, гумата калия торфяного и др.) для обработки стерни и нетоварной части урожая после уборки зерновых культур, а также растительных остатков подсолнечника, кукурузы в целях ускорения разложения и повышения их удобрительной ценности. Применение гуминовых препаратов, при стоимости 100-200 руб./дм³ и норме применения 1–2 дм³/га, как правило, не требует высоких материально-технических затрат. Они вносятся с помощью опрыскивателей непосредственно на стерню и растительные остатки, равномерно распределенные по поверхности поля, которые затем заделываются в почву в ходе зяблевой обработки. При этом отмечаются заметное увеличение биологической активности, в том числе рост численности сапрофитной микрофлоры: аммонификаторов, целлюлозо- и лигнинразрушающих микроорганизмов, азотфиксаторов; оптимизация питательного режима и гумусного состояния почвы.

В лаборатории агротехнологий использования растительных остатков на удобрение ГНУ ВНИИОУ выполнены экспериментальные научно-исследовательские работы по изучению влияния жидкого гумата калия торфяного (с содержанием 17.9 С г/л) на разложение соломы различных культур.

В ходе проведения вегетационного опыта образцы соломы озимой пшеницы (СОП) и люпина (СЛ) с опытного поля ВНИИОУ обрабатывали раствором гумата калия в разведении 1:100 (контролем служила солома, обработанная водой) и вносили в дерново-подзолистую супесчаную почву из расчета 5 т/га. В качестве тест-культуры использовали ячмень. В опыте изучалось влияние обработки СОП и СЛ гуматом калия на накопление надземной и корневой биомассы ячменя.

Показатели численности физиологических групп микроорганизмов (методом посева почвенной суспензии и учета на плотных питательных средах) и содержания углерода гумусовых веществ (в нейтральной 0.1м пирофосфатной вытяжке) определяли после

двухмесячного компостирования соломы тех же культур с изучаемым препаратом (контроль – H_2O).

В результате проведенных исследований установлено, что компостирование СОП и СЛ с гуматом калия сопровождалось значительным увеличением численности всех определяемых в опыте групп сапрофитных микроорганизмов: аммонифицирующих – в 2.03–1.51; амилολитических – в 2.27–1.32; целлюлолитических – в 1.74–1.42; микромицетов – в 1.43–1.98 раза соответственно по сравнению с контрольными образцами соломы. Активизация деятельности сапрофитной микрофлоры, участвующей в деструкции соломы озимой пшеницы и люпина, сопровождалась увеличением содержания углерода гумусовых веществ, извлекаемых из компостируемых субстратов децимолярным раствором пирфосфата натрия: $C_{\text{общ}}$ – в 1.61–1.88; $C_{\text{гк}}$ – в 2.03–2.14; $C_{\text{гк}}:C_{\text{фк}}$ – в 1.44–1.23 раза (см. таблицу).

В результате проведенного эксперимента установлено стимулирующее влияние обработки СОП и СЛ гуматом К на накопление биомассы ячменя. Так, в вариантах с внесением в почву соломы с гуматом калия показатели надземной биомассы ячменя были на 32 (СОП+Гумат К)–29% (СЛ+Гумат К), корневой – на 20 (СОП+Гумат К)–11% (СЛ+Гумат К) выше по сравнению с аналогичными видами соломы без обработки препаратом.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об эффективности исследуемого гуминового препарата в отношении активизации микробиологических процессов трансформации соломы зерновых и зернобобовых культур, повышения коэффициента ее гумификации, снижения депрессирующего действия свежей соломы и стимулирования накопления биомассы ячменя.

Научно обоснованное использование гуминовых препаратов для обработки стерни и растительных остатков полевых культур в целях ускорения их деструкции и повышения удобрительной

**Влияние обработки соломы гуматом калия
на численность почвенных микроорганизмов и содержание углерода
гумусовых веществ в 0.1 моль/дм³ $Na_4P_2O_7$ (рН = 7)**

Вариант	Численность микроорганизмов, 10 ⁹ КОЕ/г почвы				Содержание С, мг/л		
	Аммонифицирующие	Амилолитические	Целлюлозоразлагающие	Микромицеты	$C_{\text{общ}}$	$C_{\text{гк}}$	$C_{\text{фк}}$
1. СОП	8.65	13.10	0.42	11.79	18.7	6.2	12.5
2. СОП+Гумат К	17.52	29.79	0.73	16.89	30.2	12.6	17.6
3. СЛ	30.03	35.09	0.53	3.68	13.8	5.0	8.8
4. СЛ+Гумат К	45.26	46.17	0.75	7.29	26.0	10.7	15.3

ценности может способствовать решению проблемы эффективной, экологически безопасной утилизации отходов растениеводства, сохранению и воспроизводству плодородия пахотных почв.

ЛИТЕРАТУРА

Гуминский С.А. Механизм и условия физиологического действия гуминовых веществ на растительные организмы // Почвоведение. 1957. № 12.

Мотовилов Л.В., Берман О.Н. и др. Гуматы – экологически чистые стимуляторы роста и развития растений // Химия в сельском хозяйстве. 1995. № 4. С. 12–13.

Христева Л.А., Реутов В.А., Лукьяненко Н.В. и др. Применение гумата натрия в качестве стимулятора роста // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Т. IV. Днепропетровск, 1973. С. 308–310.

Tomati U., Grappelli A., Galli E. The hormone-like effect of earthworm casts on plant growth // Biology and Fertility of Soils. 1988. Vol. 5. P. 288–294.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, СОРБИРОВАННЫХ НА МИКРООРГАНИЗМАХ, В ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

В.В. Тихонов¹, О.В. Лисовицкая²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Учебно-опытный почвенно-экологический центр МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: vv1985@gmail.com, lisovitskaya@gmail.com

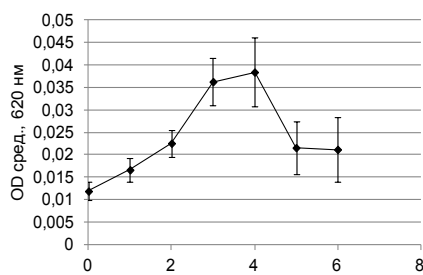
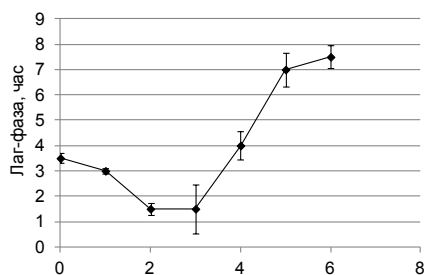
Нефтяное загрязнение почв и земель в России является одной из наиболее острых экологических проблем. Современные тенденции экологического регулирования подталкивают нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие компании тщательнее относиться к рекультивации загрязненных земель. Нами предлагается улучшенный метод биоремедиации нефтезагрязненных почв, основанный на использовании нефтеокисляющих бактерий с нанесенными на их поверхность (сорбированными) гуминовыми кислотами (ГК).

Биологическая активность растворов ГК по отношению к бактериям многократно показана различными исследователями (Visser, 1984; Демин и др., 2003; Тихонов и др., 2010). Выявленные положительные эффекты послужили толчком к активному использованию ГК для стимуляции микробных сообществ почв, особенно находящихся в стрессовых условиях. Гуминовые препараты зарекомендовали себя как хорошие адаптогены. Механизмы положительного воздействия ГК на микроорганизмы остаются дис-

куSSIONными (Попов, 2004). В лабораторных условиях нами впервые было показано, что биологические эффекты, вызванные ГК, сохраняются и после изъятия клеток из питательных сред, содержащих ГК. На клетки деструктора нефти *Acinetobacter* sp. сорбировали ГК в различном количестве (Тихонов и др., 2013), а затем клетки помещали в питательные среды и инкубировали. В результате исследований нами получены аналогичные куполообразные графики «доза–эффект», что и при действии ГК в растворе, однако положительный эффект у клеток с сорбированной ГК был выражен ярче (в 1.5 раза больше) (см. рисунок).

Данное явление послужило основой полевого исследования с целью выявления эффективности применения *Acinetobacter* sp. с сорбированными ГК для деструкции нефтепродуктов в естественных условиях. В эксперименте исследовались следующие варианты объектов:

1. почва без внесения нефти и бактерий (чистая почва, контроль);
2. почва + нефть (контроль, деструкция нефти аборигенной почвенной микрофлорой);
3. почва + нефть + *Acinetobacter* sp. (деструкция нефти в присутствии бактериального препарата);
4. почва + нефть + мертвые клетки *Acinetobacter* sp. (деструкция нефти в присутствии мортмассы, возможная стимуляция роста аборигенной микрофлоры лизатом клеток);
5. почва + нефть + ГК (деструкция нефти аборигенной почвенной микрофлорой при активизации последней ГК);
6. почва + нефть + *Acinetobacter* sp. с ГК, сорбированной на поверхности клеток (деструкция нефти в присутствии улучшенного бактериального препарата);
7. почва + нефть + *Acinetobacter* sp. + ГК отдельно (деструкция нефти в присутствии бактериального препарата и ГК; так как ГК и клетки



Влияние сорбированной гуминовой кислоты (различные концентрации) на рост нефтеразрушающего штамма *Acinetobacter* sp. в жидкой среде на среднее обилие и длительность лаг-фазы. Равновесные концентрации гуминовой кислоты в растворе при сорбции их на клетках (варианты опыта): 1 – 0 мг/мл, 2 – 0.0156, 3 – 0.0325, 4 – 0.0625, 5 – 0.125, 6 – 0.5 мг/мл.

вносились отдельно, мы полагали, что эффект от ГК был на всех микроорганизмах почвы, а не только на *Acinetobacter* sp.). Использовался гомогенизированный гумусовый горизонт дерново-подзолистой почвы (просеянный через сито $d = 2$ мм); источник нефти – Южносахалинское месторождение; нефть вносили в концентрации 13 г/кг, равномерность внесения нефти контролировалась тремя повторностями образца и составила 98%. Эксперимент проводился в пластиковых сосудах объемом по 500 см³ в естественных климатических условиях на открытой площадке Почвенного стационара МГУ, г. Москва. Опыт длился 6 мес. (с июня по ноябрь 2013 г.). Содержание нефти в почве определяли методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии с использованием газового хроматографа Agilent 6890 с пламенно-ионизационным детектором (ПНД Ф 16.1.38-02). Выявлено, что общее содержание нефти снизилось на 22% в варианте 6, что в 2.2 раза выше по сравнению с аналогичным вариантом, где ГК была внесена в виде раствора (вариант 7). Таким образом, мы наблюдали значительное ускорение деструкции нефти в почве за счет использования бактерий с сорбированной ГК. Аналогично эффекту пленок гуминовых кислот на рост бактерий, вероятно, можно частично провести с эффектом гранулирования семян в сельском хозяйстве. Мы получаем защищенные, «упакованные» бактерии, и, в итоге, улучшенный бактериальный препарат эффективнее приживается в почве. Кроме того, ГК в таком варианте могут быть направлены только на те культуры, которые должны работать на данном этапе рекультивации.

Таким образом, технология нанесения ГК на поверхность клеток (сорбция) повышает эффективность бактериальных препаратов и значительно выигрывает по сравнению с простым внесением ГК в почву в виде раствора. Одной из основных проблем биопрепаратов, как и всех интродуцируемых микроорганизмов, является их нестабильность в окружающей среде (Кожевин, 1989). На наш взгляд, подобная технология нанесения гуминовых кислот на поверхность клеток могла бы использоваться и в других областях, в частности при разработке биопестицидов, где проблема устойчивости микроорганизмов также актуальна.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК 5939.2013.4 и гранта РФФИ № 14-05-31284.

ЛИТЕРАТУРА

Демин В.В., Терентьев В.А., Завгородняя Ю.А. Вероятный механизм действия гуминовых веществ на живые клетки // Гуминовые вещества в биосфере: Тр. II Междунар. конф. М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 37–41.

Кожевин П.А. Микробные популяции в почве. М.: Изд-во МГУ, 1989. 175 с.

Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во СПбУ, 2004. 248 с.

Тихонов В.В., Якушев А.В., Завгородняя Ю.А. и др. Действие гуминовых кислот на рост бактерий // Почвоведение. 2010. № 3. С. 333–341.

Тихонов В.В., Орлов Д.С., Лисовицкая О.В. и др. Сорбция гуминовых кислот бактериями // Микробиология. 2013. Т. 82. № 6. С. 691–697.

ПНД Ф 16.1.38–02. Методика выполнения исследований массовой доли нефтепродуктов методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии.

Visser S. Physiological action of humic substances on microbial cell // Soil Biol. Bioch. 1985. Vol. 17. №. 4. P. 457–462.

СОЗДАНИЕ СОРБЕНТОВ-ЧАСТИЦ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Т.С. Уразова, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Россия
E-mail: urazovatanya@mail.ru

В последние годы исследования в области механохимии, связанные с изучением направленно ориентированного механохимического воздействия на полимерные структуры, позволили предложить подходы для контролируемого проведения механохимических процессов, что открывает новые перспективы в химии гуминовых кислот (**Leibfarth, 2011**). Ранее уже были известны работы по механохимическому переводению гуминовых кислот в солевую форму при механохимической обработке гуминсодержащего сырья (торфа или бурого угля) с щелочными реагентами (**Иванов, 2006**). Сегодня, кроме увеличения выхода, можно модифицировать структуру гуминовых кислот, увеличивая в их составе необходимые функциональные группировки.

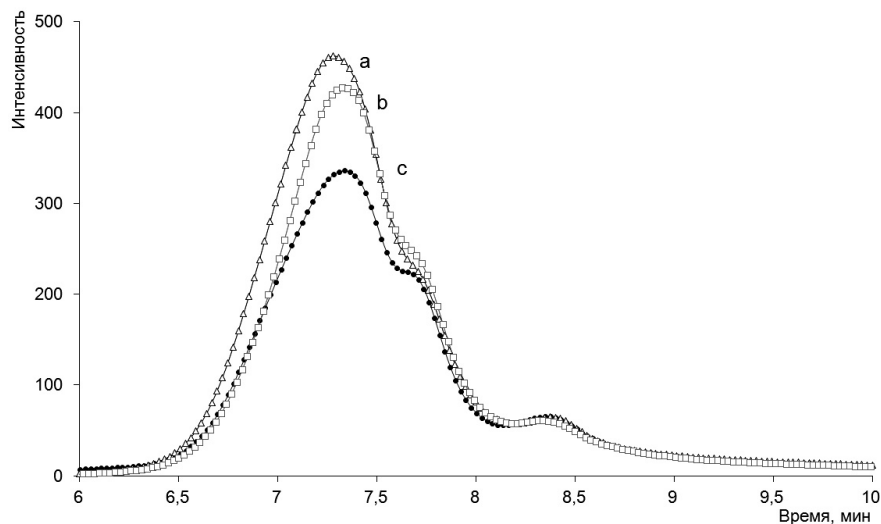
Целью данной работы является изучение физико-химических свойств механохимически модифицированных гуминовых кислот бурого угля и последующая разработка комплексных сорбентов-частиц на их основе.

В работе в качестве гуминсодержащего сырья был использован бурый уголь Канско-Аинского бассейна, содержащего 24% гуминовых кислот, определяемых по методике (ГОСТ 9517-94). Механохимической обработкой бурого угля с щелочным и окислительным реагентами получены образцы с повышенным содержа-

нием легкорастворимых гуминовых кислот. Кривые молекулярно-массового распределения гуминовых кислот исходного и обработанного бурого угля (см. рисунок) были получены методом эксклюзионной хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1200, оснащенного изократическим насосом, диодно-матричным и рефрактометрическим детекторами.

Вид кривых и значения рассчитанных средних молекулярных масс позволяют утверждать, что механохимическое воздействие при выбранных условиях не приводит к разрушению гуминовых молекул.

Эффективность полученных в результате механохимической активации образцов была изучена в экспериментах по мезомоделированию загрязнения тяжелыми металлами естественного водоема, проводимых на базе экологического стационара Института неорганической химии им. Николаева СО РАН, расположенной у берега Обского водохранилища. Для проведения эксперимента, максимально приближенного к условиям водоема, у борта плавучей лаборатории была установлена серия мезокосмов, отделяющих участок воды объемом 3 м³ от поверхности до дна. Было определено, что в условиях отсутствия сорбентов роль выведения металлов выполняют подавленный планктонный канал (аккумуляция живыми организмами) и взвеси, присутствующие в тол-



Молекулярно-массовое распределение гуминовых кислот образцов бурого угля: *a* — после механохимической обработки с NaOH, *b* — после механохимической обработки с окислительным реагентом; *c* — исходного угля.

ще воды. Действие сорбентов значительно ускоряет данный процесс, при этом разницы в эффективности выведения тяжелых металлов не выявлено. Однако существует разница между способностью сорбентов к стимуляции или подавлению роста биомассы в водоеме, что позволяет избегать проблем, связанных с биологической активностью гуминовых кислот, которые обычно возникают при использовании в водоемах сорбентов на их основе.

После получения бурого угля с модифицированными гуминовыми кислотами и доказательств эффективности и безопасности его применения в качестве сорбента была поставлена цель создания эффективных сорбентов-частиц, содержащих гуминовую оболочку и ядро, предназначенное задавать частице необходимые эксплуатационные характеристики, будь то дополнительная гидрофобность, упрощение утилизации отработанного сорбента или флотационные способности. В качестве лигноцеллюлозных материалов для «ядра» был подобран ряд материалов растительного происхождения с различным соотношением «лигнин–целлюлоза», таких как биомасса затопленной древесины (далее – топляк), делигнифицированная солома пшеницы (далее – делигниф. сырье), рисовая шелуха, гидролизный лигнин и б-целлюлоза. Результаты экспериментов по сорбции и десорбции гуминовых кислот на данных материалах приведены в таблице.

В ряду целлюлоза–лигнин сорбционная способность лигноцеллюлозных материалов увеличивается. При этом для топляка, обладающего вдвое меньшей площадью удельной поверхности, чем делигнифицированное сырье, значение сорбции достигает такого же значения, за счет большего содержания в нем лигнина, что говорит о химической природе сорбции, заключающейся в связывании функциональных группировок лигнина с соответствующими функциональными группировками гуминовых кислот.

Представляется перспективной разработка способа модификации лигноцеллюлозных материалов с целью увеличения их сорбционных характеристик, а также развитие механохимических методов нанесения гуминовых кислот на материал «ядра».

Показатели сорбции гуминовых кислот на лигноцеллюлозных материалах

Материал	Сорбция, мг (ГК)/г (сухого сорбента)	Десорбция, мг (ГК)/г (сухого сорбента)	$S_{уд}$, м ² /г
Целлюлоза	1.4	1.24	6.5
Делигнифицированное сырье	2.4	1.45	16.0
Топляк	2.4	0.98	8.6
Рисовая шелуха	2.0	0.66	13.1
Лигнин	4.6	1.32	9.92

ЛИТЕРАТУРА

Иванов А.А. и др. Влияние механохимической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов // Изв. Томского политехн. ун-та. 2006. Т. 309. № 5. С. 73–77.

ГОСТ 9517-94. Топливо твердое. Методы определения выхода ГЖ.

Leibfarth F.A. Mechanically throwing a reaction into reverse // Science. 2011. Vol. 333. P. 1582–1583.

**ПРОДУКТИВНОСТЬ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИМЕНЕНИЯ БАКОВОЙ СМЕСИ
РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ (МЕЛАФЕН И БИГУС)**

О.А. Шаповал, А.Я. Барчукова, М.Т. Мухина, А.А. Коршунов
Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии
им. Д.Н. Прянишникова, Москва, Россия
E-mail: mari.muhina@mail.ru

Характерным признаком новых инновационных средств защиты растений, регуляторов роста растений является их использование в низких и сверхнизких дозах, обеспечивающих высокий положительный эффект. Формируется технологический комплекс управления ростом, развитием и защитой растений. Дальнейшее совершенствование зональных энергосберегающих систем земледелия диктует необходимость внедрения таких инновационных средств химизации, к которым также относятся регуляторы роста растений и их баковые смеси.

Проведение испытаний по сравнительной оценке не только отдельных препаратов, но и их баковых смесей с целью разработки наиболее эффективной технологии применения регуляторов роста на сельскохозяйственных культурах актуально, так как влияние их на ростовые и формообразовательные процессы растений, величину урожайности и качество продукции неоспоримо доказано.

С этой целью в 2011 г. в условиях Краснодарского края (Фирма ООО «Аспект», г. Славянск-на-Кубани) был заложен демонстрационный опыт по определению биологической эффективности применения баковой смеси препаратов (Мелафен и Бигус) на растениях озимой пшеницы сорта Айвина по следующей схеме: контроль – без обработки; мелафен ($1 \cdot 10^{-7}\%$) + бигус ($500 \text{ см}^3/\text{т}$) – обработка семян.

Район закладки опытов относится к умеренно-влажной зоне. Погодные условия вегетационного периода озимой пшеницы в 2011–2012 гг. значительно отличались от средних многолетних. Провлинные дожди в сентябре-октябре 2011 г. сдвинули сроки се-

ва на ноябрь. Такие экстремальные погодно-климатические условия не наблюдались в Краснодарском крае последние 50 лет. В целом, погодные условия для роста и развития озимой пшеницы были неблагоприятны. Почва данного участка представлена черноземом выщелоченным.

Семена сои согласно схеме опыта обрабатывали протравителями совместно с баковой смесью препаратами (мелафен + бигус) – 500 см³/т семян, расход рабочего раствора – 10 дм³/т. В контрольном варианте – протравителем, без использования баковой смеси.

Усиление ростовых процессов и фотосинтеза в растениях озимой пшеницы при применении в технологии баковой смеси препаратов способствовали формированию элементов структуры урожая.

Обработка семян озимой пшеницы перед посевом баковой смесью препаратов (мелафен и бигус) усилила процесс кущения, общая продуктивность возросла на 33.3%, продуктивная – на 41.7% (табл. 1). Бигус, входящий в баковую смесь, обеспечивая лучшее поглощение элементов питания и пролонгированное питание растений, ослабляет апикальное доминирование и, тем самым, усиливает побегообразование и повышает долю продуктивных побегов. В результате в опытных вариантах формируются большие по размеру колосья (длина – 8.7 см, в контроле – 7.9 см).

Известно, что на формирование второго компонента урожая зерна – числа колосков (озерненность) – существенное влияние оказывают погодные условия. Так, высокая температура почвы и воздуха, дефицит влаги в период цветения способствуют образованию стерильных цветков и нарушают процесс оплодотворения. Все перечисленные стрессы имели место в период цветения на наших опытах.

Применение в технологии возделывания озимой пшеницы баковой смеси препаратов (мелафен и бигус) привело к ослаблению влияния указанных стрессов и, как следствие, повышению озерненности на 30.3%. Более того, за счет повышения метаболической активности и емкости наполнения в опытном варианте значительно возросла масса зерна (1.74 г, в контроле – 1.27 г/растение).

Повышение коэффициента хозяйственной эффективности на 16% обусловлено улучшением условий распределения продуктов ассимиляции в пользу ее хозяйственно-ценной части урожая – зерна.

Такая активация репродуктивного процесса приводит к повышению урожайности и улучшению качества зерна (табл. 2).

Таблица 1

**Влияние обработки семян баковой смесью препаратов
на формирование элементов структуры урожая озимой пшеницы**

Вариант	Кустистость, шт. стеблей		Длина колоса, см	Озерненность, шт.	Масса, г/растение		Уборочный индекс
	Общая	Продуктивная			Зерна	Соломы	
Контроль – без обработки	1.5	1.2	7.9	32.3	1.27	1.49	0.85
Баковая смесь (мелафен + бигус)	2.0	1.7	8.7	42.1	1.74	1.75	0.99
НСР ₀₅	0.1	0.1	0.3	1.3	0.05	0.06	

Таблица 2

Влияние обработки семян баковой смесью препаратов на урожайность и качество зерна озимой пшеницы

Вариант	Урожайность, ц/га	Прибавка к контролю		Натура, г/л	Масса 1 тыс. зерен, г	Стекловидность, %	Клейковина	
		ц/га	%				Содержание, %	ИДК
Контроль – без обработки	32.4	–	–	725.2	37.6	79	22.2	98
Баковая смесь (мелафен + бигус)	39.9	7.5	23.1	752.0	39.9	86	25.2	71
НСР ₀₅	1.4			25.8	1.4			

Представленные в табл. 2 данные указывают на то, что в результате применения баковой смеси препаратов (мелафен и бигус) получена достоверная прибавка урожая (7.5 ц/га). Наряду с этим, в опытном варианте сформировались более крупные и выровненные зерна с более высокой, чем в контроле, стекловидной консистенцией, с содержанием клейковины 25.2% (в контроле 22.2%).

Таким образом, обработка семян перед посевом баковой смесью препаратами (мелафен и бигус) усиливает ростовые и формообразовательные процессы, активизирует фотосинтетическую деятельность растений, повышает устойчивость растений к климатическим стрессам (переувлажнение, низкие отрицательные температуры, засуха и т.д.), урожайность и качество озимой пшеницы.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГУМАТОВ ДЛЯ РЕМЕДИАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ГОРОДСКИХ ПОЧВ

О.С. Якименко, А.А. Степанов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: iakim@soil.msu.ru

Способность гуминовых веществ (ГВ) взаимодействовать с токсикантами, реализуя свою протекторную функцию в почве и в экосистеме в целом, показана в ряде исследований (Орлов, 1990; Perminova, 2005). За счет полифункциональности своего строения ГВ могут вступать в различные типы химических взаимодействий как с органическими, так и неорганическими поллютантами, и такой широкий ремедиационный потенциал может быть особенно перспективен для рекультивации городских почв, испытывающих многокомпонентное загрязнение. Для почв г. Москвы приоритетными экотоксикантами являются нефтепродукты, тяжелые металлы и минеральные соли, используемые в качестве антигололедных реагентов. Сегодня предлагается большое количество гуматов, сходных по ряду свойств с почвенными ГВ, но различных по своей биологической активности и ремедиационной способности (Степанов, 2010; Якименко, Терехова, 2011).

Цель работы – оценка возможности применения ряда гуматов, полученных из различного органического сырья, для ремедиации природных почв на участках примагистрального озеленения г. Москвы и оценка детоксикационной способности этих гуматов в мелкоделяночном эксперименте с искусственно созданным загрязнением почвы высокими дозами трех типов экотоксикантов: нефтепродуктами (на примере дизельного топлива), тяжелыми металлами

ми (на примере ионов меди) и «антигололедными реагентами» (на примере хлорида натрия).

В экспериментах использовали четыре вида промышленных препаратов гуматов: на основе бурого угля (BC-HumNa и BC-ExtK) и на основе торфа (Pe-FlexK и Pe-EcoK). В первом эксперименте были выбраны опытные площадки, расположенные на газонах вдоль загруженных автотрасс г. Москвы: Ломоносовского, Нахимовского проспектов и Каширского шоссе. Участки были обработаны гуматами согласно рекомендациям производителей, включая предпосевную обработку семян и почвы, а также обработку растений по вегетации. Через месяц после посева определяли биомассу растений на опытных участках газонов.

Для другой серии опытов был создан экспериментальный полигон, имитирующий территории озеленения г. Москвы. В почвы делянок по отдельности вносили NaCl (1 и 3%), дизельное топливо (1 и 5%) или сульфат меди (1000 мг/кг Cu), обрабатывали растворами гуматов (0.5 и 1.0 г/л) и высевали райграс пастбищный (*Lolium perenne*).

Биомасса растений опытных участков газонов вдоль автотрасс при обработке гуматами в большинстве случаев превышала биомассу на контрольных участках не менее чем в 1.5–2 раза, а на отдельных делянках, обработанных гуматами из торфа, – в 4–8 раз.

В мелкоделяночном опыте выявлено, что внесенные поллютанты обладают неодинаковой токсичностью для растений райграса. При загрязнении хлоридом натрия биомасса трав снижалась на 60%, и на этом фоне внесение гуматов из торфа полностью снимало токсичность NaCl и биомасса достигала или даже превышала уровень незагрязненного контроля (рис. 1). В то же время гуматы на основе бурого угля не показали положительного эффекта.

Внесение дизельного топлива в дозе 1% к массе субстрата приводило к значительному угнетению растений, биомасса составляла около 30% к незагрязненному контролю, а в дозе 5% – практически к их полной гибели (10% к контролю). Обработка гуматами на фоне более низкой загрязненности нефтепродуктами в отдельных случаях способствовала некоторой детокси-

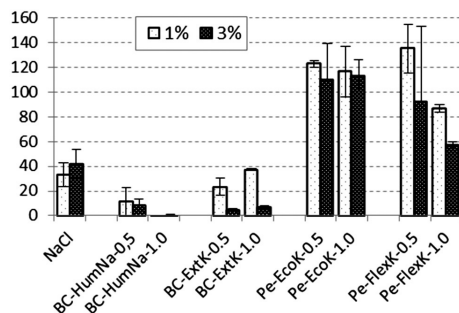


Рис. 1. Биомасса трав при внесении NaCl и гуматов, % к контролю.

кации почв (рис. 2). При высокой степени загрязнения нефтепродуктами наблюдалась 90%-ная гибель растительности и обработка гуминовыми препаратами в дозах 0.5 и 1 г/дм³ не снижала токсичность субстратов. Растительность на делянках, обработанных ГП, представлена отдельными угнетенными экземплярами, биомасса не достигала уровня загрязненного контроля, составляя от него 16–65%. Вероятно, при высоком уровне нефтезагрязнения углеводороды нефти инкорпорируются в состав гуминовых веществ в результате сорбционных или межмолекулярных взаимодействий и таким образом закрепляются в субстрате. За счет этого естественному улетучиванию легких фракций и вымыванию подвергается меньшее количество углеводородов по сравнению с загрязненными делянками без внесения ГП.

Загрязнение почв высокими дозами меди (1000 мг/кг) также приводило к практически полной гибели растений. Обработка гуматами позволяла почти полностью преодолеть токсичное действие ионов меди на посевы: биомасса в 5–50 раз превосходила контроль. Препараты из торфа были более эффективны, однако, в отличие от солевого и нефтяного загрязнения, препараты из угля также обнаружили определенный ремедиационный эффект.

Таким образом, проведенные лабораторные и микрополевые опыты показали, что при низком уровне загрязнения почв хлоридом натрия, дизельным топливом и солью меди гуматы позволяют снижать их токсичность для растений. Величина детоксицирующего эффекта главным образом определяется природой экотоксиканта, он наиболее выражен при загрязнении NaCl, и наименее – нефтепродуктами. Индивидуальные свойства гуминового препарата и источник органического сырья для его получения также играют существенную роль, тогда как более высокие дозы внесения гуматов не всегда оказываются более эффективными.

ЛИТЕРАТУРА

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990.

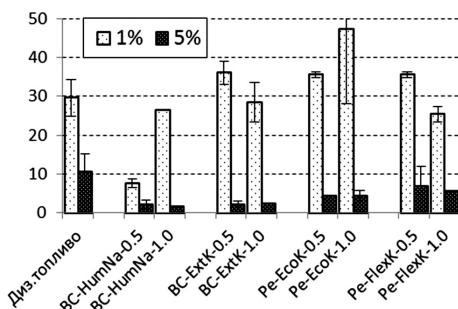


Рис. 2. Биомасса трав при внесении дизельного топлива и гуматов, % к контролю.

Степанов А.А. Амфифильные фракции гуминовых веществ из препарата «Флексом» как стимуляторы роста растений // Гуминовые вещества в биосфере: Сб. тр. V Всерос. конф. СПб., 2010. С. 451–454.

Якименко О.С., Терехова В.А. Гуминовые препараты и проблема оценки их биологической активности для целей сертификации // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1334–1343.

Perminova I., Hatfield K. Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Springer, 2005. P. 3–36.

Секция 6. ГУМУСНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВ, РЕГИОНАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ

ГУМУС КАК ПОКАЗАТЕЛЬ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЧВ К ХИМИЧЕСКОМУ ЗАГРЯЗНЕНИЮ

А.Г. Дягилева

Научно-исследовательский институт прикладной экологии Севера
Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова,
Якутск, Россия
E-mail: nuta0687@mail.ru

Попавшие в почву тяжелые металлы, прежде всего их мобильная форма, претерпевают различные трансформации. Один из основных процессов, влияющих на их судьбу в почве, – закрепление гумусовым веществом (Ильин, 1991). На гумусированных почвах могут образовываться подвижные формы тяжелых металлов, связанные с органическим веществом, способные мигрировать за пределы корнеобитаемого слоя с инфильтрационными водами (Батовская, 2002), но также гумус обладает высокой способностью сорбировать и образовывать труднорастворимые комплексы с микроэлементами, поэтому изучение свойств органического вещества в почвах исключительно важно для оценки их устойчивости к химическому загрязнению.

Исследования проведены в зоне северо-таежных ландшафтов Западной Якутии на территории Ханья-Накынского междуречья в пределах промышленной площадки Нюрбинского горно-обогатительного комбината (НГОК). Работа выполнена в период с 2007 по 2013 г. Объектом исследования послужили мерзлотные почвы – криоземы, где доминирующими подтипами являются криозем гомогенный надмерзлотно-глеватый, криозем гомогенный неоглеенный и криозем глеватый оподзоленный.

В почвенном покрове диапазон варьирования по количеству гумуса и органического углерода достаточно широк (1.2–23.4% и

0.7–13.6% соответственно), что является характерной особенностью почв техногенных ландшафтов. Участки с максимальными значениями показателя отмечены на территориях складирования взрывчатых веществ, старого аэропорта, вертолетной площадки и в непосредственной близости от полотна дорог, что свидетельствует, скорее всего, об автотранспортном привнесении углеродсодержащих компонентов (различные масла, бензин, топливо) в почвы промышленных зон, где активно задействован автотранспорт. Например, в точке Р-41 прослеживается высокое содержание гумуса, что объясняется разливом нефтепродуктов из обнаруженных на данном участке бочек из-под бензина. Очень низкое содержание углерода характерно для почв с поверхностным нарушением почвенного покрова и оголением минеральной части почвенного профиля, а также сильно уплотненных участков, лишенных растительности.

Широкое соотношение углерода к азоту ($C/N=0.9-40.0$) свидетельствует о слабом разложении растительных остатков. Как правило, гумус в криоземах грубоперегнойный, фульватный или фульватно-гуматный, очень подвижный и вследствие влияния процессов криотурбации (мерзлотное перемешивание, затеки по морозойным трещинам) пропитывает весь почвенный профиль (Еловская, 1987).

В таблице представлена характеристика гумусного состояния доминирующих подтипов криоземов по Д.С. Орлову, Л.А. Гришиной.

Во всех подтипах криоземов отмечена пропитка органикой всего почвенного профиля, наибольшее содержание гумуса наблюдается в верхних органогенных горизонтах, что закономерно из-за высокого содержания слабо разложенного органического вещества. Характерным для криоземов считается присутствие значительного количества гумуса в нижних горизонтах, связанная с подвижностью гумуса и мерзлотной деструкцией, т.е. перемешанностью и затекам по трещинам.

В целом, в почвенном профиле криоземов Ханья-Накынского междуречья отмечено два пика накопления органики: в верхней части почвенного профиля, связанное с биогенным накоплением, и в нижней части почвенного профиля, являющееся следствием криогенных процессов. Эта специфическая особенность внутрипрофильного распределения вещества, где криоземы являются зональным типом почв.

По результатам корреляционного анализа выявлено две группы микроэлементов, характеризующие сорбцию органического вещества по профилю криоземов:

Показатели гумусного состояния доминирующих подтипов криоземов
северо-таежных ландшафтов Западной Якутии

Тип почвы	Горизонт	Содержание гумуса, %	Профильное распределение гумуса в метровой толще	Содержание C _{орг} , %	Содержание N _{общ} , %	Обогащенность азотом, C:N
Криозем гомогенный надмерзлотно-глееватый	AO	6.8±0.34	Реако убывающее	3.94±0.20	0.200±0.010	19.7±0.99
	ABcг	1.4±0.07		0.81±0.04	0.156±0.008	5.2±0.26
	Bg cг	1.9±0.10		1.10±0.06	0.125±0.006	8.8±0.44
Криозем гомогенный неоглеенный	Cg	0.9±0.05	Бимодальное	0.52±0.03	0.125±0.006	4.2±0.21
	AO	2.7±0.14		1.57±0.08	0.156±0.008	10.0±0.50
	Bcг	1.3±0.07		0.75±0.04	0.156±0.008	4.8±0.24
	C	2.7±0.14		1.57±0.08	0.168±0.008	9.3±0.47
Криозем гомогенный глееватый оподзоленный	AO	0.8±0.04	Нарастающее	0.46±0.02	0.156±0.008	3.0±0.15
	ELB	0.6±0.03		0.35±0.02	0.156±0.008	2.2±0.11
	Bg cг	1.9±0.10		1.10±0.06	0.168±0.008	6.6±0.33

– органогенные горизонты As, Pb, Cd, Mn;

– минеральные горизонты As, Cd, Pb, Mn, Cu.

При этом отмечена высокая степень зависимости накопления As ($r = 0.8$), Pb ($r = 0.7$) и Cd ($r = 0.7$) от содержания гумуса по всему почвенному профилю, что еще раз является подтверждением пропитанности всего профиля почвенным органическим веществом вследствие криогенеза.

Исходя из вышесказанного, можно сделать следующие выводы. Почвы исследуемой территории характеризуются высоким содержанием гумуса по всему почвенному профилю. В пределах промышленной площадки НГОКа значительно повышается содержание гумуса в поверхностных органогенных горизонтах.

Характерное накопление гумуса в надмерзлотном горизонте связано с криогенными затеками гумуса в нижние горизонты вследствие мерзлотной перемешанности почвенного материала и по морозобойным трещинам.

Накопление As, Pb, Cd и Mn по почвенному профилю криоземов Ханья-Накынского между-речья связано с накоплением гумуса, и их распределение контролируется миграцией почвенного органического вещества в связи с процессами криотурбации.

Таким образом, мерзлотные почвы территории промышленной площадки НГОКа – криозе-

мы – характеризуются высокой сорбционной способностью, следовательно, низкой устойчивостью к химическому загрязнению.

ЛИТЕРАТУРА

Батовская Е.К. Экотоксикологические аспекты загрязнения почв прикаспийской низменности тяжелыми металлами: Дис. ... канд. биол. наук. М., 2002. 159 с.

Еловская Л.Г. Классификация и диагностика мерзлотных почв Якутии. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1987. 172 с.

Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва–растение. Новосибирск: Наука, 1991. 151 с.

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ПОЧВЕННЫХ СВОЙСТВ ГОРНОЙ СИСТЕМЫ ЗАПОВЕДНИКА «ПАСВИК» (МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ)

И.В. Зенкова¹, Т.И. Литвинова²

¹ Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН, Апатиты, Россия

² Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н.А. Аврорина КНЦ РАН, Апатиты

E-mail: zenkova@inep.ksc.ru, lita_0409@mail.ru

Низкогорная система трехстороннего российско-норвежско-финского заповедника «Пасвик» и околзаповедной территории расположена на границе северотаежной и лесотундровой природных подзон и является самой северо-западной системой гор в Мурманской области (69° с.ш., 29° в.д.). Горы Калкупя, Кораблекк и Каскама с максимальными высотными отметками 350–380 м над ур.м. характеризуются простой структурой высотной поясности: пояс редкостойных сосняков (эдификатор – лапландская форма сосны обыкновенной *Pinus sylvestris f. lapponica* L.), пояс березовых криволесий (береза извилистая *Betula tortuosa* Ledeb.), пояс горных тундр кустарничково-лишайниковых.

Работы выполнены в летний сезон 2012 г. на встречных склонах двух гор, вытянутых параллельно друг другу в направлении схода ледника: на северо-западном склоне горы Кораблекк (Кр-СЗ) и юго-восточном склоне горы Калкупя (Кл-ЮВ). Расстояние между горами составило от 5 км у подножий до 6 км у вершин. На СЗ склоне горы Кораблекк произрастают низкоплотные сосняки кустарничково-лишайниковые возрастом до 300 лет; пояс березового криволесья мохово-кустарничкового представлен узкой полосой единичных деревьев высотой 3–5 м. На ЮВ склоне горы Калкупя пояс старовозрастных сосняков кустарничково-зеленомошных

меняется густым березовым криволесьем кустарничково-разнотравным. Почвы горнолесных поясов – подзолы иллювиально-гумусовые и иллювиально-гумусово-железистые с подстилкой 1.5–5 см и подзолистым горизонтом мощностью до 7–10 см. На вершинах гор под воронично-лишайниковой тундровой растительностью на каменистых породах развиты подбуры оподзоленные с недифференцированным профилем и более мощной подстилкой до 10–13 см (Исследование состояния..., 2011).

В пределах горно-таежного (*С*, 125-130 м над ур.м.), горно-лестундрового (*Бк*, 200-250 м) и горно-тундрового (*Т*, 270 м) поясов обеих гор на протяжении летних месяцев регистрировали ежесуточную температуру подстилок на глубине 5 см автоматическими термодатчиками (логгерами) ТРВ-2. Образцы подстилок для лабораторных анализов отбирали в конце августа в пятикратной повторности. В лабораторных условиях в образцах определяли: содержание общего азота $N_{\text{общ.}}$ % (методом Кьельдаля), общего углерода $C_{\text{общ.}}$ % (методом мокрого сжигания по Тюрину), величину *pH* в водной вытяжке, полевую влажность в абсолютно сухой навеске.

Установлено влияние факторов высотной поясности и экспозиции горных склонов на различие исследованных показателей подстилок. СЗ склон горы Кораблекк по летней розе ветров подвержен воздействию холодных сырых воздушных масс северного и северо-восточного направлений (Атлас..., 1971). Подстилки этого склона по сравнению с одноименными поясами на ЮВ склоне горы Калкупя характеризовались меньшей суммой положительных температур за летний период (480–530 °С против 560–563 °С), большим переувлажнением (400–460% против 200–213%) и повышенной кислотностью (*pH* 3.95-4.06 против 4.61–5.33). Самым теплым и стабильным по температуре в суточной и сезонной динамике был почвенный покров густого березового криволесья на ЮВ склоне горы Калкупя (*Кл-ЮВ-Бк*); наиболее холодным и вариабельным – гидроморфный почвенный покров редкостойного березового криволесья на СЗ склоне горы Кораблекк (*Кр-СЗ-Бк*) (Зенкова, 2013). В тундрах на вершинах обеих гор значения *pH* оторфованных подстилок были сопоставимы (~4.3), как и показатели влажности (~200%).

Среднее содержание $C_{\text{общ.}}$ в подстилках варьировало от 33% в *Кл-ЮВ-Бк* до 50% в *Кр-СЗ-С*. Минимальное по повторностям значение составило 21% в *Кл-ЮВ-Бк*, максимальное – 54% в *Кр-СЗ-Бк*. В пределах ЮВ склона горы Калкупя достоверно наименьшим накоплением $C_{\text{общ.}}$ % отличались подстилки пояса *Бк* по сравнению с поясами *С* и *Т* ($Tst_{(0.01;8)} = 3.39$ и 3.42 , $T_{\text{табл.}} = 3.36$). В пределах СЗ склона горы Кораблекк достоверно наименьшее со-

держание $C_{\text{общ.}}$ было характерно для почв горно-тундрового пояса ($Tst_{(0,001;8)} = 4.72$ и 10.63 в сравнении с поясами *Бк* и *С* соответственно).

Среднее содержание $N_{\text{общ.}}$ изменялось от 0.73% в подстилках *Кр-СЗ-Т* ($\min = 0.60\%$) до 1.22% в подстилках *Кл-ЮВ-С* ($\max = 1.47\%$). Влияние фактора поясности было сходным: в пределах СЗ склона горы Кораблекк достоверно наименьшим накоплением $N_{\text{общ.}}$ характеризовались подстилки тундрового пояса по сравнению с поясами *Бк* и *С* ($Tst_{(0,01;8)} = 4.32$ и 7.40 соответственно). В пределах ЮВ склона горы Калкупя тенденция меньшего накопления $N_{\text{общ.}}$ отмечена для подстилок пояса *Бк* по сравнению с поясами *С* и *Т*.

Экспозиция склона оказалась значимым фактором, определившим различия в содержании $C_{\text{общ.}}$ в подстилках березовых криволесий и горных тундр, а также $N_{\text{общ.}}$ в подстилках тундрового пояса. Это отразилось на соотношении C/N , которое достоверно не отличалось между горно-растительными поясами в пределах каждого из склонов, однако имело тенденцию расширения в подстилках более холодного и переувлажненного СЗ склона горы Кораблекк ($42.7-52.0$) по сравнению с более теплым ЮВ склоном горы Калкупя ($34.4-41.5$). Максимальные величины соотношения C/N достигали $50.4-64.4$ в подстилках высотных поясов *Кр-СЗ* и лишь $38.6-46.2$ в подстилках *Кл-ЮВ*. Общей для встречных склонов двух гор была тенденция наиболее узкого соотношения C/N в листовенных подстилках березовых криволесий (34.4 и 42.7) при наиболее широком соотношении этих элементов в подстилках тундрового пояса (41.5 и 52.0). Разница в содержании $C_{\text{общ.}}$ и $N_{\text{общ.}}$ в подстилках сосняков на встречных склонах двух гор оказалась недостоверной.

Полученные результаты согласуются с особенностями гидротермического режима подстилок в исследованных высотных поясах. Различие летней динамики температуры, оцененное методом дисперсионного анализа, оказалось незначимым для сосняков, но достоверным для березовых криволесий на встречных склонах гор, а также для соседних высотных поясов в пределах каждого из склонов (Зенкова, 2013). Высотные различия показателей температуры, влажности и кислотности подстилок, как и содержания общего азота и углерода, были более выражены между горно-растительными поясами на СЗ склоне по сравнению с ЮВ склоном.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 12-04-01538-а и Программой фундаментальных исследований Президиума РАН «Живая природа: современное состояние и проблемы развития».

ЛИТЕРАТУРА

Атлас Мурманской области. Л.: Главное управление геодезии и картографии при Совете министров СССР, 1971. 33 с.

Зенкова И.В. Летняя динамика температуры в горных почвах заповедника «Пасвик» // Вестник МГТУ, 2013. Т. 16. № 4. Естественно-технические науки. С. 715–725.

Исследование состояния почвенного покрова в долине реки Паз, в том числе на территории заповедника «Пасвик» / Отчет по договору о научном сотрудничестве Института проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН и Государственного природного заповедника «Пасвик». Апатиты: ИППЭС КНЦ РАН, 2011. 34 с.

**ФРАКЦИОННО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ГУМУСА
СЛОИСТО-ПЕПЛОВЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОЧВ КЛЮЧЕВСКОЙ СОПКИ**

И.В. Комачкова

Биолого-почвенный институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: *komachkova@mail.ru*

Формирование слоисто-пепловых вулканических почв происходит в условиях интенсивных пеплопадов. В настоящее время недостаточно внимания уделено вопросу изучения состава гумуса этих почв, и лишь в нескольких работах представлены данные по общему содержанию гуминовых и фульвокислот в поверхностных органогенных горизонтах слоисто-пепловых вулканических почв Камчатки (Карпачевский и др., 2009; Захаркина и др., 2011). Целью настоящей работы явилось исследование группового и фракционного состава гумуса для пополнения базы данных о слоисто-пепловых вулканических почвах Камчатки. Исследования проведены на северо-восточном макросклоне вулкана Ключевская сопка, в районе вулканической станции «Подкова» на абсолютных высотах в диапазоне от 750 до 950 м над ур.м. На этой высоте растительность представлена преимущественно альпийскими тундрами.

Образцы почв были любезно предоставлены С.А. Шляховым.

Фракционно-групповой состав гумуса иллюстрируется на примере трех разрезов. Разрез 9-06 заложен в 2 км южнее базы вулканологов на Подкове. Лавовый поток Д, возрастом 2500–2800 лет. Профиль имеет мощность 200 см и представляет собой частое чередование органогенных горизонтов и пеплов разной мощности. На поверхности почвы сформировался дерновый горизонт мощностью 10 см, под ним залегают трехсантиметровый горизонт АС, сформированный в толще пепла вулкана Безымянный. Ниже следовала тонкостратифицированная толща, преимущественно шоколадно-коричневого цвета с тонкими черными прослойками. Она

разделена слоями слабоизмененной тефры – тремя светло-серыми с желтовато-палевыми оттенками и семью черными, в основном состоящими из шлака.

Фракционный и групповой состав гумуса исследован в органических горизонтах, в верхней 100-сантиметровой толще (горизонты Ad (0-10 см) – 2AC (13-21 см) – 4 AC (75-85 см)). Содержание гумуса в поверхностном горизонте составляет 4.4%. В нижележащих горизонтах 2AC и 4AC снижается до 3.1 и 1.8%, соответственно. В составе гумуса доминируют фульвокислоты (ФК). В горизонте 4AC (75–85 см) отмечается повышение ФК, во многом за счет резкого увеличения их агрессивных фракций. В составе ГК во всех горизонтах доминирует фракция свободных и связанных с подвижными полуторными окислами гуминовых кислот. В поверхностном дерновом горизонте и горизонте 2AC (13–21 см) гумус имеет «фульватный» состав, соотношение Сгк/Сфк составляет 0.72, в горизонте 2AC – 0.52. Горизонт 4AC отличается «чисто фульватным» составом гумуса, соотношение Сгк/Сфк не превышает 0.18.

Разрез 9-07 заложен в 1.4 км северо-западнее домика вулканологов на Подкове, в 150 м от окончания потока Пийпа. Широкая долина реки. Обнажение на правом берегу долины. Растительность представлена разнотравьем, ивой арктической, злаковыми. Мощность разреза составляет 215 см. Поверхностный горизонт Ad имеет мощность 9 см. Ниже залегает горизонт AC, мощностью 11 см. Строение профиля в целом довольно схоже с вышеописанным разрезом. Состав гумуса определен в горизонтах Ad (0–9 см), 2AC (24–38 см) и 7AC (97–105 см).

Содержание гумуса в поверхностном горизонте низкое (2.5%), в горизонте 2AC малое (1.5%) и очень малое в 7AC (0.7%). В составе гумуса также доминируют фульвокислоты, максимальное их количество отмечается в горизонте 7AC. Содержание гуминовых кислот с глубиной снижается. Гумус имеет «фульватный» состав в поверхностном горизонте (0.50), «очень фульватный» и «чисто фульватный» в горизонтах 2AC и 7AC (0.33–0.15). Количество агрессивных фракций фульвокислот находится практически на одном уровне в горизонтах Ad и 2AC и резко возрастает в горизонте 7AC.

Разрез 11-06 заложен в 2.5 км на юг от домика вулканологов на Подкове, на старом лавовом потоке возрастом около 3 тыс. лет. Рельеф грядовый, гряды высотой 10–15 м. Луговая растительность – луг осоково-злаково-разнотравный. Почвенно-пирокластический чехол имеет строение, сходное с разрезом 9-06 и имеет мощность 250 см, ниже обнаруживается сплошной слой лавы. На

поверхности сформировался дерновый горизонт, мощностью 7 см, под дерновым горизонтом залегает горизонт АС, под ним залегает пятисантиметровый горизонт А, ниже в профиле насчитывается пять слоев светлого и семь слоев темного пирокластического материала, разделяющих всю толщу на несколько частей.

Содержание гумуса в горизонте Ad находится на уровне ниже средних значений – 4.8%. С глубиной содержание гумуса в органических горизонтах снижается до 3.2% в 2А (12–17 см), 2.4% в 3АС (52–72 см) и 0.6% во втором от поверхности светлом слое, обозначенном индексом IV (76–81 см). Слой представлен пеплом вулкана Шивелуч.

Во фракционно-групповом составе гумуса также доминируют фульвокислоты. В горизонте 2А отмечено резкое увеличение, по сравнению с горизонтом Ad, агрессивных фракций фульвокислот и первой фракции гуминовых кислот. Это, по-видимому, обусловлено хорошей миграционной способностью этих фракций из вышележащих горизонтов Ad и АС. Соотношение Сгк/Сфк составляет 0.55 в поверхностном дерновом горизонте, т.е. гумус имеет фульватный состав. С глубиной соотношение Сгк/Сфк снижается до 0.45 в горизонте 2А (12–17 см), 0.35 в 3АС (52–72 см) и 0.12 в IV (76–81 см).

Изученные слоисто-пепловые вулканические почвы формируются в условиях интенсивных пеплопадов и имеют мощный профиль (более 200 см). Содержание гумуса в поверхностном горизонте варьирует от 2.5 до 5.0%. В погребенных органических горизонтах этот показатель обычно снижается. При этом, чем ниже залегает погребенный горизонт, тем меньшее содержание гумуса в нем обнаруживается, что свидетельствует о происходящих здесь процессах минерализации органического вещества. В составе гумуса доминируют фульвокислоты, гумус имеет фульватный состав, соотношение Сгк/Сфк с глубиной снижается. Для почв характерна высокая степень гумификации органического вещества. В составе гуминовых кислот доминирует первая фракция, с глубиной ее содержание возрастает, увеличивается и содержание агрессивных фульвокислот, что связано с хорошей миграционной способностью этих фракций. Содержание гуминовых кислот, связанных с кальцием, незначительно во всех рассмотренных почвах.

ЛИТЕРАТУРА

Захарихина Л.В., Литвиненко Ю.С. Генетические и геохимические особенности почв Камчатки. М.: Наука, 2011. 245 с.

Карпачевский Л.О., Алабина И.О., Захарихина Л.В. и др. Почвы Камчатки. М.: ГЕОС, 2009. 224 с.

СПЕЦИФИКА СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЙМЕННЫХ ПОЧВ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА

Е.М. Лаптева

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

E-mail: lapteva@ib.komisc.ru

Исследован широкий спектр пойменных почв, формирующихся в долинах рек таежной зоны европейского Северо-Востока на бескарбонатных отложениях (реки Печора, Вычегда и их притоки первого и второго порядков). Показано, что целинные пойменные почвы, формирующиеся в биоклиматических условиях средней и северной тайги, несут выраженные зональные черты (Лаптева, Балабко, 1999). Ими являются: 1) значительная кислотность; 2) ненасыщенность основаниями; 3) преобладание в составе гумуса группы фульвокислот (Сгк:Сфк = 0.3–0.9). Для профильного распределения углерода органических веществ (Сорг.) характерно максимальное накопление в дерновом (Адер.) и гумусоаккумулятивном (А1) горизонтах с резким снижением содержания Сорг. вниз по профилю. В условиях интенсивного осадконакопления (аллювиальные слоистые почвы), при наличии погребенных горизонтов, профильное распределение Сорг. приобретает полимодальный характер. Относительная «молодость» прирусловой части поймы, мозаичный характер и разреженность растительного покрова обуславливают значительную вариабельность содержания гумуса в верхних горизонтах аллювиальных дерновых почв (коэффициент вариации 41–48%). В аллювиальных луговых почвах вариабельность содержания гумуса снижается (коэффициент вариации 8–12%). Меньшее пространственное варьирование этого признака обусловлено как «зрелостью» почв центральной поймы, так и большей сомкнутостью растительного покрова формирующихся здесь луговых фитоценозов.

Заращение пойменных лугов, особенно активно проявляющееся в последние годы, способствует изменению экологических условий почвообразования и увеличению объемов поступающего на поверхность почвы органического материала (Трансформация почв..., 2002). В пойменных осиново-березовых лесах, благодаря более низким темпам минерализации поступающего растительного опада, наблюдается аккумуляция органогенного материала в форме лесной подстилки – горизонта А0, мощность которого составляет 3–5 см. По сравнению с дерновыми горизонтами почв луговых ценозов, в органогенных горизонтах аллювиальных лесных почв выше запасы энергии, углерода, азота и биофильных элемен-

тов. В то же время в аллювиальных почвах злаково-разнотравных лугов, благодаря включению в процессы гумификации отпада корней травянистых растений богатых кальцием и магнием, происходит более активное, по сравнению с почвами пойменных лесов, закрепление в минеральной толще профиля гумусовых соединений в форме гуматов кальция и прочно связанных комплексов с глинистыми минералами и минералами на основе оксидов и гидроксидов железа и алюминия.

Выявлена тесная связь состава, строения и свойств препаратов гумусовых кислот с генезисом, особенностями гидрологического режима, характером растительного покрова, под пологом которого формируются аллювиальные почвы. Установлено, что в аллювиальных почвах таежной зоны в процессе гумусообразования формируется система гуминовых кислот (ГК), представленная гиматомелановыми (4–10%) и бурыми (90–96%) ГК, при полном отсутствии фракции черных ГК. Отсутствие данной фракции в составе гуминовых кислот сближает аллювиальные почвы по составу гумуса с подзолистыми почвам, формирующимися на водоразделах. Все исследованные ГК, вне зависимости от генезиса рассмотренных аллювиальных почв, имеют выраженный восстановительный характер. Степень окисленности варьирует от -0.14 до -0.41 . По мере нарастания степени увлажнения, происходит достоверное снижение доли углерода в макромолекулах ГК, возрастание в них доли алифатических структур и снижение степени окисленности. На оптические свойства и кислотно-основные параметры ГК оказывает влияние не только гидрологический режим почв, но и тип растительности, в то время как аминокислотный состав гидролизатов ГК (6 н НСl) тесно связан с генезисом почвенных горизонтов. В составе всех ГК преобладают нейтральные неполярные и кислые аминокислоты (АК). В гумусоаккумулятивных горизонтах всех исследованных почв, по сравнению с органогенными, отмечено возрастание доли кислых АК при снижении доли нейтральных неполярных.

Фульвокислоты (ФК) аллювиальных почв по содержанию углерода близки к ГК, но в отличие от последних содержат в 1.4–1.6 раза меньше азота, в 1.2–1.7 раза меньше водорода и почти в два раза больше кислорода. В аминокислотном составе ФК относительно повышено содержание кислых аминокислот (37–41% от суммы) и резко снижена доля аминокислот основного характера (5–6% от суммы), по сравнению с ГК, в которых содержание этих групп составляет соответственно 28–29 и 12–14% от суммы идентифицированных аминокислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта программы Президиума РАН № 12-Т-4-1006 «Экологические качества эталонных почв европейского северо-востока России, их биоорганический потенциал как критерий продуктивности и охраны в свете подготовки Красной книги почв Республики Коми».

ЛИТЕРАТУРА

Лантева Е.М., Балабко П.Н. Особенности формирования и использования пойменных почв долины р. Печоры. Сыктывкар, 1999. 204 с.

Трансформация почв и растительности в процессе зарастания пойменных лугов таежной зоны / *Е.М. Лантева, С.В. Дегтева, А.А. Таскаева, Ф.М. Хабибуллина* // Освоение Севера и проблемы природовосстановления: Матер. V Междунар. конф. Сыктывкар, 2002. С. 66–76.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПОСТПИРОГЕННЫХ ПОЧВ

Е.Ю. Максимова, Е.В. Абакумов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, Россия
E-mail: doublemax@yandex.ru, e_abakumov@mail.ru

Изменения органического вещества почвы, вызванные действием огня или высокой температуры, приводят к формированию так называемого «пирогенно-преобразованного гумуса» (*pyromorphic humus*) (Gonzalez-Perez et al., 2004). При температурах 250–500 °С при неполном сгорании древесных остатков образуется черный углерод «*black carbon*» (Baldok, Smernik, 2002).

Обобщенные научные данные по этому вопросу (Almendros et al., 1990; Schulze et al., 2000; Gonzalez-Perez et al., 2004) говорят о том, что, с одной стороны, гумусовое состояние почвы претерпевает определенные изменения в ходе пожаров, а с другой, – очевидно отсутствие единого мнения на вопрос о процессах, протекающих при воздействии пожаров на систему почвенного органического вещества.

Объект исследования – серогумусовые супесчаные почвы в степных островных сосновых борах на древних аллювиальных волжских песках в районе г. Тольятти Самарской области. Эти бора были подвержены воздействию катастрофических лесных пожаров в 2010 г. Серогумусовые почвы в них исследованы на трех ключевых участках: на участках воздействия низового и верхового пожаров и на контрольном участке. Элементный состав гуминовых кислот определяли с помощью СНН-анализатора.

Органическое вещество природных почв содержит гораздо больше углерода, азота и водорода в своем составе, чем в почвах пожарищ, что свидетельствует об окислении органических веществ. Наиболее выраженным процессом трансформации органического вещества является потеря кислорода молекулами, что вполне логично при термическом окислении.

Сравнительная характеристика элементного состава гуминовых кислот исследуемых объектов при помощи атомных отношений позволяет сделать вывод о том, что ГК послепожарных почв существенно отличаются от фоновых.

Пользуясь величиной отношения H/C , можно приблизительно идентифицировать тип строения углеродного скелета молекулы (Орлов и др., 2005). По этому отношению видно, что на фоновом участке в составе гуминовых кислот значительную долю составляют алифатические фрагменты, в то время как в результате пожара их количество заметно уменьшается, и увеличивается доля кислородсодержащих и ароматических компонентов. По относительному содержанию углерода в молекулах гуминовых препаратов можно сказать, что происходит увеличение обуглерожённости молекул в ряду: фон → низовой пожар → верховой пожар; а отношение H/C свидетельствует о том, что степень гидрогенизированности снижается в том же ряду. Для гуминовых кислот почв верхового и низового пожара характерна дегидрогенизация молекул ГК, причем для верхового пожара в большей степени. Дегидрогенизация может происходить либо в результате потери водорода (абсолютная дегидрогенизация), либо в результате окисления (относительная дегидрогенизация).

Одновременное уменьшение атомных соотношений H/C и O/C при пожарах указывает на существенную потерю кислородсодержащих функциональных групп при увеличении степени ароматизации молекул ГК. Как показано в литературе (Almendros et al., 1990; Schulze et al., 2000; Gonzalez-Perez et al., 2004), вызванные высокой температурой реакции дегидратации и полимеризации приводят к накоплению большого числа ароматических структур, в том числе и азотсодержащих гетероциклических соединений.

Степень обогащенности гуминовых кислот азотом, определяемое по отношению C/N , уменьшается в результате действия пожаров, что свидетельствует о том, что происходит трансформация структуры и состава молекул, которая сопровождается восстановлением, диагностирующимся по явному изменению степени окисления (что подтверждает дегумификацию при пожаре) и по сужению отношения O/C , и повышением содержания азота в молекуле ГК. Возможно, это происходит за счет образования гетероциклов с азотом.

Показателем количества «детритного» тонкодисперсного гумуса является содержание легкой фракции органического вещества. Эта фракция представлена либо слаборазложившимися органическими остатками, либо фракцией черного органического углерода *black carbon*. Легкая фракция органического вещества почв выделяется в ходе фракционирования по плотности органического вещества почв «*density fractionation*».

Содержание легкой фракции в верхних горизонтах почв пожарищ в 2010 г. было меньше, чем в контроле. Среднее содержание легкой фракции варьируется в данном случае от 12 до 20%. Это свидетельствует о том, что хорошо разложившиеся формы гумуса доминируют в органическом веществе изученных почв. Содержание легкой фракции при низовом пожаре (9–13%) меньше, чем при верховом (12–16%) и намного меньше контрольного участка (16–19%). Таким образом, в составе легкой фракции органического вещества также присутствует черный углерод *black carbon*.

Органическое вещество почв пожарищ и фоновых участков формирует достаточно разнородные группы. Главным отличием в степени неоднородности групп гуминовых кислот является соотношение водорода, кислорода и углерода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов мол-а-вед 12-04-33017 и мол_а 14-04-32132.

ЛИТЕРАТУРА

Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высшая школа, 2005. 558 с.

Almendros G., Gonzalez-Vila F.J., Marten F. Fire-induced transformation of soil organic matter from an oak forest: an experimental approach to the effects of fire on humic substances // Soil Sci. 1990. Vol. 149. P. 158–168.

Baldock J.A., Smernik R.J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood // Org Geochem. 2002. Vol. 33. P. 1093–1109.

Gonzalez-Perez J.A., Gonzalez-Vila F.J., Almendros G., Knicker H. The effect of fire on soil organic matter – a review // Environment International. 2004. Vol. 30. P. 855–870.

Schulze E.D., Wirth C., Heimann M. Managing forests after Kyoto // Science. 2000. Vol. 289. P. 2058–2059.

ЭМИССИЯ CO_2 В ПОЧВАХ ПРИРОДНЫХ ЛАНДШАФТОВ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ

Л.Н. Пуртова, Н.М. Костенков

Биолого-почвенный институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: Purtova@ibss.dvo.ru

Одна из важнейших функций гуминовых веществ в биосфере – регуляторная, которая проявляется во влиянии на парниковый эффект. Современное содержание CO_2 в атмосфере увеличилось за XX в. с 280 до 380 ppm. При этом за последние 100 лет содержание углерода в атмосфере возросло на 30% (Дырин, Инишева и др., 2014). Глобальная климатообразующая роль почвенного покрова заключается в том, что в метровом слое почвы содержится вдвое больше углерода, чем во всей атмосфере, а дыхание почвы более чем на порядок превосходит количество CO_2 , выделяемого при сжигании топлива (Заварзин, Кудеяров, 2006). Выделение углекислоты может быть объективным индикатором интенсивности разложения органического вещества почвы и позволяет охарактеризовать одну из важнейших сторон биологического круговорота веществ. В автоморфных почвах CO_2 – практически единственное летучее соединение, в виде которого происходят потери углерода. В связи с этим исследование динамики скорости продуцирования углекислоты дает представление не только о напряженности биологических процессов, но и позволяет оценить потери органического вещества вследствие минерализации (Кудеяров, Курганова, 2005). Все это указывает на необходимость изучения эмиссии диоксида углерода почвенным покровом и важную роль при этом органического вещества почв. Почвы Дальнего Востока являются практически неизученными в отношении почвенного дыхания, что представляет собой основную трудность и увеличивает неопределенность при оценке общего дыхания почв Российской Федерации (Кудеяров, Курганова, 2005). Незнанием остаются показатели эмиссии CO_2 почв природных ландшафтов, что в значительной степени и определило актуальность проведения данных исследований.

Цель работы – количественное определение эмиссии CO_2 из почв природных ландшафтов в условиях *in exr*. В задачу исследований входило изучение изменений в показателях эмиссии CO_2 в почвах, сформированных при различных условиях увлажнения и типах ОВ режимов. Объектом исследований, согласно классификации 2004 г., явились автоморфные почвы – буроземы типичные с окислительным режимом по профилю ($Eh = 520\text{--}740$ мВ); тек-

стурно-метаморфические типичные с контрастным ОВ режимом в верхней части профиля ($Eh = 200-675$ мВ) и окислительным в нижней ($Eh=570-670$ мВ); полугидроморфные почвы – темногумусовые подбелы глеевые с контрастным ОВ режимом в верхних и переменным в нижних горизонтах ($Eh = 105-700; 375-675$ мВ); гидроморфные – темногумусовые глеевые с резко контрастным ОВ режимом в верхних и преимущественно восстановительным в нижних горизонтах ($Eh = (-150)-675; 200-475$ мВ); заболоченные почвы – торфяные эуτροφные с восстановительным режимом по всему профилю ($Eh = (-200)-600$ мВ) (Костенков, 1987). Эмиссию CO_2 определяли абсорбционным методом (Шарков, 1987) в условиях *in exp.* Исследования вели при влажности 60% от полной влагоемкости.

Проведенными исследованиями установлено, что высокие показатели удельной эмиссии $C-CO_2$ свойственны автоморфным почвам – текстурно-метаморфическим типичным с контрастным ОВ режимом в верхней части профиля и окислительным в нижней – 8.3 $C-CO_2$ т (га·год) и буроземам типичным – 7.6 т (га·год) с окислительным режимом по всему профилю. Как правило, это почвы, согласно оценочным шкалам, предложенным Д.С. Орловым с соавторами (2004), с очень высоким (12.2%) и высоким (10.0%) содержанием гумуса. Высокие показатели биогенности данных почв (Щапова, 1994) усилили процессы минерализации органического вещества микрофлорой, что способствовало возрастанию эмиссии CO_2 . Данные типы почв, согласно градации по показателям удельной эмиссии $C-CO_2$, для почв России, разработанной В.М. Кудяровым (2006), входят в девятую группу почв с параметрами удельной эмиссии $C-CO_2$ 6.0–9.0 т (га·год).

В полугидроморфных почвах темногумусовых подбелах глеевых с контрастным ОВ режимом в верхних и переменным в нижних горизонтах со средним уровнем содержания гумуса (7.8%) и средними показателями биогенности почв, показатели удельной эмиссии несколько снижались и составили 5.6 $C-CO_2$ т (га·год). В гидроморфных темногумусовых глеевых почвах с резко контрастным ОВ режимом в верхних и преимущественно восстановительным в нижних горизонтах с высокими показателями содержания гумуса (8.0%) и более низкой биогенностью показатели удельной эмиссии составили 5.6 $C-CO_2$ т (га·год), что позволило их отнести к восьмой группе почв. В заболоченных почвах, торфяных эуτροφных с восстановительным режимом по профилю, из-за создания анаэробных условий и ухудшением газообмена между почвой и надпочвенным воздухом, а также более низкой биогенностью, показатели удельной эмиссии снижались до 2.6 $C-CO_2$ т (га·

год), что позволило их отнести к шестой группе почв с показателями удельной эмиссии $C-CO_2$ 2.2–3.0 т (га·год).

Таким образом, как показали результаты проведенных исследований, почвы юга ДВ России существенно различаются по параметрам удельной эмиссии $C-CO_2$ и входят в девятую, восьмую и шестую группы почв. Более высокие параметры эмиссии свойственны для автоморфных почв (буроземы типичные, текстурно-метаморфические типичные) с высокими показателями содержания гумуса и высокой биогенностью с окислительным и контрастным окислительно-восстановительным режимом по профилю, более низкие параметры характерны для заболоченных почв (торфяники эуτροφные) с восстановительным режимом по профилю. Промежуточное положение занимают полугидроморфные темно-гумусовые подбелы глеевые с высоким содержанием гумуса, контрастным ОВ режимом в верхних и переменным в нижних горизонтах и средней биогенностью.

ЛИТЕРАТУРА

Дырин В.А., Инишева Л.И., Сергеева М.А., Смирнова О.Н. Торфяные экосистемы в стратегии устойчивого развития // Живые и биокосные системы. 2014. Вып. № 5. С. 1–8.

Заварзин Г.А., Кудяров В.Н. Почва как главный источник углекислоты и резервуар органического углерода на территории России // Вестник РАН. 2006. Т. 76. № 1. С. 14–29.

Классификация и диагностика почв России. М.: Изд-во Ойкумена, 2004. 341 с.

Костенков Н.М. Окислительно-восстановительные режимы в почвах периодического увлажнения. М.: Наука, 1987. 192 с.

Кудяров В.Н., Курганова И.Н. Дыхание почв России. Анализ базы данных многолетнего мониторинга. Общая оценка // Почвоведение. 2005. № 9. С. 1112–1121.

Кудяров В.Н. Вклад почвенного покрова России в мировой биогеохимический цикл углерода. Почвенные процессы и пространственно-временная организация почв. М.: Наука, 2006. С. 345–361.

Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Розанова М.С. Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // Почвоведение. 2004. № 8. С. 918–926.

Шарков И.Н. Сравнительная характеристика двух модификаций абсорбционного метода определения дыхания почв // Почвоведение. 1987. № 10. С. 153–157.

Щапова Л.Н. Микрофлора почв юга Дальнего Востока России. Владивосток: Изд-во ДВО РАН, 1994. 172 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ГУМУСНОГО СОСТОЯНИЯ ЧЕРНОЗЕМОВ ХАКАСИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДЕФЛЯЦИИ И МЕРОПРИЯТИЙ ПО БОРЬБЕ С НЕЮ

В.К. Савостьянов, Н.В. Кутькина, И.Г. Еремина

Научно-исследовательский институт аграрных проблем Хакасии РАСХН,
Абакан, Россия

E-mail: savostyanov17@yandex.ru

В почвенном покрове степной зоны Хакасии преобладают обыкновенные, и в меньшей мере, южные черноземы, занимающие более 70% ее площади. Большей частью это малогумусные маломощные почвы, что связано со сравнительно небольшой массой напочвенного растительного покрова и особенностями гидро-термических условий. Формирование почв здесь шло под постоянным влиянием ветра, на что обращали внимание П.С. Паллас (1788) и Л.И. Прасолов (1914). Отрицательное влияние ветровой эрозии (дефляции) на почвы Хакасии отмечал Н.Д. Градобоев (1954). Более значительным влияние ветровой деятельности на почвы стало после освоения в Хакасии 425 тыс. га целинных земель в 1954–1956 гг., что потребовало срочной разработки систем мер по борьбе с дефляцией для предотвращения разрушения почв и создания возможности ведения эффективного сельскохозяйственного производства. Вопросы гумусного состояния почв при проведении этой работы, оценки предлагаемых почвозащитных мероприятий всегда были в центре внимания наших исследований в последние полвека.

Проведенный сравнительный анализ современных и погребенных почв под курганными насыпями (III в. до н.э.) и золотыми наносами (XVII в. до н.э.), в том числе групповой и фракционный состав гумуса и спорово-пыльцевых спектров их верхних горизонтов, позволил сделать вывод о неизменности почвенного и растительного покрова в историческом прошлом, что предопределяет трудности создания защитных лесных насаждений в ранее безлесных степных районах и осуществления других почвозащитных мероприятий.

Специально поставленными наблюдениями во время пыльных бурь было установлено, что выдуваемый из верхних слоев почвы материал, переносимый ветром на высоте 10–20 см от ее поверхности, состоит преимущественно из фракций мелкого песка (46–55%) и ила (28–30%). С увеличением высоты над поверхностью почвы, масса переносимого материала значительно уменьшается, а количество тонких (илистых) частиц в нем увеличивается. Переносимый материал значительно богаче почв гумусом, илистыми частицами, азотом, фосфором и калием, содержит больше каль-

ция и магния. Вместе с почвой выносятся и неразложившиеся растительные остатки, составляющие до 2–3% общей массы переносимого ветром мелкозема. Последний безвозвратно теряется для почв конкретных полей, так как уносится за их пределы, отлагаясь на различных расстояниях в зависимости от размера частиц почвы. При этом наиболее тонкая часть материала переносится ветром на десятки и сотни километров и отлагается в лесах горного обрамления степной зоны. По мере удаления от очагов дефляции, сильноперевеянные почвы сменяются менее перевеянными и далее слабоперевеянными с преобладанием навеивания и с большим содержанием гумуса (Орловский и др., 1967).

Свидетельством многовекового разрушения почв ветром является наличие в профиле супесчаных почв нескольких (до семи) погребенных гумусовых горизонтов разной мощности. Исследованиями выявлена различная возможность древесных и травянистых растений использовать питательные вещества погребенных гумусовых горизонтов. Благодаря наличию эктотрофной микоризы сосна способна использовать для питания труднодоступные органические соединения гумуса, яровая же пшеница с эндотрофной микоризой не обладает этой способностью (Савостьянова, 1976).

Под трехрядными полегающими лесными полосами из лиственницы сибирской 25-летнего возраста на южных и обыкновенных черноземах отмечено увеличение мощности гумусовых горизонтов и содержания гумуса, и в целом улучшение свойств почв, как по сравнению с прилегающей к лесным полосам пашней, так и с исходными их показателями.

Под влиянием длительного (40 лет) орошения дождеванием обыкновенных черноземов отмечено увеличение мощности гумусового горизонта. Запасы гумуса в полуметровом слое почвы возросли на 41 т/га. При нарушении режима орошения – использовании высоких поливных норм или дождевальных машин с более высокой интенсивностью дождя, чем впитывающая способность почвы, возникает ирригационная эрозия, ведущая к образованию твердого стока с более высоким содержанием гумуса, чем в орошаемых почвах, что ведет к их деградации.

Деградированные почвы, подвергнувшиеся стихийной консервации в годы «реформирования» сельского хозяйства в конце XX в., в процессе залежеобразования за 25–35 лет восстанавливают их растительный покров до состояния целины. Однако восстановление плодородия почв, в том числе содержания гумуса, происходит значительно медленнее и, предположительно, потребует более 100 лет.

Длительное сельскохозяйственное использование черноземов Хакасии привело к значительному уменьшению содержания гумуса, азота, фосфора и калия. Так, по данным мониторинговых наблюдений агрохимической службы, средневзвешенное содержание гумуса в почвах Хакасии за 35 лет уменьшилось с 5,6 до 4,2%. При этом доля малогумусных почв возросла вдвое (до 53% от общей площади). Основными причинами столь заметного снижения гумуса является дефляция и, в меньшей степени, его минерализация. Вместе с тем изучение изменения почв государственных сохозучастков за полвека после их создания, в сравнении с почвами прилегающих производственных полей и исходным состоянием почв, показало отсутствие ухудшения почв, их гумусного состояния и свойств, что подчеркивает важность соблюдения высокого уровня агротехники в возделывании сельскохозяйственных культур и применении почвозащитных мероприятий.

Для предотвращения деградации почв и улучшения их гумусного состояния необходимо применение разработанных учеными региона почвозащитных технологий использования земельных ресурсов с полным учетом свойств и особенностей почв (Савостьянов, 2013). Нужно отказаться от чистых паров. В связи с разрушительными процессами дефляции в полях чистого пара и большой минерализацией гумуса при частых переменах увлажнения и высыхания верхнего слоя черноземов Хакасии и высоких температурах летних месяцев, необходима замена их сидеральными. Выращивание донника в паровом поле позволяет привнести в почву до 25–35 т/га свежего органического вещества за счет заделки в почву его надземной массы и корней и тем самым создать условия для улучшения гумусового состояния почв и повышения их плодородия.

ЛИТЕРАТУРА

Градобоев Н.Д. Природные условия и почвенный покров левобережной части Минусинской впадины // Почвы Минусинской впадины. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 7–183.

Паллас П.С. Путешествия по разным провинциям Российского государства. Ч. 3, половина 1, 1772 и 1773 гг. СПб., 1788. С. 461.

Прасолов Л.И. Почвенно-географический очерк северо-западной части Минусинского уезда // Тр. почв.-ботан. экспед. по исслед. колонизационных районов Азиатской России. Ч. I, вып. 2. СПб., 1914. 120 с.

Савостьянов В.К. Рациональное использование почв засушливых территорий юга Средней Сибири в современных условиях / Почвы засушливых территорий, их рациональное использование, предотвращение деградации и опустынивания. Абакан, 2013. С. 87–98.

Савостьянова З.А. Погребенные почвы Хакасии, их состав, свойства и влияние на рост растений: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М.: МГУ, 1976. 29 с.

ГУМУСНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВ УКРАИНЫ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ**Е.В. Скрыльник, С.А. Балюк**

Национальный научный центр

«Институт почвоведения и агрохимии им. А.Н. Соколовского», Украина

E-mail: pochva@meta.ua

Процессы изменений форм хозяйствования и собственности на землю, ставшие основным преобразованием в аграрном секторе Украины в последние годы, к сожалению, отрицательно сказались на плодородии почв. Почвы потеряли значительную часть гумуса, самые плодородные в мире черноземы превратились в почвы со средним уровнем плодородия и продолжают ухудшаться. Сопоставление гумусированности со времен В.В. Докучаева (1882 г.) с современным состоянием свидетельствует о том, что потери гумуса за 130-летний период достигли 22% в лесостепной, 19.5 – в степной и 19% – в полесской зонах Украины. Наибольшие потери гумуса произошли в период 60–80 гг. прошлого столетия и обусловлены они резкой интенсификацией сельскохозяйственного производства за счет увеличения площадей под пропашными культурами, в первую очередь сахарной свеклой и кукурузой. В этот период ежегодные потери гумуса были в пределах 0.55–0.60 т/га. Только с 1985 по 1990 г. в определенной мере удалось приостановить темпы ухудшения плодородия почв. Более того, в 1990 г., когда уровень ежегодного внесения навоза достиг 8.4 т/га, а минеральных удобрений – 150–170 кг/га, а в некоторых областях превысил даже соответственно 15 т/га и 200 кг/га, впервые было достигнуто простое воспроизводство плодородия. По результатам последнего тура агрохимической паспортизации земель сельскохозяйственные почвы Украины характеризуются, в основном, средним (2–3%) и повышенным (3–4%) содержанием гумуса – их площадь составляет 16.4 млн. га (66.1% от обследованной). С низким (1–2 %) и очень низким (менее 1%) содержанием гумуса почвы песчаного и супесчаного гранулометрического состава, которые распространены преимущественно в зоне Полесья – Волынская (87%), Житомирская (61.4%), Черниговская (47.1%) и Ровенская (44.9%) области. Большие площади с низким содержанием гумуса также во Львовской, Черновицкой, Донецкой, Закарпатской и Киевской областях. По данным Государственного технологического центра охраны плодородия почв, потери гумуса при существующей структуре в среднем по Украине за последние пять лет составили 620 кг/га. В зависимости от выращиваемой культуры потери гумуса растут в ряду: однолетние и многолетние травы → картофель → пшеница → лен → зернобобовые → кукуруза

на зерно → кукуруза на силос и зеленый корм → кормовые корнеплоды → сахарная свекла → подсолнечник → овощные культуры.

Основные положения управления гумусным состоянием почв в современных условиях сводятся к следующему: внедрение в производство почвозащитных севооборотов с оптимальным соотношением культур, а также расширение площадей под многолетними травами, особенно бобовыми, выращивание промежуточных культур и сидератов, замена чистых паров занятыми. Для предотвращения современной негативной тенденции уменьшения гумуса в почвах надо иметь в виду, что культурам сплошного высева присуще наименьшее значение фактора минерализации органических веществ. Насыщенность севооборотов пропашными культурами (сахарная свекла, кукуруза) с одновременным уменьшением площадей под бобовыми, наоборот, усиливает процессы минерализации гумуса. Следовательно, для обеспечения простого воспроизводства плодородия почв необходимо пересмотреть существующие севообороты с целью уменьшения удельного веса пропашных культур и привести их в соответствие с рекомендациями по оптимальному соотношению сельскохозяйственных культур в севооборотах в разных почвенно-климатических зонах Украины. По данным Государственного технологического центра охраны плодородия почв потери гумуса при существующей структуре в среднем по Украине за последние пять лет составили 620 кг/га. В зависимости от выращиваемой культуры потери гумуса растут в ряду: однолетние и многолетние травы → картофель → пшеница → лен → зернобобовые → кукуруза на зерно → кукуруза на силос и зеленый корм → кормовые корнеплоды → сахарная свекла → подсолнечник → овощные культуры. В зерно-паро-пропашных севооборотах потребность в органических удобрениях для достижения бездефицитного баланса составляет на черноземах типичных 10 т/га севооборотной площади. Сокращение на 10% площадей пропашных культур в севооборотах и замена черного пара на занятый, уменьшает потребность в органических удобрениях для бездефицитного баланса гумуса на 40 и 60% при введении 20% площадей, занятых многолетними травами. Заделка побочной продукции растениеводства в почву уменьшает дополнительную потребность в органических удобрениях в первом случае на 30–37, а во втором – на 65–90%. В севооборотах с многолетними травами и заделкой всей побочной продукции достигается расширенное воспроизводство гумуса даже при отсутствии применения органических удобрений. К мерам, которые дают возможность увеличить поступления органических веществ в почву, кроме применения навоза, принадлежит пожнивным остаткам и, прежде всего,

соломе озимой пшеницы. В условиях валового сбора зерна на уровне 40 млн. т в стране образуется 40–45 млн. т соломы ежегодно, из них до 40% целесообразно использовать как органические удобрения. Учитывая площадь озимых культур (около 7 млн. га), заделка пожнивных остатков позволяет сэкономить более 100 тыс. т азота, 70 тыс. т фосфора и 250 тыс. т калия в год. По гумусовому эквиваленту 37 ц соломы соответствуют 100 ц подстилочного навоза, или 270 ц зеленого удобрения. Подсчитано, что с 50 ц/га сухого вещества соломы в почву поступает 5 ц/га органического вещества, с пожнивными остатками – 10 ц/га, с корнями массой 25 ц/га – 4 ц/га. Сидерацию необходимо рассматривать как многофункциональный агротехнический прием земледелия, который положительно влияет на почву, производительность и качество культур. Решая задачи оптимизации гумусового состояния и режима органического вещества почвы, необходимо исходить из того, что их регулирование должно осуществляться всеми средствами (оптимизацией соотношения угодий, севооборотов, обработки, применением мелиоративных мероприятий и удобрений). Сидераты необходимо рассматривать не только как источник биогенных элементов, а в большей степени как способ, который ограничивает их непроизводительные потери и обеспечивает более высокую усвояемость культурными растениями. Многолетний люпин накапливает до 20–30 т/га и более корней, из которых в почве образуется до 2–4 т/га гумуса. Запахивание этой массы люпина на удобрение может заменить внесение в почву 30–80 т/га навоза, или 150–400 кг/га азота. Уменьшение минерализации органического вещества и увеличение удельного веса процессов гумификации до 50% можно достичь в случае глубокого запахивания органических материалов. Мелкая обработка почвы (дискование) ускоряет минерализацию. Целесообразным вариантом стабилизации гумусного состояния почв, является сочетание минимальной обработки со вспашкой.

В ННЦ «ИПА им. А.Н. Соколовского» разработаны нормативы гумификации для почв тяжелого гранулометрического состава, при условии внесения органических удобрений в рекомендованных нормах, заделки их в пахотный слой 0–30 см без дополнительного внесения минеральных удобрений. Для среднесуглинистых почв нормативы уменьшаются на 10%, легкосуглинистых – на 20, супесчаных – на 50, глинисто-песчаных – на 85%. Увеличение норм внесения органических удобрений от рекомендованных в 1.5 раза уменьшает коэффициент гумификации на 10%, в два раза – на 15. Однозначное влияние на гумификацию оказывает глубина заделки навоза – чем глубже, тем большее количе-

ство собственно гумусовых веществ образуется из одного и того же количества органических удобрений. При поверхностной заделке (0–10 см) коэффициент гумификации уменьшается от среднего показателя на 25%, при заделке на глубину 15–20 см – равен среднему показателю, при заделке на глубину 25–30 см – увеличивается на 60%. При совместном использования навоза и минеральных удобрений в рекомендованных дозах коэффициенты гумификации увеличиваются на 10%. Значительное влияние оказывает совместное внесение минеральных удобрений (особенно азотных) вместе с пожнивными остатками, коэффициент гумификации в этом случае увеличивается на 23–25%.

ИЗМЕНЕНИЕ БИОМАССЫ И МОРТМАССЫ ПАШЕН, ПЕРЕВЕДЕННЫХ В СЕНОКОСЫ И ПАСТБИЩА В ПЕРИОД 1990–2012 ГОДОВ

Н.С. Смирнов, А.А. Романовская

Институт глобального климата и экологии Росгидромета и РАН, Москва, Россия
E-mail: smns-80@rambler.ru

Антропогенные воздействия на экосистемы, в частности смена вида эксплуатации земель, изменяют запасы углерода экосистем и оказывают заметное влияние на интенсивность и направленность потока CO_2 между ними и атмосферой. В России в течение последних десятилетий в силу политических и экономических преобразований прекращено использование до 30 % пахотных угодий (Романовская, 2006). Бывшие пашни могут переходить в разные категории земель: земли поселений, лесной фонд, пастбища и сенокосы и др. Очевидно, что подобная смена вида землепользования приводит к накоплению запасов углерода в живой биомассе, мертвом органическом веществе и в почвах.

Цель данной работы – оценить изменения в живой биомассе и мертвом органическом веществе земель пашен, переводимых в пастбища и сенокосы.

Используемая в этой работе методология заключается в оценке разницы средних запасов биомассы надземной и подземной частей до и после конверсии. Период конверсии до достижения стационарного состояния резервуара углерода биомассы растений сенокосов и пастбищ был принят равным 20 годам (Руководящие указания..., 2003). Запасы углерода в резервуаре биомассы и мортмассы до конверсии были приняты равными нулю. Средние запасы углерода надземной и подземной биомассы, а также надземной

и подземной мортмассы кормовых угодий были определены по национальным данным экспериментального исследования запасов фитомассы луговых ценозов в разных биоклиматических зонах России (Базилевич, 1993). Экспериментальные данные были усреднены по каждой из зон и определены их погрешности. Для перевода количества сухого вещества фитомассы в запасы углерода использован переводной коэффициент 0.45 (Левин, 1977). Для перевода количества сухого вещества мортмассы в запасы углерода использован коэффициент 0.40 (Руководящие принципы..., 2006).

Площади земель пашен, переводимых в пастбища и сенокосы, были рассчитаны как разница между статистическими данными по общей площади сельскохозяйственных угодий и суммой культивируемых земель в целом по РФ и отдельно для каждого региона по данным государственной статистики (Сельское хозяйство в России, 1995, 1998, 2000, 2002; Российский статистический ежегодник, 2005-2013; Земельный фонд РФ, 2007–2013). Общая площадь пашенных земель, выведенных из сельскохозяйственного использования с 1990 по 2012 г. включительно, составила 29.8 млн. га. В 2006, 2008, 2009 и 2011 гг. часть ранее заброшенных пашен была вновь распахана. Наибольшие площади заброшенных земель были распаханы в 2006 г. (2948 тыс. га). Наименьшая площадь распахана в 2011 г. – 808 тыс. га земель, переведенных в кормовые угодья. Очевидно, что для этого были использованы земли, на которых не успели полностью сформироваться луговые сообщества, т.е. заброшенные в течение двух-трех последних лет. В 2007 и 2012 гг. изменение площади заброшенных земель было минимальным – 217 и 335 тыс. га соответственно.

Учитывая принятый период конверсии, полученные коэффициенты по запасам углерода до и после конверсии были разделены на 20. Таким образом, в среднем при преобразовании пахотных земель в земли кормовых угодий в резервуаре биомассы ежегодно накапливается 0.358 т С/га/год, в резервуаре мортмассы – 0.296 т С/га/год. С учетом того, что площади переведенных земель из пахотных в кормовые угодья являются кумулятивными с 1990 г., для расчетов изменений запасов углерода в биомассе и мортмассе были определены площади не старше 20 лет после их перевода. Результаты расчетов представлены в таблице.

Как видно из приведенной таблицы, до 2005 г. происходило увеличение количества углерода биомассы и мортмассы на бывших пашнях, переведенных в пастбищные и сенокосные земли. В дальнейшем, после 2005 г., началось снижение значений углерода биомассы и мортмассы. В первую очередь это связано со стабилизацией этих резервуаров углерода на землях, заброшенных в

**Запасы углерода в биомассе и мортмассе земель,
переведенных из пахотных в кормовые угодья**

Годы	Площадь залежей с учетом периода конверсии, тыс. га	Запасы углерода биомассы, тыс. т	Запасы углерода мортмассы, тыс. т
1990	1167.6	417.7	345.6
1991	2390.3	855.1	707.5
1992	4271.2	1528.0	1264.3
1993	6824.6	2441.5	2020.1
1994	9279.3	3319.7	2746.7
1995	11442.9	4093.7	3387.1
1996	13259.1	4743.4	3924.7
1997	15708.6	5619.8	4649.7
1998	19680.0	7040.5	5825.3
1999	23803.4	8515.7	7045.8
2000	26056.4	9321.7	7712.7
2001	27094.9	9693.2	8020.1
2002	28265.2	10111.9	8366.5
2003	33040.6	11820.3	9780.0
2004	34075.5	12190.5	10086.4
2005	36364.3	13009.3	10763.8
2006	32816.2	11740.0	9713.6
2007	33032.9	11817.5	9777.7
2008	30085.1	10763.0	8905.2
2009	28304.1	10125.8	8378.0
2010	29074.8	10401.5	8606.1
2011	27043.4	9674.8	8004.9
2012	25497.7	9121.8	7547.3

начале 1990-х гг., распашкой свежезаброшенных пашен и стабилизацией площадей пашенных земель.

ЛИТЕРАТУРА

Базилевич Н.И. Биологическая продуктивность экосистем Северной Евразии. М.: Наука, 1993. 293 с.

Земельный фонд РФ на 1 января 2007 года. Минэкономразвития и торговли РФ, Роснедвижимость, ФГУП «ФКЦ «Земля». М., 2007. 269 с.

Земельный фонд РФ. М.: Росреестр, 2008; М.: Росреестр, 2009.

Земельный фонд РФ. М.: Росреестр, ФГУП «ФКЦ «Земля», 2010. 710 с.; М.: Росреестр, ФГУП «ФКЦ «Земля», 2011. 711 с.; М.: Росреестр, ФГУП «ФКЦ «Земля», 2012. 695 с.; М.: Росреестр, ФГУП «ФКЦ «Земля», 2013. 694 с.

Левин Ф.И. Количество растительных остатков в посевах полевых культур и его определение по урожаю основной продукции // *Агрохимия*. 1977. № 8. С. 36–42.

Романовская А.А. Органический углерод в почвах залежных земель России // *Почвоведение*. 2006. № 1. С. 52–61.

Российский статистический ежегодник. Стат. сборник. М.: Росстат РФ, 2005–2013.

Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК. Программа МГЭИК по национальным кадастрам парниковых газов. МГЭИК, 2006.

Руководящие указания по эффективной практике для землепользования, изменений в землепользовании и лесного хозяйства. Программа МГЭИК по национальным кадастрам парниковых газов. МГЭИК, 2003.

Сельское хозяйство в России. Стат. сборник. М.: Госкомстат России, 1995. 503 с.; М.: Госкомстат России, 1998. 448 с.; М.: Госкомстат России, 2000. 414 с.; М.: Госкомстат России, 2002. 448 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ГУМУСНОГО СОСТОЯНИЯ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БИОМАССЫ ЗЕЛЕННОГО УДОБРЕНИЯ

А. Шлепетене¹, Л. Трипольская², Д. Романовская²

¹ Институт земледелия ЦАЛНЛ, Академия, Кедайняйский р-н, Литва

² Вокеский филиал ЦАЛНЛ, Вильнюс, Литва

E-mail: alvyra@izi.lt

В последние десятилетия для сохранения запасов гумуса пахотных почв все шире используются промежуточные посевы зеленого удобрения (ЗУ). Его влияние на почву определяется количеством и качеством вносимой биомассы, а также зависит от микробиологической активности почвы и гидротермического режима (Тулина и др., 2009; Wivstad et al., 2003). По данным F. Azam (2002), простые углеродосодержащие соединения ЗУ разлагаются в почве уже в течение первых дней, в то время как деструкция лигнина происходит медленно. Установлено, что 56–67% соединений лигнина включается в новообразованные гумусовые соединения. Скорость разложения растительных остатков зависит и от соотношения C:N. Биомасса с высоким содержанием азота разлагается в почве значительно быстрее, чем с широким соотношением C:N (Попов, 2004). **Thuries et al. (2002) отмечают, что скорость разложения определяет не только соотношение C:N, но и соотношение лигнина и углерода. Часть лигнина растительных остатков в результате окислительно-восстановительных реакций окисляется и трансформируется в гумусовые вещества (Бамбалов, 2011). Минерализация внесенной биомассы растений интенсивнее происходит в первый год, а через 10 лет в почве остается не более 10% внесенного количества углерода (Katterer, 20012).**

Цель данных исследований – определить влияние различных видов пожнивного зеленого удобрения (клевер красный (*Trifolium pratense* L.), ежа сборная (*Dactylis glomerata* L.), смесь клевера красного и ежи сборной, озимая рожь (*Secale cereale* L.) и разных сроков его внесения (весеннего и осеннего) на содержание гумуса и подвижных гумусовых соединений в дерново-подзолистой супесчаной почве и выявить связь с химическим составом вносимой биомассы. Полевые эксперименты и лабораторные исследования выполнены в 2007–2009 гг.

Содержание гумуса (%) определяли методом Тюринга в модификации Никитина (1983), подвижные гумусовые соединения ($C_{\text{орг}}$) – в вытяжке 0.1 моль/дм³ NaOH раствора (pH = 12–13) (Пономарева, Плотникова, 1980). В растительных образцах общий азот определен методом Къельдаля, целлюлоза – методом Геннеберга и Штомана, лигнин – методом Класона. Данные результатов исследований обработаны методом дисперсионного и корреляционно-регрессионного анализов с использованием компьютерной программы STATISTICA.

Установлено, что внесение биомассы промежуточных посевов зеленого удобрения оказало положительное влияние на аккумуляцию гумуса в супесчаной почве и было более четко выражено в первый год его внесения. Существенное повышение гумуса в первый год (+0.23%) отмечено при внесении ежи сборной, на второй год последствия – после внесения биомассы клевера (+0.20%). Более интенсивно новообразование гумусовых веществ происходило при соотношении C:N в биомассе растений 15–25%, целлюлозы 20–28, лигнина – 14–17%. Вследствие оптимального соотношения C : N в биомассе зеленого удобрения (C:N = 17–32) при осеннем внесении в первый год последствия в почве образовалось в среднем на 0.10% ед. больше гумуса, чем при весеннем внесении.

Под воздействием зеленого удобрения и соломы злаковых в почве увеличилось количество подвижных гумусовых веществ, определяемых в щелочной вытяжке 0.1 моль/дм³ NaOH. По сравнению с их количеством перед началом опыта, в первый год после внесения существенное увеличение (+8.7–11.2 мг/кг $C_{\text{орг}}$, или 13.2–17.3%) отмечено при запашке всех видов биомассы ЗУ. По сравнению с контрольным вариантом (без ЗУ), статистически достоверное увеличение лабильных гумусовых веществ в первый год последствия (+1.3–1.5 мг/кг $C_{\text{орг}}$) было установлено после внесения смеси клевера и ежи сборной, а также озимой ржи. Больше количество подвижных гумусовых соединений образовалось при разложении биомассы, в которой соотношение C:N было 15–18%, содержание целлюлозы – 19–20, лигнина – 14–16 %.

Количество образовавшегося из биомассы зеленого удобрения гумуса тесно коррелировало с содержанием целлюлозы (при внесении осенью $R^2 = 0.978$, весной – 0.881) и лигнина (соответственно $R^2 = 0.991$ и 0.855).

Содержание лигнина в растениях оказывает также значительное влияние на образование подвижных гумусовых веществ в дерново-подзолистой супесчаной почве. Коэффициент детерминации количества подвижного $C_{орг}$ и лигнина в растениях при осеннем внесении составил $R^2 = 0.884$, весной – $R^2 = 0.857$. Сравнение данных обоих сроков внесения ЗУ позволяет сделать вывод, что более благоприятные условия для образования подвижных гумусовых соединений создаются при содержании лигнина 14–16 %. С увеличением количества лигнина разложение биомассы замедляется и подвижного $C_{орг}$ в почве накапливается меньше, но создаются условия для формирования стабильной части гумуса.

Представленные в статье результаты исследований получены при выполнении долговременной научно-исследовательской программы «Продуктивность и устойчивость сельскохозяйственных и лесных почв» Центра аграрных и лесных наук Литвы.

ЛИТЕРАТУРА

Бамбалов Н.Н. Изменение элементного состава лигнина в процессе гумификации // Почвоведение. 2011. № 10. С. 1193–1200.

Никитин Б.А. Уточнение к методике определения гумуса в почве // Агрохимия. 1983. № 8. С. 18–26.

Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Л., 1980. 222 с.

Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб., 2004. 248 с.

Тулина А.С., Семенов В.М., Розанова Л.Н. и др. Влияние влажности на стабильность органического вещества почв и растительных остатков // Почвоведение. 2009. № 11. С. 1333–1340.

Azam F. Studies on organic matter dynamics and nitrogen availability using ^{14}C and ^{15}N // Pakistan Journal of Agronomy. 2002. Vol. 1(1). P. 20–24.

Katterer T. Carbon flows and sustainable agriculture / Sustainable Agriculture. Ed. Ch. Jakobsson. The Baltic University Programme, Uppsala University. 2012. P. 242–246.

Thurley L., Pansu M., Larre-Larrouy M.-C., Feller C. Biochemical composition and mineralization kinetics of organic inputs in sandy soil // Soil Biology & Biochemistry. 2002. Vol. 34. P. 239–250.

Wivstad M., Bath B., Ramert B., Eklind Y. Legumes as a nutrient source for iceberg lettuce (*Lactuca sativa crispata*) // Soil & Plant Science. 2003. Vol. 53. № 2. P. 69–75.

НОВЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДАМИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ И АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н.Л. Лаврик, Н.У. Муллоев

Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия
E-mail: lavri@kinetics.nsc.ru

Флуоресцентная спектроскопия. Спектральная зависимость эффективности тушения флуоресценции макромолекул гуминовых кислот как метод изучения их структуры.

В условиях монохроматического возбуждения изучены спектральные зависимости эффективности тушения флуоресценции α_λ образца гуминовых кислот ГК ионами Cd^{2+} и Cu^{2+} . Установлено различие зависимостей α_λ для этих ионов. В спектральном диапазоне 400–600 нм изменения величины α_λ для иона Cd^{2+} заметно отличаются от изменений величины α_λ , которые имеют место для иона Cu^{2+} . Объяснение несовпадения полученных зависимостей α_λ для ионов Cd^{2+} и Cu^{2+} проводится в рамках представлений о различной доступности сайтов, содержащих флуорофоры, из-за различия радиусов ионов (1.08 и 0.8 Е для Cd^{2+} и Cu^{2+} соответственно). На основании большей эффективности тушения спектра флуоресценции в «синей» области спектра, делается заключение о принадлежности флуорофоров, испускающих эту флуоресценцию, сайтам, находящимся на периферии макромолекулы ГК.

Спектры флуоресценции были получены на N_2 -лазерном импульсном флуориметре ($\lambda_{\text{exc}} = 337.1$ нм, частота импульсов света составляла 25 Гц, средняя мощность 80 мкВт). Луч лазера проходил через кювету сверху параллельно входной щели флуориметра. Диаметр лазерного луча – 3 мм. Расстояние от центра лазерного луча до стенки рабочей кюветы, через которую регистрировалось флуоресценция, составляло 0.5 см. Кювета заполнялась раствором таким образом, что мениск отсутствовал. Контроль стабильности интенсивности возбуждающего света проводился периодическим снятием внешнего стандарта (интенсивность Раман линии ОН колебания в деионизованной воде).

Абсорбционная спектроскопия. Влияние кислотно-щелочного равновесия на спектры поглощения гуминовой кислоты в присутствии ионов металлов.

Методом поглощения зарегистрировано взаимодействие молекул гуминовой кислоты ГК с ионом металла (Cu^{2+}), которое проявляется в виде дополнительной полосы поглощения в спектральном

диапазоне 210–350 нм. Установлено, что эффективность взаимодействия возрастает с ростом величины рН. Эти данные интерпретируются в рамках общепринятых представлений о влиянии кислотно-щелочного равновесия на диссоциацию солей, согласно которым увеличение рН раствора способствует увеличению концентрации анионов ГК. Сделано предположение, что дополнительное поглощения связано с образованием комплексов {ГК-Cu²⁺}.

Определены величины весовых коэффициентов поглощения свободной и образующей комплекс с ионом металла Cu²⁺ макромолекулы гуминовой кислоты ГК. Это сделано с помощью подхода, заключающегося в измерении величины оптической плотности в спектре поглощения комплексов и использовании известной константы связывания макромолекулы ГК с ионом меди. Величины весовых коэффициентов поглощения комплексов {ГК-Cu²⁺} ϵ_c на $\lambda = 250$ нм для [ГК] = 5 мг/л составили 155 и 200 л·г⁻¹·см⁻¹ для [CuSO₄·5H₂O] = 1.25·10⁻⁴ и 2.5·10⁻⁴ М соответственно. Полученные величины весовых коэффициентов поглощения в несколько раз больше коэффициентов поглощения свободной формы ГК ϵ_0 , которая составляла 46 л·г⁻¹·см⁻¹.

В качестве образца ГК был использован стандартный образец (Humic Acid Standard IHSS Elliot soil 1S102H). В работе использовали щелочные растворы (NaOH, «Fluka»). В качестве тушителя использовался нитрат кадмия Cd(NO₃)₂·5H₂O и сульфат меди CuSO₄·5H₂O («ЧДА» без дополнительной очистки). Спектры поглощения были получены на спектрометре Hewlett Packard 6041. Использовались кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см.

ЛИТЕРАТУРА

Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. Изучение влияния ассоциации на структуру ГК по тушению флуоресценции // Журн. прикл. спектроскопии. 2010. Т. 77. № 4. С. 627–632.

Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. Метод изучения полидисперсности гуминовой кислоты по тушению флуоресценции ионами Cu²⁺ // Журн. прикл. спектроскопии. 2011. Т. 78. № 5. С. 757–763.

Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. Концентрационная зависимость интенсивности флуоресценции гуминовых кислот // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25. № 9 С. 833–839.

Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. Спектральная зависимость самотушения флуоресценции гуминовых кислот // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25. № 10. С. 911–918.

Муллоев Н.У., Лаврик Н.Л., Нарзиев Б.Н. Анализ спектральных зависимостей тушения флуоресценции макромолекул гуминовых кислот и их модельных молекул // ДАН РТ. 2012. Т. 55. № 10. С. 800–805.

Муллоев Н.У., Лаврик Н.Л., Нарзиев Б.Н. Спектральные особенности эффективности тушения флуоресценции макромолекул гуминовых кислот ионами кадмия и меди // ДАН РТ. 2013. Т. 56. № 4. С. 290–296.

Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. Влияние кислотно-щелочного равновесия на спектры поглощения гуминовой кислоты в присутствии ионов меди // Журн. прикл. спектроскопии. 2014. Т. 81. № 1. С. 159–161.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Mondaca P.	7	Иванова Е.С.	21
Neaman A.	7	Иванова Т.А.	18
Sauve S.	7	Каверин Д.А.	34
Абакумов Е.В.	41, 42, 101, 171	Каганов В.В.	26
Бажина Н.Л.	43	Каллас Е.В.	98
Балюк С.А.	180	Карпухин М.М.	132
Бамбалов Н.Н.	130	Карпушова А.В.	52
Барсова Н.Ю.	132	Кашинская Т.Я.	127
Барчукова А.Я.	153	Квиткина А.К.	26
Безносиков В.А.	13, 46, 49, 60	Керечанина Е.Д.	18
Безуглова О.С.	52, 103, 142	Кириллова М.Е.	21
Богданова Т.Ф.	98	Кириллова Н.Н.	108
Божков Д.В.	136	Киселева В.А.	132
Бондаренко Н.Н.	111	Ковалев И.В.	23
Бычков А.Л.	150	Ковалева Н.О.	23
Василевич Р.С.	49, 60	Коврик С.И.	78, 130
Виноградова Ю.А.	111	Колчанова К.А.	132
Воробьева И.Б.	10	Колягин Ю.Г.	26
Габов Д.Н.	13, 46	Комачкова И.В.	166
Горбов С.Н.	52, 103	Комиссаров И.Д.	72, 74, 76
Горовцов А.В.	142	Константинов А.И.	86
Грабовская Т.Ю.	139	Коршунов А.А.	139, 153
Грехова И.В.	121, 124	Костенков Н.М.	174
Груздев И.В.	13, 111	Кравцова Н.Е.	136
Демидова С.В.	89	Кубик О.С.	34, 111
Дергачева М.И.	92, 98	Кудеяров В.Н.	26
Дерябина Ю.М.	72	Кутькина Н.В.	177
Достова Т.М.	16	Лаврик Н.Л.	189
Дударчик В.М.	78	Ладесов А.В.	86
Дымов А.А.	55, 111	Лазарева А.С.	139
Дягилева А.Г.	160	Лаптева Е.М.	34, 111, 169
Еремина И.Г.	177	Лапшин П.В.	58
Ефремов С.П.	106	Ларионова А.А.	26
Ефремова Т.Т.	106	Лисовицкая О.В.	147
Жмакова Н.А.	28	Литвинова Т.И.	163
Заварзин А.А.	58	Лодыгин Е.Д.	46, 49, 60
Заварзина А.Г.	58, 95	Ломовский О.И.	150
Загоскина Н.В.	58	Макаров М.И.	58
Засухина Т.В.	108	Макарова Н.Л.	28
Зенкова И.В.	163	Максимова Е.Ю.	171
Золотарева Б.Н.	26	Мальцева А.Н.	63
Зорина С.Ю.	108	Мальцева Е.В.	115
Иванов А.А.	115		

Милановский Е.Ю.	55	Семиколенных А.А.	89
Миронов А.А.	66	Скрыльник Е.В.	180
Михеев В.А.	69	Смирнов Н.С.	183
Можарова И.П.	139	Смычник Т.П.	78
Москаленко Т.В.	69	Соколов Г.А.	130
Мотузова Г.В.	132	Степанов А.А.	132, 156
Муллоев Н.У.	189	Тагивердиев С.С.	52
Мухаметова Н.В.	101	Тарасова Е.В.	37
Мухина М.Т.	153	Тихова В.Д.	76, 98
Наумова Г.В.	28	Тихонов В.В.	147
Немков П.С.	124	Томанушас В.М.	42
Николаева Т.Н.	58	Томсон А.Э.	28
Овчинникова Т.Ф.	28	Трипольская Л.	186
Окунев Р.В.	37	Уразова Т.С.	150
Парникоза И.Ю.	42	Фадеева В.П.	98
Пастухов А.В.	34	Хлыстов И.А.	117
Перминова Е.М.	86, 111	Чуков С.Н.	81
Пинский Д.Л.	63	Чурсинова К.В.	52
Полиенко Е.А.	142	Чухарева Н.В.	83
Пунегов В.В.	34, 111	Шамрикова Е.В.	34, 58, 111
Пуртова Л.Н.	174	Шаповал О.А.	153
Розанова М.С.	89	Шестаков С.Л.	86
Романовская А.А.	31, 183	Шинкарев А.А. (мл.)	37
Романовская Д.	186	Шинкарев А.А.	37
Русакова И.В.	144	Шлепетене А.	186
Рыбачук О.В.	72	Шорина Н.В.	86
Рюмин А.Г.	101	Юдина Н.В.	115
Савельева А.В.	115	Якименко О.С.	156
Савостьянов В.К.	177	Яковлева Е.В.	13, 46
Сартаков М.П.	72, 74, 76		

Научное издание

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В БИОСФЕРЕ
Материалы VI Всероссийской научной конференции
с международным участием

Рекомендовано к изданию Ученым советом Института биологии Коми НЦ УрО РАН

Редактор Т.В. Цветкова
Оригинал-макет Е.А. Волкова

Лицензия № 0047 от 10.01.99.

Компьютерный набор. Подписано в печать 03.09.2014. Формат 60x90^{1/16}. Печать офсетная.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 12.5. Уч.-изд. л. 12.5. Тираж 130.

Отпечатано с готового макета в ООО «Центр оперативной полиграфии»
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 70.
Тел.: 8 (8212) 24-46-57, 24-05-31, факс: 44-57-71.