

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Фарходов Юлиан Робертович

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ЛАБИЛЬНОГО И СТАБИЛЬНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТИПИЧНЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ
РАЗНОГО ВИДА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 1.5.19. (03.02.13) – Почвоведение (биологические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

г. Москва, 2022

Работа выполнена в ФГБОУ ВО "МГУ имени М. В. Ломоносова"
и ФГБНУ ФИЦ "Почвенный институт им. В. В. Докучаева"

Научные руководители: *Куликова Наталья Александровна,*
доктор биологических наук
Холодов Владимир Алексеевич,
доктор сельскохозяйственных наук

Официальные оппоненты: *Ковалева Наталия Олеговна,*
доктор биологических наук, доцент, зав. лабораторией
экологического почвоведения кафедры географии почв
факультета почвоведения ФГБОУ ВО Московский госу-
дарственный университет имени М. В. Ломоносова
Лодыгин Евгений Дмитриевич,
доктор биологических наук, доцент, ведущий научный
сотрудник отдела почвоведения Института биологии
Коми научного центра Уральского отделения Российской
академии наук
Заварзина Анна Георгиевна,
кандидат биологических наук, ведущий научный сотруд-
ник кафедры химии почв факультета почвоведения
ФГБОУ ВО Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова

Защита диссертации состоится 20 декабря 2022 г. в 15 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.015.3(МГУ.03.05) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 12, МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, аудитория М-2. E-mail: *tparamonova@soil.msu.ru*.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ М. В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС "ИСТИНА": https://istina.msu.ru/dissertation_councils/councils/49768973/
Автореферат разослан «16» ноября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат биологических наук

Парамонова Т. А.

Актуальность проблемы

Почвы являются самым большим резервуаром углерода в наземных экосистемах и оказывают влияние на глобальный цикл этого элемента. С одной стороны, процессы секвестрации углерода способствуют снижению его содержания в атмосфере, с другой – разложению почвенного органического вещества (ПОВ), что приводит к его эмиссии (Lal, 2004, 2008). Оценка выраженности этих процессов – серьезный вызов для современного почвоведения.

Устойчивость ПОВ определяется как его строением на молекулярном уровне, так и его принадлежностью к конкретному пулу – определенной группе ПОВ однородной по каким-либо свойствам. В связи с этим, в настоящее время активно развиваются направления почвоведения, связанные с изучением молекулярной структуры различных пулов ПОВ, особенно в зависимости от вида землепользования. Актуальность подобных оценок имеет как научную, так и практическую значимость. Данные о показателях молекулярного строения пулов ПОВ востребованы как для моделирования устойчивости органического вещества, так и для изучения локальных и глобальных циклов углерода (Холодов, 2020).

Одним из самых распространенных методов изучения пулов ПОВ является денсиметрическое фракционирование, которое позволяет выделять пулы лабильного и стабильного ПОВ и, кроме того, исследовать основной процесс физической стабилизации ПОВ, адсорбированного на минеральной матрице почвы (Golchin et al., 1994; Six et al., 2002). Важное преимущество этого подхода – возможность получения препаратов фракции ПОВ, пригодных для дальнейшего исследования их качественного и количественного состава.

Аналитический пиролиз является одним из признанных методов химического анализа, который эффективно используется для характеристики молекулярного состава ПОВ. Данный подход позволяет оценивать содержание различных компонентов ПОВ: углеводов, белков, липидов, лигнина, дубильных веществ, азотсодержащих компонентов небелкового происхождения и высококонденсированных молекул ПОВ. В рамках аналитического пиролиза

можно выделить два наиболее перспективных метода для изучения строения ПОВ: двухстадийный пиролиз и термохимоллиз. Двухстадийный пиролиз позволяет изучать состав термических фракций, которые в дальнейшем могут быть использованы для оценки стабильности ПОВ. Термохимоллиз проводится в присутствии дериватизирующего агента, способствующего избежать глубокой деструкции ПОВ, что дает возможность более детально исследовать структуру ПОВ. Главным преимуществом аналитического пиролиза считается простая пробоподготовка и большой объем накопленных знаний о принадлежности пиролизатов к тем или иным компонентам ПОВ (Хмельницкий и др., 1980; Moldoveanu, 2019).

Известно, что черноземы являются одними из самых плодородных почв мира. В России, на черноземах расположены основные центры растениеводства. Однако активное использование этих почв в сельском хозяйстве может оказывать негативное влияние на процессы трансформации и накопления ПОВ. Так как процессы трансформации и накопления ПОВ непосредственно влияют на плодородие черноземов и на их способность выполнять биосферные функции, поэтому изучение состава ПОВ в условиях различного вида землепользования является актуальной задачей современного почвоведения (Афанасьева, 1966; Щербаков, Васенев, 2000; Смагин, 2011).

Цель работы: оценить влияние вида использования типичных черноземов на особенности молекулярного состава лабильного и стабильного органического вещества.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- сформировать представительную выборку черноземов и их фракций, отвечающую поставленной цели;
- адаптировать и оптимизировать для почвенного органического вещества черноземов и их фракций подходы к анализу их молекулярного состава методами аналитического пиролиза;

– провести сравнительный анализ молекулярного состава термостабильного и термолабильного органического вещества черноземов и их денсиметрических фракций;

– выявить зависимость особенностей молекулярного состава органического вещества черноземов от вида их использования.

Научная новизна

Впервые изучен молекулярный состав термостабильной и термолабильной фракций ПОВ типичных черноземов методом двухстадийного пиролиза. Выявлены новые маркеры трансформации ПОВ (левоглюкозенон, фурфурол, метоксифенолы, фенолы, алканы, алкилбензолы, бензонитрил, индолы). Установлено, что восстановление запасов ПОВ в черноземе происходит за счет фиксации компонентов лигнина на минеральной матрице.

Научная и практическая значимость

Предложены и апробированы методические подходы к изучению органического вещества черноземов пиролитическими методами, которые могут быть использованы в практической деятельности при оценке почв земель сельскохозяйственного назначения с различной историей использования участков.

Основные положения, выносимые на защиту

Условия проведения двухстадийного пиролиза, позволяющие надежно разделять ПОВ черноземов на термолабильную и термостабильную фракции.

Особенности молекулярного состава термолабильного и термостабильного ПОВ черноземов зависят от вида использования.

Особенности молекулярного состава термолабильного и термостабильного ПОВ черноземов различных денсиметрических фракций определяются локализацией во фракции и видом использования почв.

Личный вклад автора. Выбор направления исследования, подбор и обобщение литературных источников, пробоподготовка, лабораторный анализ проб, обработка, обобщение, интерпретация полученных данных, подготовка публикаций и сообщений. В работе [1] вклад автора составил 0,3 печатных

листа (п.л). из 0,8 п.л., в работе [2] 0,12 п.л. из 0,89 п.л., в работе [3] 0,2 п.л. из 1,6 п.л., в работе [4] 0,15 п.л. из 0,60 п.л., в работе [5] 0,13 п.л. из 1,00 п.л.

Публикации по теме диссертационной работы. По материалам диссертации опубликовано 14 научных работ, из них 5 работы – в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы WoS и Scopus, РИНЦ.

Объем и структура диссертации. Диссертация включает введение, обзор литературы, описание объектов и методов исследования, обсуждение экспериментальных результатов, выводы, приложение и список литературы. Материалы диссертации изложены на 192 страницах, она содержит 6 таблиц и 45 рисунков. Список литературы включает 314 наименований, в том числе 250 англоязычных.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям д.б.н. Куликовой Н. А. и д.с.-х.н. Холодову В. А. за чуткое руководство и всестороннюю помощь на всех этапах работы. Отдельную благодарность автор выражает к.б.н. Ярославцевой Н. В. за неоценимую помощь в проведении лабораторных экспериментов и поддержку на протяжении работы. Автор глубоко признателен школьному учителю Мудрицкой С.В., которая помогала делать первые шаги в научно-исследовательской деятельности, а также д.б.н., профессору Соколовой Т. А., которая поддерживала интерес к науке в студенческие годы. Автор выражает благодарность коллективам кафедр химии почв и общего земледелия и агроэкологии факультета почвоведения МГУ, а также отдела биологии и биохимии почв Почвенного института им. В. В. Докучаева. Автор благодарен своей семье и друзьям за поддержку, оказанную при подготовке диссертации. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18–316–00101 мол_а), РНФ (проект № 19–16–00053) и с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Апробация работы

Основные положения работы были доложены и обсуждены на заседании кафедры общего земледелия и агроэкологии факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, на заседании отдела биологии и биохимии почв Почвенного института им. В.В. Докучаева, а также на конференциях: Международной конференции СНГ МГО по гуминовым инновационным технологиям (Москва, 2017, 2019, 2021), VIII Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2018), Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы современного почвоведения» (Казань, 2018), Открытой конференции молодых ученых Почвенного института им. В.В. Докучаева «Почвоведение: Горизонты будущего» (2017, 2018, 2020, 2021, Москва), Международной научной конференции XXV Докучаевские молодежные чтения (Санкт-Петербург, 2022).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. Обзор литературы

Первая глава состоит из трех разделов, которые раскрывают основные аспекты актуальности выбранной темы, а также рассматривают исторические и современные подходы для изучения пулов ПОВ агроценозов. В первом разделе дано определение ПОВ и его функций в агроценозах, рассмотрена роль сельского хозяйства в глобальных процессах круговорота углерода на основе анализа работ российских и зарубежных ученых (Allison, 1973; Oades, 1989; Schulze и др., 1993; Орлов Д.С., 1996; Шеин, Милановский, 2003; Ainsworth, Long, 2005; Lal, 2008; Murphy, 2014; Семенов, Когут, 2015; Hendriksen и др., 2016; Six, Jastrow, 2017). Второй раздел посвящен пулам ПОВ и методам их оценок. На основе ряда исследований (Шаймухаметов, Воронина, 1972; Jenkinson, Rayner, 1977; Motavalli и др., 1994; Swift, 1996; John и др., 2005; Dorodnikov и др., 2007; von Lutzow и др., 2007; Травникова и др., 2010; Cerli и др., 2012; Peltre и др., 2013; Six, Jastrow, 2017; Семенов и др., 2018; Poeschlau и др., 2018) дан критический обзор основным подходам фракционирования ПОВ, рассмотрены характерные особенности фракций ПОВ черноземов.

Третий раздел посвящен современным методам изучения молекулярного состава ПОВ, значимый вклад в развитие которых внесли работы как отечественных (Хмельницкий, Лукашенко, Бродский, 1980; Чуков, 1998; Перминова, 2000) так и зарубежных ученых (Saiz-Jimenez, De Leeuw, 1986; Kögel-Knabner, 1997; Kim и др., 2003; Helfrich и др., 2006; Vuurman и др., 2009). Рассмотрены преимущества и недостатки, а также применение основных методов изучения молекулярного состава ПОВ: спектроскопии ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье, подробно рассмотрено современное применение метода аналитического пиролиза ПОВ.

ГЛАВА 2 Объекты и методы исследования

Образцы почв отбирали в Курской обл. на участках длительных полевых опытов ФГБНУ “Курский ФАНЦ” и Центрально-Черноземного государственного биосферного заповедника им. В.В. Алехина, заложенных на черноземе типичном на лёссовидном суглинке (Protocalcic Chernozem) из гумусовых горизонтов с глубины 0–15 см. Исследованные варианты видов использования (табл. 1): бессменный черный пар с 1964 г. (пар); залежь с 1998 г. после бессменного чистого пара с 1964 г. (залежь); бессменная кукуруза с 1964 г. (кукуруза); пятипольный зернопаропропашной севооборот по схеме чистый пар–озимая пшеница–сахарная свекла–кукуруза–ячмень с 1964 г. (севооборот); лесополоса, заложенная на старопахотном участке, выведенном из сельскохозяйственного использования около 70 лет назад (лесополоса); участок ненарушенного чернозема типичного ежегодно косимой степи (степь). *Гранулометрический состав*, определенный методом лазерной дифракции, позволил классифицировать все исследованные черноземы как тяжелые суглинки. *Содержание C, N* и их изотопный состав определяли методом каталитического сжигания в токе кислорода на элементном анализаторе с масс-спектрометром. *Определение актуальной кислотности* ($pH_{\text{водн.}}$) проводили потенциометрическим методом. *Определение молекулярной массы растворенного органического вещества* (ММ РОВ) выполнено на

хроматографической системе Biologic LP (Bio-Rad, США) (<https://istina.msu.ru/equipment/card/376689299/>). Результаты определений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Некоторые химические свойства почв (среднее ± стандартное отклонение, n=3)

Вариант	pH _{водн.}	Сорг., %	Нобщ., %	δ ¹³ C, ‰	δ ¹⁵ N, ‰	ММ ПОВ, кДа
Степь	6,6±0,1	5,79±0,28	0,48±0,05	-26,6	0,7	7,2±0,1
Залежь	6,7±0,2	4,0±0,4	0,31±0,03	-26,2	1,9	6,8±0,1
Пар	6,4±0,1	2,79±0,09	0,24±0,03	-25,7	3,3	6,9±0,1
Кукуруза	6,3±0,1	3,39±0,03	0,28±0,03	-24,2	5,0	6,9±0,1
Севооборот	6,3±0,1	3,55±0,06	0,29±0,03	-25,7	5,5	7,1±0,1
Лесополоса	6,1±0,1	4,45±0,09	0,39±0,05	-25,7	5,3	7,4±0,2

Денсиметрическое фракционирование проводили в растворах поливольфрамата натрия. В процессе фракционирования выделяли 4 фракции ПОВ:

- свободное ПОВ с плотностью <1,6 г/см³ (СПОВ <1,6);
- окклюдированное ПОВ с плотностью <1,6 г/см³ (ОПОВ <1,6);
- окклюдированное ПОВ с плотностью 1,6–2,0 г/см³ (ОПОВ 1,6–2,0)
- ПОВ минерального остатка с плотностью фракции >2,0 г/см³ (Минеральный остаток >2,0).

Оценку молекулярного состава ПОВ проводили двухстадийным пиролизом с газовой хроматографией и масс-детекцией (ГХ/МС) на пиролизере EGA/PY-3030D (Frontier Laboratories, Япония). Первую стадию пиролиза проводили при нагреве от 100°C до 420°C со скоростью 30°C/мин и экспозицией в конечной точке в течение 1 мин, вторую стадию - при температуре 650°C в течение 3 мин. Молекулярный состав пиролизатов определяли на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 (Shimadzu, Япония). Идентификацию веществ проводили в программе GCMS Postrun Analysis с помощью библиотеки масс-спектров NIST11; под содержанием компонентов понимали его относительную долю. Продукты пиролиза разделяли на группы по происхождению и химическому строению: жирные кислоты (ЖК), полисахариды, фенолы, полиядерные ароматические соединения (ПАУ), азотосодержащие, производные лигнина, ароматические соединения,

алканы. *Оценку состава ЖК* проводили методами термохимического разложения и ГХ/МС с 4,75 мкмоль ТМАГ при 300°C. Идентификацию метиловых эфиров ЖК (МЭЖК) осуществляли с помощью библиотек масс-спектров NIST11, FAME library, а также по временам удерживания стандартного раствора МЭЖК C8-C24 (Supelco, CRM18918, США). Для количественной оценки содержания МЭЖК рассчитывали относительные содержания компонентов в образце.

Статистическую обработку данных проводили методами многомерной статистики и дисперсионного анализа с использованием языка R в открытом ПО RStudio.

ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение.

Молекулярный состав ПОВ типичных черноземов. Термический профиль ПОВ имеет характерное распределение с наличием двух термических фракций разной степени выраженности с границей раздела около 420°C (рис. 1).

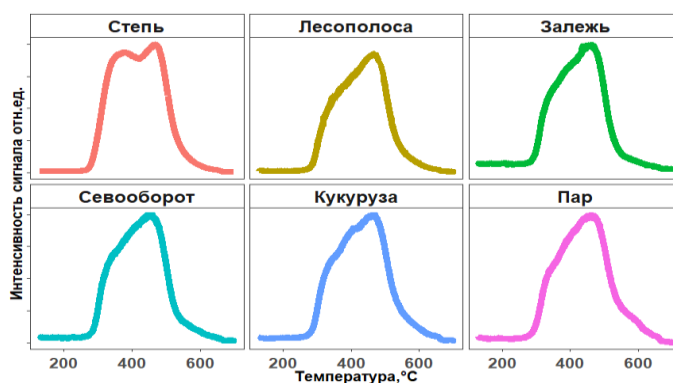


Рисунок 1 — Термограммы типичных черноземов разного вида использования

Было установлено, что для выделения термолабильной фракции (ТЛ ОВ) наилучшим является температурный режим 100–420°C со скоростью

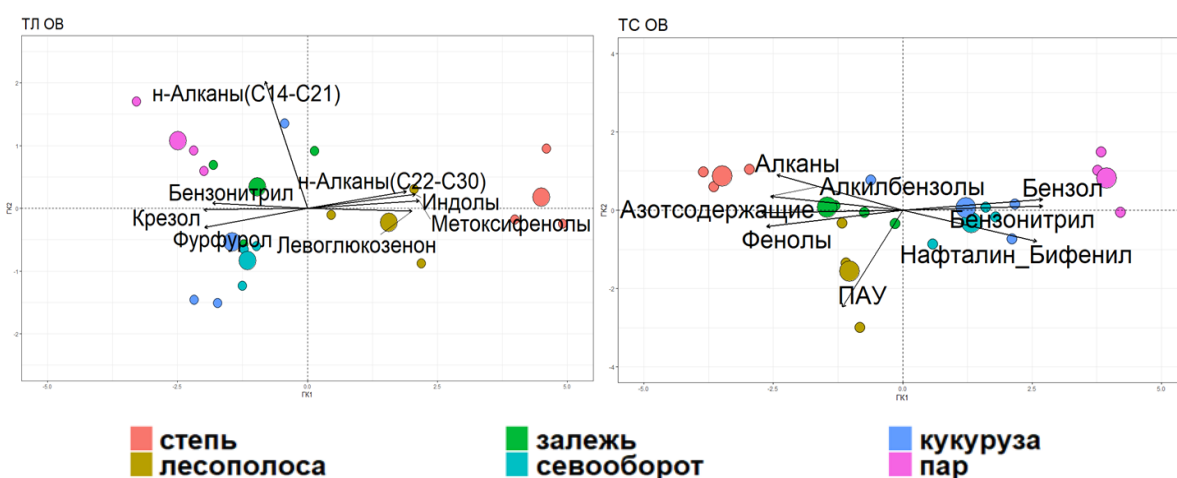


Рисунок 2 — Распределение типичных черноземов разного вида использования в пространстве главных компонент в зависимости от состава термолабильного и термостабильного ПОВ

повышения температуры 30°C/мин, а для изучения термостабильной фракции (ТС ОВ) – флэш-пиролиз при температуре 650°C. Анализ ТЛ ОВ при выбранных условиях (рис. 2) позволил проводить разделение черноземов разного вида использования по содержанию пиролизатов основных компонентов ПОВ: липиды (алканы), полисахариды (фурфурол и левоглюкозенон), лигнины (метоксифенолы и п-крезол), азотсодержащие вещества (индолы и бензонитрил). Показано, что высокое относительное содержание алканов (C22-C30), левоглюкозенона, метоксифенолов и индолов в ТЛ ОВ характерно для всех пахотных вариантов, кроме залежи. Для пахотных вариантов (севооборот, кукуруза, пар) характерны высокая доля алканов (C14-C21), бензонитрила, фурфурола и о-крезола. Состав ТЛ ОВ варианта залежь больше похож на пахотные варианты, это указывает на то, что процессы восстановления за-

пасов ПОВ пока не завершились. Состав ТС ОВ четко разделил черноземы по наличию вспашки. ТС ОВ пахотных вариантов (степь, залежь, лесополоса) характеризуются высокой долей следующих пиролизатов: ПАУ, фенолы, азотсодержащие, алкилбензолы, алканы. В пахотных черноземах растет доля нафталина, бифенила, бензола и бензонитрила. Наибольшей степенью гумификации, рассчитанной как отношение бензол/толуол, обладает ТС ОВ чернозема под паром, а наименьшей – чернозема степи (рис. 3). Пахотная обработка черноземов приводит к увеличению степени гумификации ПОВ.

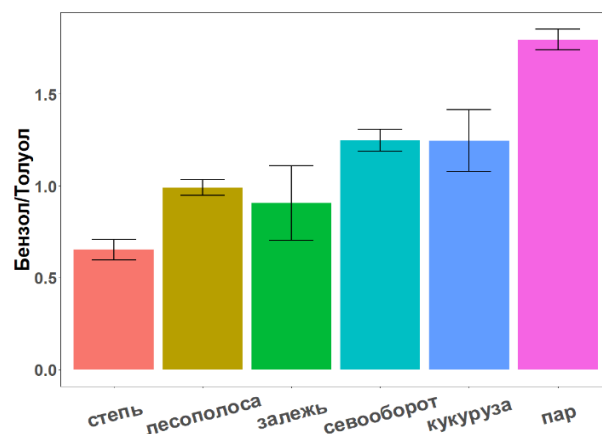


Рисунок 3 — Степень гумификации ПОВ типичных черноземов разного вида использования

Состав ЖК ПОВ типичных черноземов. Предварительно, перед определением состава ЖК в черноземах методом термохимического анализа, провели эксперимент, направленный на оценку влияния температуры (300–500°C), количества дериватирующего агента ТМАГ в диапазоне 0,95–9,5 мкмоль на образец (15–80 ммоль/г ОС) и времени взаимодействия (в пределах 40 ч)

дериватизатора с почвой до анализа (рис. 4). Показано, что температура термодериватизации практически не влияет на состав и относительное количество дериватизированных ЖК, в то же время как слишком низкое (15 ммоль/г ОС) и высокое (80 ммоль/г ОС) содержание ТМАГ может ухудшать эффективность дериватизации ЖК. Время взаимодействия ТМАГ с почвой в пределах 40 ч не влияет на результаты анализа. Поэтому оценку состава ЖК проводили при следующих условиях термодериватизации: количество ТМАГ 40 ммоль/г, температура 300°C.

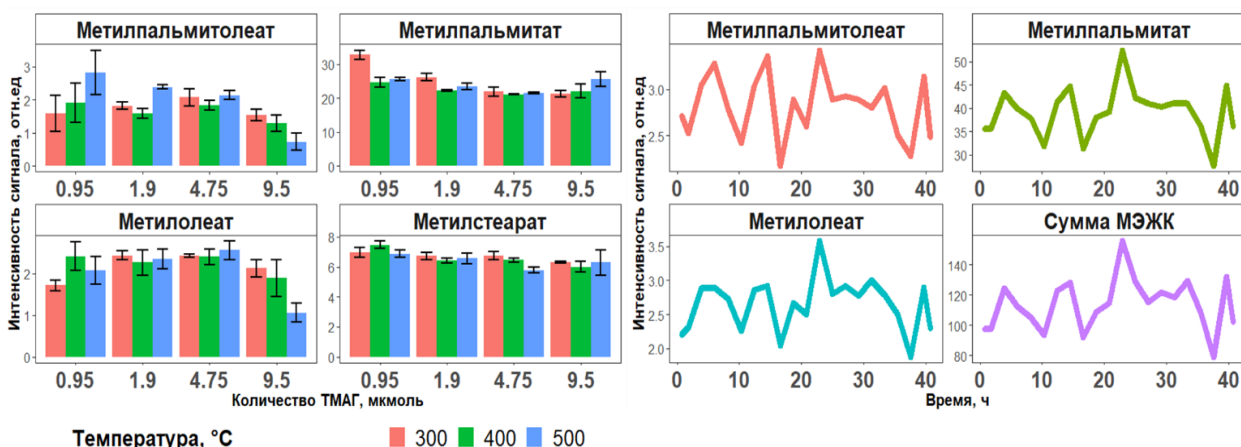


Рисунок 4 — Относительное содержание МЭЖК в зависимости от температуры, количества ТМАГ (слева), а также времени экспозиции ТМАГ (4,75 ммоль) с почвой

Анализ состава ЖК типичных черноземов (рис. 5) показал, что идентифицированные МЭЖК принадлежат к 4 группам: линейные насыщенные среднецепочечные (C10:0 – C20:0), линейные насыщенные длинноцепочечные (C21:0 – C30:0), разветвленные насыщенные, ненасыщенные. Содержание среднецепочечных ЖК увеличивается в пахотных вариантах (севооборот, кукуруза, степь), что свидетельствует о значительном влиянии бактерий

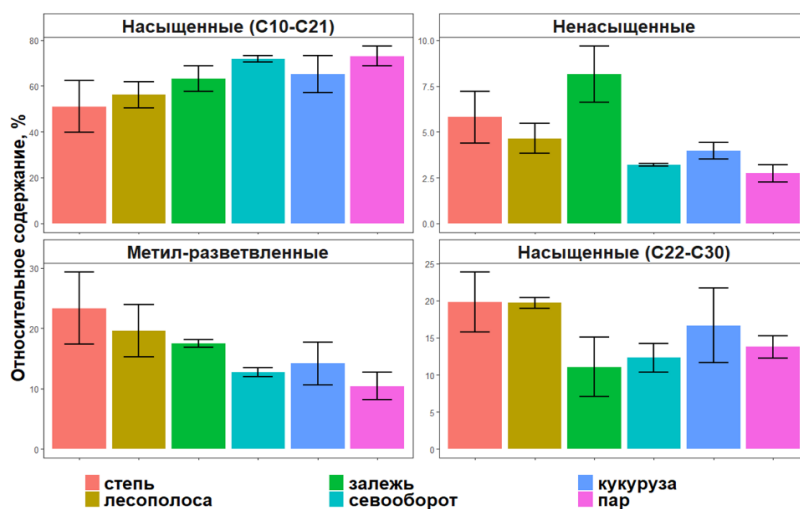


Рисунок 5 — Относительное содержание ЖК типичных черноземов разного вида использования

формировании ПОВ. Длинноцепочечные ЖК являются маркерами материала растительного происхождения и преобладают в непахотных вариантах (степь и лесополоса), указывая на значительное влияние растительного опада на состав ПОВ. Разветвленные ЖК чаще всего входят в состав клеточных стенок грамположительных бактерий (включая актинобактерии) и накапливаются в условиях высокой микробиологической активности. Высокое относительное содержание разветвленных ЖК выявлено в вариантах лесополоса и степь, что указывает на высокую микробиологическую активность в этих вариантах и, вероятно, свидетельствует о высокой доле грамположительных бактерий в составе микробиома черноземов по сравнению с остальными вариантами. Высокое содержание ненасыщенных ЖК (сумма мононенасыщенных ЖК (C16:1, C18:1) и полиненасыщенной линолевой кислоты (C18:2 (n-6)) возможно связано с увеличением грибной биомассы в почве. Значительное количество ненасыщенных ЖК, характерное для варианта залежь, указывает на роль грибов при восстановлении запасов ПОВ чернозема.

Распределение C и N в денсиметрических фракциях типичных черноземов. На основании данных о массовой доле денсиметрических фракций в почве и содержания в них C и N рассчитывали содержание этих элементов во фракциях в почве (рис. 6). Наибольший вклад в содержание C и N в почве среди денсиметрических фракций вносит минеральный остаток с плотностью более 2,0 г/см³. Содержание C в этой фракции было максимальным в непахотных вариантах (степь и лесополоса). В обеих фракциях ОПОВ наибольшее содержание C и N было характерно для варианта степь, а во фракции СПОВ <1,6 – для вариантов степь и лесополоса. Данные закономерности распределения ПОВ по денсиметрическим фракциям среди типичных черноземов объясняются высоким поступлением опада и отсутствием обработки почвы, которая ускоряет процессы минерализации ПОВ. На основании сопоставления содержания ПОВ в денсиметрических фракциях в вариантах залежь и пар было установлено, что увеличение содержания углерода в денсиметрических фракциях в варианте залежь, в сравнении с паром, значимо выражено только

во фракции минерального остатка. Это указывает на то, что восстановление запасов углерода происходит преимущественно за счет органоминеральных КОМПЛЕКСОВ.

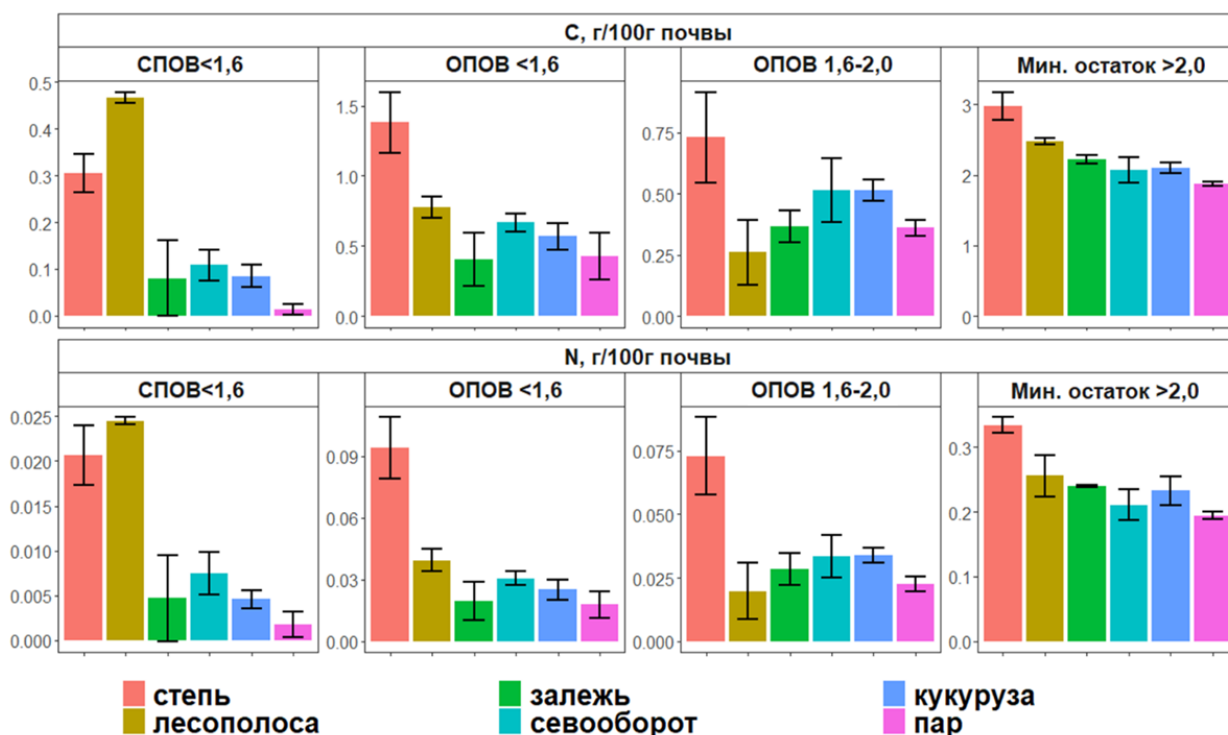


Рисунок 6 — Содержание C и N в денсиметрических фракциях типичных черноземов разного вида использования

Состав ТЛ ОВ денсиметрических фракций типичных черноземов. На рис. 7 представлены результаты анализа составов ТЛ ОВ. Состав ТЛ ОВ минерального остатка характеризуется высокой долей фурфурола, бензонитрила и крезола, низкой долей липидных (алканы, МЭЖК) и лигниновых (метоксифенолы) пиролизатов. В составе ТЛ ОВ легких фракций (<2,0 г/см³), напротив, наблюдается высокая доля алканов (липиды) и метоксифенолов (лигниновых пиролизатов), полисахаридов (левоглюкозенон). Важно отметить, что рассматриваемая совокупность соединений выделяется при изучении качественного состава образцов почвы, что дополнительно подтверждает их диагностическую роль при оценке влияния факторов почвообразования на состав ПОВ.

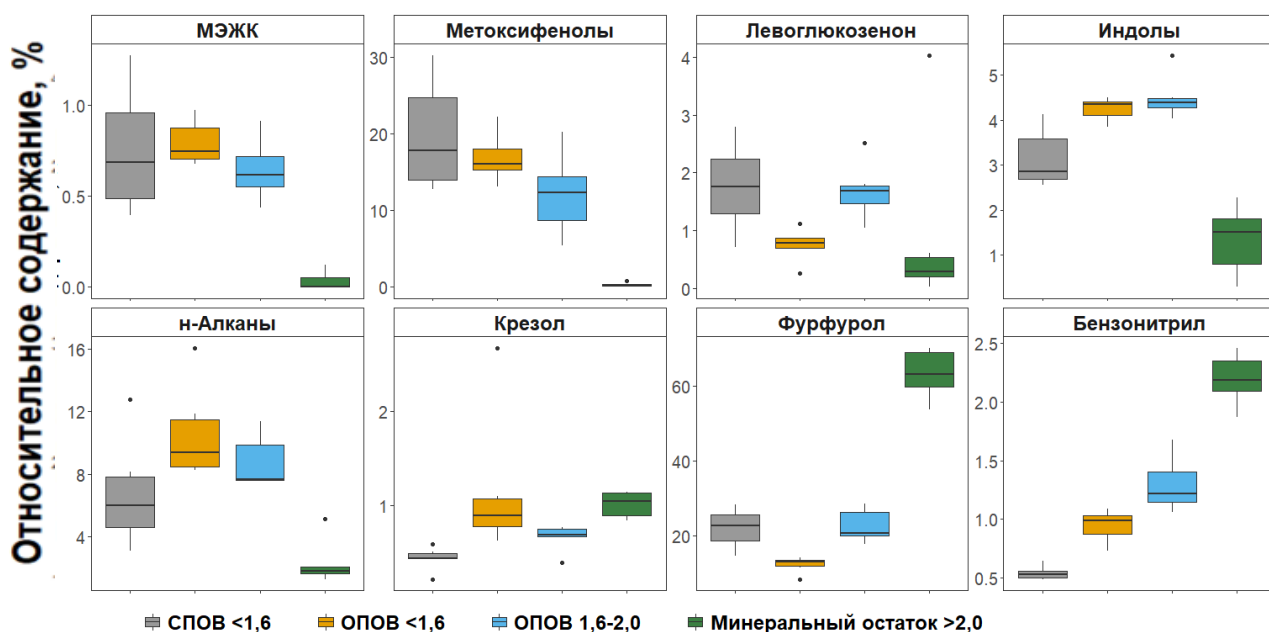


Рисунок 7 — Относительное содержание пиролизатов ТЛ ОВ в типичных черноземах

Известно, что чем выше отношение синринголов к гваяколам, тем лигнин менее разложенный. На рис. 8 видно, что наибольшей степенью разложенности, обладает лигнин фракции СПОВ <1,6, а наименьшей — ОВ окклюдированных фракций (ОПОВ <1,6 и ОПОВ 1,6–2,0), что еще раз указывает на защитную роль окклюзии. Для выявления

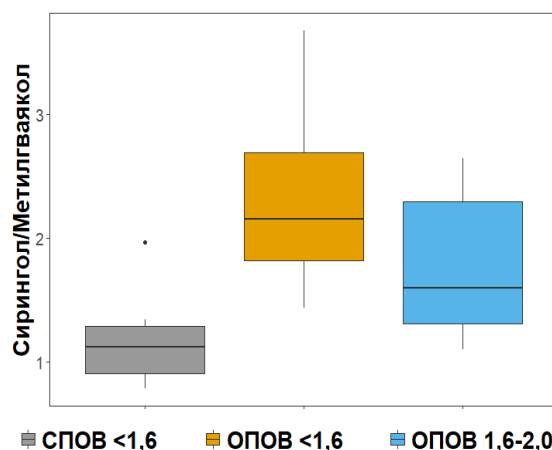


Рисунок 8 — Степень разложенности лигнина в денсиметрических фракциях

для выявления компонентов ТЛ ОВ — маркеров устойчивости и разложения был проведен мультикорреляционный анализ. С этой целью основные показатели трансформации ОВ (C/N , $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$) были сопоставлены с относительным содержанием пиролизатов. На рис. 9 приведены коэффициенты корреляции этих показателей ОВ (C/N , $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$) с относительным содержанием индивидуальных пиролизатов и групп веществ. Видно, что наибольшие значения корреляции имеют показатели C/N и $\delta^{13}C$ с отдельными группами пиролизатов, связь показателя $\delta^{15}N$ с содержанием пиролизатов менее выражена. Среди всех пиролизатов наиболее тесные корреляции с C/N и $\delta^{13}C$ имеет фурфурол

– 0,8 и 0,6 соответственно. Сильную связь со значениями C/N и $\delta^{13}\text{C}$ имеют алканы, МЭЖК, метоксифенолы, бензонитрил. Остальные пиролизаты имеют среднюю или слабую связь с показателями степени разложения ПОВ.

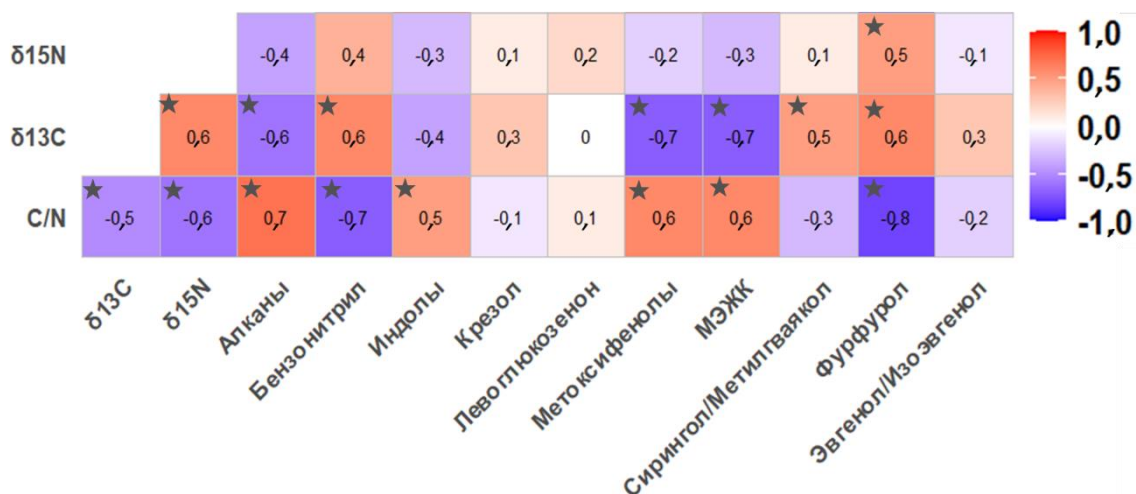


Рисунок 9 — Коэффициенты корреляции Спирмена (* - отмечены значимые коэффициенты при $p < 0,05$, $n = 24$) пиролизатов ТЛ ОВ с показателями степени разложенности ПОВ (C/N , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$)

Состав ТС ОВ денсиметрических фракций типичных черноземов. Пиролизаты ТС ОВ денсиметрических фракций были разделены на следующие группы: алканы, алкилбензолы, фенолы, бензол, ПАУ, сумма бифенила и нафталина, азотсодержащие (пироллы и пиридины) и бензонитрил. Показано, что для ТС ОВ минерального остатка характерна высокая доля нафталина, бифенила, бензола, бензонитрила (рис. 10). Состав ТС ОВ легких фракций ($< 2,0 \text{ г/см}^3$) характеризуется высокой долей алканов, алкилбензолов, ПАУ и азотсодержащих соединений. Важно отметить, что тот же набор соединений выделяется при изучении состава ТС ОВ образцов почвы, что подчеркивает диагностическую роль выделенных пиролизатов. В соответствии с показателем отношения бензол/толуол наиболее гумифицированным является ПОВ минерального остатка ($\sim 1,5$), а наименее – СПОВ $< 1,6$ ($\sim 0,5$). Значения этого показателя для окклюдированных фракций занимают промежуточное положение ($\sim 0,8$).

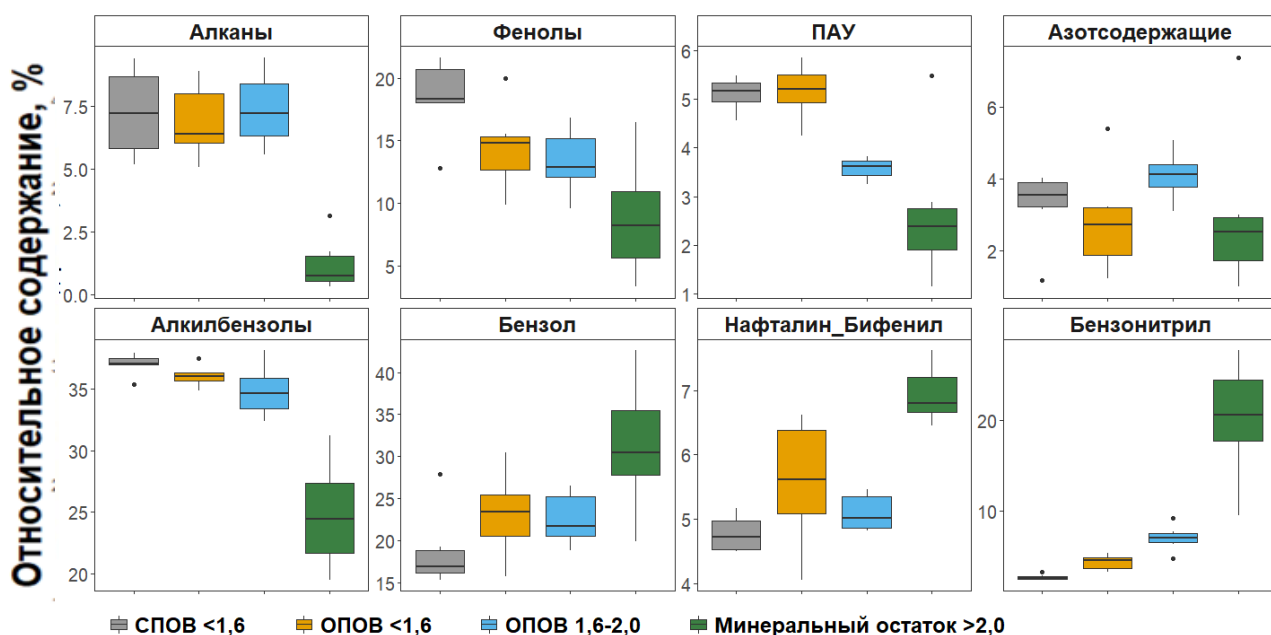


Рисунок 10 — Относительное содержание пиролизатов ТС ОВ в денсиметрических фракциях типичных черноземов

Для выявления взаимосвязей показателей степени разложения ПОВ (C/N , $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$) и относительного содержания пиролизатов был проведен мультикорреляционный анализ этих значений (рис. 11). Видно, что содержание пиролизатов слабо и средне связано со степенью разложения ПОВ. Наибольшие значения коэффициента корреляции ($r = 0,6-0,7$) имеют взаимосвязи: ПАУ – C/N , бензонитрил – C/N и $\delta^{13}C$, алканы, бензол, сумма нафталина и бифенила – $\delta^{13}C$. Связь показателя $\delta^{15}N$ с содержанием всех изученных пиролизатов ТС ОВ денсиметрических фракций выражена слабо ($r < 0,5$).

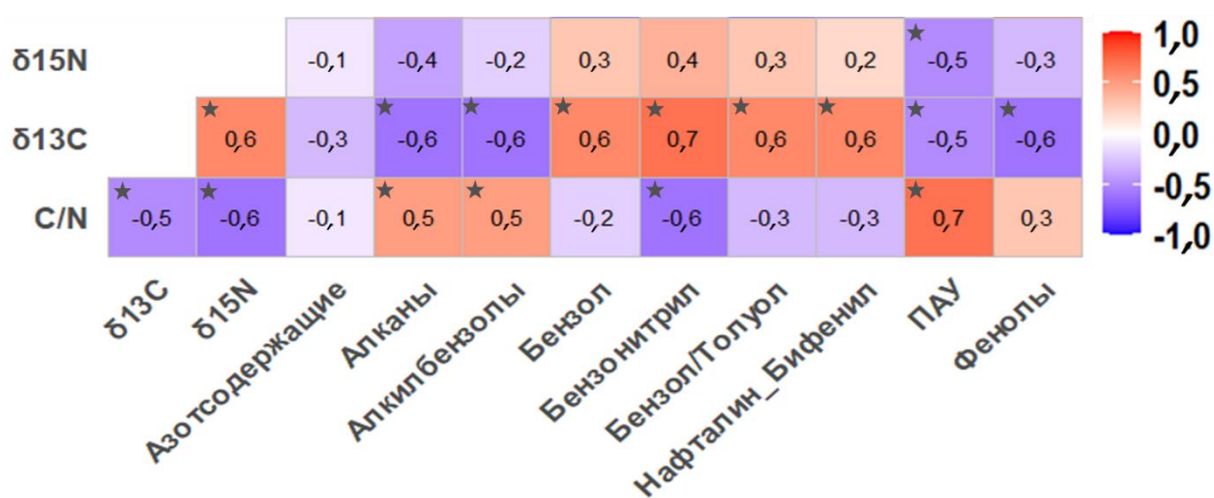


Рисунок 11 — Коэффициенты корреляции Спирмена (* - отмечены значимые коэффициенты при $p < 0,05$, $n = 24$) пиролизатов ТС ОВ с показателями степени разложенности ПОВ

Состав ТЛ ОВ денсиметрических фракций типичных черноземов выражали в содержании 4 групп пиролизатов: углеводы, лигнин, липиды, азотсодержащие (рис. 12). В СПОВ <1,6 наибольшее содержание углеводов было выявлено в ПОВ вариантов кукуруза и залежь, а лигнина, липидов и азотсодержащих в варианте пар и лесополоса, что, скорее всего, связано с составом поступающего в эти почвы опада. ПОВ варианта пар характеризуется высокой трансформированностью фракции СПОВ <1,6, а лесополосы – высокой долей трудноразлагаемых древесных остатков в опаде; вероятно, поэтому в ПОВ этих вариантов велика доля компонентов лигнина, липидов и азотсодержащих соединений. Состав ОПОВ <1,6 характеризует состав опада, на эту фракцию мало влияет наличие вспашки. В ОПОВ <1,6 наибольшее содержание углеводов было отмечено в ПОВ варианта кукуруза; относительное содержание лигнина было высоким в ПОВ вариантов залежь и лесополоса, липидов – пар, а азотсодержащих – степь. Состав ОПОВ 1,6–2,0 характеризуется высоким содержанием углеводов в ПОВ в вариантах степь и залежь, преобладанием пиролизатов лигнина – в вариантах черноземов лесополоса, севооборот и кукуруза, высоким содержанием липидов и азотсодержащих соединений – в вариантах степь и пар. В составе ПОВ минерального остатка высокое относительное содержание углеводов характерно для ПОВ вариантов лесополоса и пар; наибольшее содержание пиролизатов лигнина для черноземов залежи и степи; липидов и азотсодержащих соединений – для вариантов степь и кукуруза. Высокое содержание пиролизатов лигнина в залежи по сравнению с вариантом пар указывает на то, что в восстановлении запасов ПОВ большую роль играют компоненты лигнина. В целом состав ТЛ ОВ денсиметрических фракций типичных черноземов разного вида использования мало зависит от наличия пахотной обработки, что указывает на ведущую роль опада в формировании молекулярного состава ТЛ ОВ.

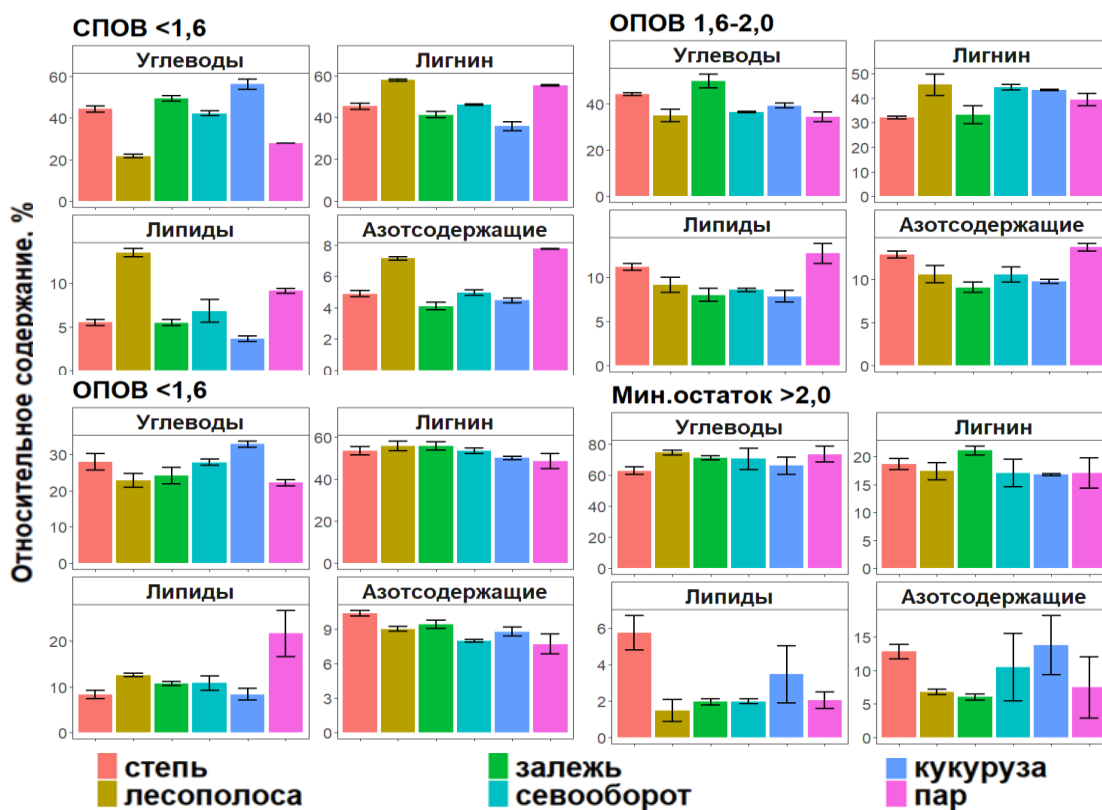


Рисунок 12 — Молекулярный состав ТЛ ОВ денсиметрических фракций черноземов разного вида использования

Состав ТС ОВ денсиметрических фракций типичных черноземов. Со-

став ТС ОВ СПОВ <1,6 пахотных и непахотных вариантов типичных черноземов контрастно различается по относительному содержанию алканов среди пиролизатов (рис. 13). Наиболее отличительным составом СПОВ <1,6

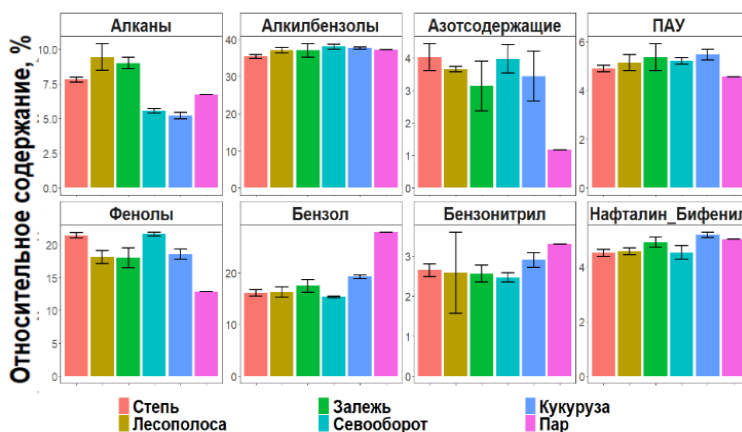


Рисунок 13 — Молекулярный состав СПОВ <1,6 черноземов разного вида использования

обладает вариант пар, который характеризуется высоким относительным содержанием бензола и бензонитрила, что указывает на высокую степень трансформированности ПОВ, а также низкое содержание фенолов и азотсодержащих соединений, подтверждающее отсутствие поступления свежего опада. Состав ОПОВ <1,6 типичных черноземов зависит от обработки почва (рис. 14). Для непахотных вариантов (степь, лесополоса, залежь) характерно

высокое относительное содержание пирилизатов свежего ПОВ (алканы, азотсодержащие вещества, фенолы) и низкое содержание трансформированного ПОВ (бензол и бензонитрил). Состав

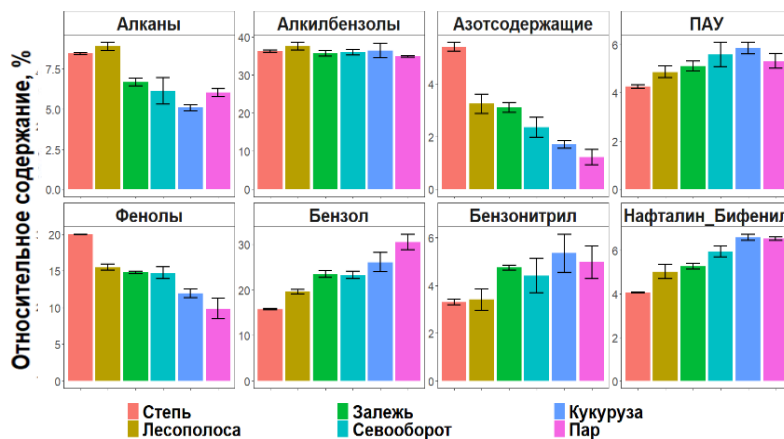


Рисунок 14 — Молекулярный состав ОПОВ <1,6 черноземов разного вида использования

ОПОВ <1,6 варианта залежь по некоторым показателям был близок к пахотным вариантам, что указывает на незавершенность процессов восстановления состава ПОВ после длительного парования. Молекулярный состав ОПОВ 1,6–2,0 типичных черноземов зависит от наличия обработки почвы (рис. 15), главным образом это проявляется на содержании алканов и алкилбензолов, являющиеся пирилизатами липидов. Для фенолов и ПАУ заметна тенденция к увеличению их доли в непахотных почвах (степь, лесополоса, залежь). Высокое

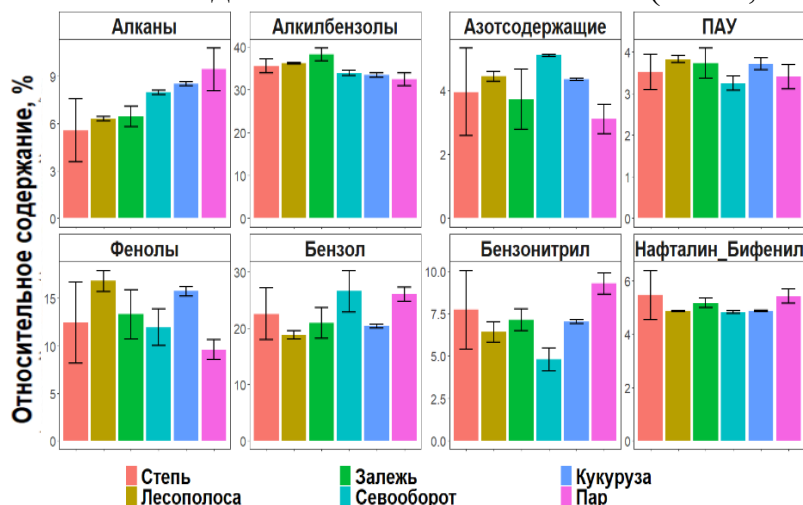


Рисунок 15 — Молекулярный состав ОПОВ 1,6–2,0 черноземов разного вида использования

содержание бензола и бензонитрила — заметна для варианта пар, что указывает на высокую степень трансформированности ОПОВ 1,6–2,0 этого варианта. В ОПОВ 1,6–2,0 чернозема под залежью, по сравнению с

вариантом под паром, заметно увеличение относительного содержания фенолов и алкилбензолов, что свидетельствует об изменении структуры ПОВ в процессе восстановления запасов ПОВ в пользу увеличения доли липидов и фенольных соединений (лигнин). В составе ПОВ минерального остатка наиболее отличный состав имеет ПОВ варианта степь (рис. 16), что

проявляется в высоком содержании алканов, фенолов, алкилбензолов, азотсодержащих соединений и ПАУ. Вероятно, это указывает на высокое содержание слабогумифицированных фрагментов ПОВ в

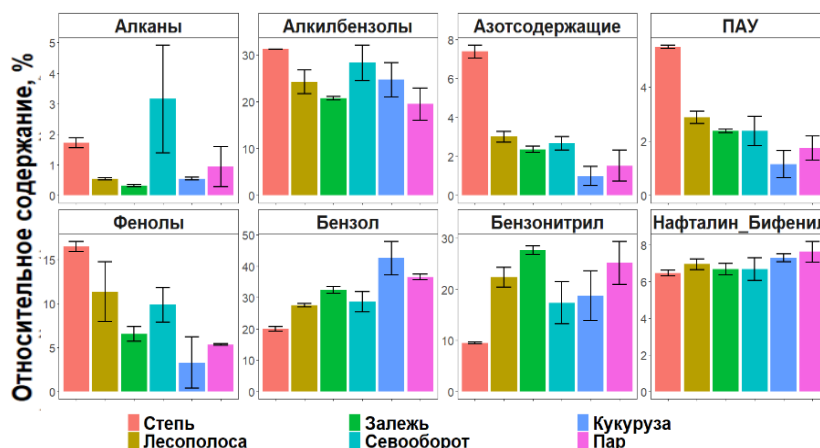


Рисунок 16 — Молекулярный состав ПОВ минерального остатка >2,0 черноземов разного вида использования

почве этого варианта. При этом в ПОВ остальных непахотных вариантов (лесополоса, залежь) доли перечисленных пиролизатов были значительно меньше и практически не отличались от пахотных вариантов (севооборот, кукуруза, пар). Возможно, это связано с тем, что почвы всех вариантов, кроме степи, когда-либо обрабатывались (десятилетия назад), что могло сказаться на составе ПОВ минерального остатка. Доля бензола закономерно выше в пахотных вариантах, включая вариант залежь, который относительно недавно был под паром. Минимальное содержание бензонитрила выявлено в ПОВ варианта степь, максимальное в залежи, остальные варианты не отличались по этому показателю. В рамках тенденции наблюдается снижение доли ПАУ и

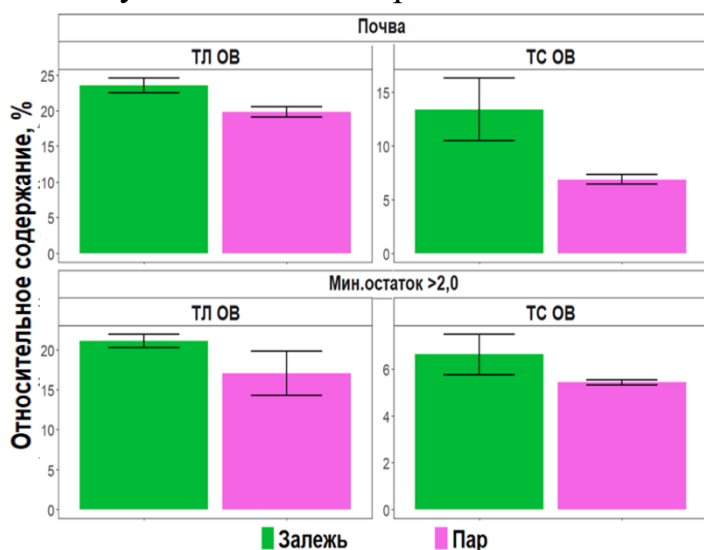


Рисунок 17 — Содержание пиролизатов лигнина в вариантах типичных черноземов залежь и пар

увеличение суммы нафталина и бифенила в ПОВ пахотных вариантов, что свидетельствует о высокой степени деградации почвы этих вариантов. В ПОВ залежи, в сравнении с паром, выявлено увеличение доли фенолов и ПАУ. В целом, содержание пиролизатов лигнина (фенолы) (рис. 17) ПОВ типичных черноземов вариантов залежь и пар, а также в ПОВ их

минеральных фракций $>2,0 \text{ г/см}^3$, указывает на то, что восстановление запасов ПОВ происходит за счет накопления компонентов лигнина.

Выводы

1. В ходе постагрогенной трансформации черноземов, в первую очередь, восстанавливаются запасы почвенного органического вещества (ПОВ), тесно связанного с минеральной матрицей (фракция минерального остатка с плотностью больше $2,0 \text{ г/см}^3$), за счет накопления компонентов лигнина.

2. Вид использования типичных черноземов влияет на состав термических фракций ПОВ. В непахотных черноземах термолабильное ПОВ характеризуется высокой долей левоглюкозенона, метоксифенолов и индолов, что указывает на большой вклад компонентов свежего опада, а термостабильное – высоким относительным содержанием компонентов, указывающих на присутствие слаборазложенного ПОВ: фенолов, алкилбензолов и азотсодержащих соединений. В пахотных черноземах в термолабильной фракции доминирует фурфурол – продукт пиролиза устойчивых к микробному разложению полисахаридных остатков, а в термостабильной возрастает относительное содержание пиролизатов глубоко трансформированного ПОВ: бензола, бензонитрила и некоторых полиядерных ароматических углеводородов (нафталин и бифенил). Большой вклад глубоко трансформированного ПОВ в термостабильной фракции пахотных черноземов подтверждается высоким отношением бензол/толуол ($>1,2$), отвечающим степени гумификации и превышающим значения этого показателя для непахотных почв ($<1,0$).

3. В пахотных черноземах происходит накопление короткоцепочечных жирных кислот, а восстановление почвы после длительного парования приводит к увеличению содержания ненасыщенных жирных кислот, характеризующих накопление грибной биомассы. Для непахотных черноземов характерна высокая доля длинноцепочечных и разветвленных жирных кислот.

4. Вне зависимости от вида использования черноземов, в термолабильном ПОВ легких денсиметрических фракций с плотностью меньше $2,0 \text{ г/см}^3$ преобладают пиролизаты слаботрансформированных соединений

растительного происхождения: алканы, метиловые эфиры жирных кислот, метоксифенолы, левоглюкозенон и индолы, а фракция минерального остатка с плотностью больше $2,0 \text{ г/см}^3$ содержит высокую долю пиролизатов, отвечающих устойчивым к микробной трансформации азотсодержащих компонентов (бензонитрил) и полисахаридных остатков (фурфурол). Наименее трансформированное ПОВ содержится в окклюзированной фракции с плотностью $<1,6 \text{ г/см}^3$.

5. Состав термостабильного ПОВ денсиметрических фракций черноземов зависит от наличия обработки почвы, так под многолетним паром во всех денсиметрических фракциях наблюдается высокая доля пиролизатов сильно-разложенного ПОВ (фурфурол, бензонитрил), а в черноземе под степью – пиролизаты слабо-разложенных компонентов (фенолы, алканы, алкилбензолы, полиядерные ароматические углеводороды и азотсодержащие соединения). Наиболее гумифицированное ПОВ содержится во фракции минерального остатка, что подтверждается высокой долей ряда ароматических соединений: бензонитрил, бензол, бифенил, нафталин.

6. Оптимизированы условия проведения двухстадийного пиролиза, позволяющие надежно разделять ПОВ черноземов на термолабильную и термостабильную фракции: мобилизацию термолабильной фракции следует проводить в диапазоне температур $100\text{--}420^\circ\text{C}$ при градиенте нагревания 30°C/мин , а для изучения термостабильной фракции необходимо проводить флэш-пиролиз при температуре 650°C . Установлено, что при отсутствии температурного градиента продолжительность пиролиза не влияет на результаты.

7. Экспериментально установлены оптимальные условия проведения термохимического пиролиза черноземов, позволяющие определять жирнокислотный состав ПОВ: температура $300\text{--}500^\circ\text{C}$ и концентрация дериватизирующего агента тетраметиламмония гидроксида (ТМАГ) $15\text{--}40 \text{ ммоль/г ОС}$. Время взаимодействия ТМАГ с почвой можно варьировать в диапазоне от нескольких минут до двух суток.

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI.

1. **Farkhodov Y. R.**, Yaroslavtseva N. V., Kholodov V. A. Methodological Aspects of the Determination of Fatty Acids in Soil by Thermochemolysis // Eurasian Soil Science. – 2021. – V. 54. – № 8. – P. 1176-1182. – DOI: [10.1134/S1064229321080068](https://doi.org/10.1134/S1064229321080068). IF Scopus - 1,575, количество печатных листов (п.л.) – 0,8, личный вклад – 0,3 п.л.

2. **Фарходов Ю. Р.**, Ярославцева Н. В., Яшин М. А., Хохлов С. Ф., Ильин Б. С., Лазарев В. И., Холодов В. А. Выход денсиметрических фракций из типичных черноземов разного землепользования // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. – 2020. – Т. 103. – С. 85–107. – DOI: [10.19047/0136-1694-2020-103-85-107](https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-103-85-107). ИФ по РИНЦ (2021) - 0,886, 0,81 п.л., 0,12 п.л.

3. Kholodov V. A., **Farkhodov Y. R.**, Yaroslavtseva N. V., Aydiev A. Y., Lazarev V. I., Ilyin B. S., Ivanov A. L., Kulikova N. A. Thermolabile and Thermostable Organic Matter of Chernozems under Different Land Uses // Eurasian Soil Science. – 2020. – V. 53. – № 8. – P. 1066-1078. – DOI: [10.1134/S1064229320080086](https://doi.org/10.1134/S1064229320080086). IF Scopus -1,575, 1,6 п.л., 0,2 п.л.

4. Холодов В. А., **Фарходов Ю. Р.**, Жеребкер А. Я., Ярославцева Н. В. Оценка возможности применения аналитического двухстадийного пиролиза с хроматомасс-спектрометрией для изучения гуминовых веществ in situ. // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. – 2018. – Т. 94. – С. 3–18. – DOI: [10.19047/0136-1694-2018-94-3-18](https://doi.org/10.19047/0136-1694-2018-94-3-18). ИФ по РИНЦ (2021) - 0,886, 0,6 п.л., 0,15 п.л.

5. Kholodov V. A., Yaroslavtseva N. V., **Farkhodov Y. R.**, Belobrov V. P., Yudin S. A., Aydiev A. Y., Lazarev V. I., Frid A. S. Changes in the Ratio of Aggregate Fractions in Humus Horizons of Chernozems in Response to the Type of Their Use // Eurasian Soil Science. – 2019. – V. 52. – № 2. – P. 162-170. – DOI: [10.1134/S1064229319020066](https://doi.org/10.1134/S1064229319020066). IF Scopus -1,575, 1,0 п.л., 0,125 п.л.

Полный список опубликованных работ имеется на странице соискателя в ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/profile/yulian.farkhodov/>