

## **ОТЗЫВ официального оппонента**

**на диссертацию на соискание ученой степени**

**кандидата биологических наук Фарходова Юлиана Робертовича**

**на тему: «Молекулярный состав лабильного и стабильного органического вещества типичных черноземов разного вида использования»  
по специальности 1.5.19 (03.02.13) – «Почвоведение (биологические науки)»**

**Актуальность работы.** В связи с глобальными климатическими перестройками, во многом связанными с ростом  $\text{CO}_2$  в атмосфере, особую значимость приобретают исследования, направленные на понимание процессов и механизмов секвестрации углерода в природных резервуарах, основным из которых является почвенное органическое вещество (ПОВ). Диссертационная работа Фарходова Ю.Р. посвящена оценке содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$  в активном и пассивном пулах ПОВ, изучению их молекулярного состава и его изменений при различных видах использования почв, что является востребованным и актуальным направлением исследований, позволяющим прогнозировать динамику  $\text{C}_{\text{орг}}$  в условиях антропогенной нагрузки и выявлять закономерности стабилизации/мобилизации углерода в почвах.

**Научная новизна.** С помощью двухстадийного аналитического пиролиза впервые изучены особенности изменения молекулярного состава  $\text{C}_{\text{орг}}$  в черноземах, долговременно находящихся в условиях различного использования. Предложен и методически обоснован новый температурный режим проведения двухстадийного пиролиза ПОВ ( $100-420^\circ\text{C}$  и  $650^\circ\text{C}$  вместо традиционных  $100-300^\circ\text{C}$  и  $500^\circ\text{C}$ ), позволяющий надежно разделять ПОВ на термолабильную (ТЛ) и термостабильную (ТС) фракции и выделять большее количество пиролизатов. Показано, что найденная температурная граница между фракциями не зависит от вида использования почвы и типа денсиметрической фракции, что свидетельствует об универсальности предложенных условий пиролиза. Автором выявлены новые пиролизаты, маркирующие изменения в составе ароматических и алифатических компонентов  $\text{C}_{\text{орг}}$  при различном использовании почв.

Предложено использовать отношение эвгенола к изоэвгенолу для оценки степени трансформированности лигнина. Полученные данные вносят значительный вклад в основы применения пиролитического метода для изучения молекулярного состава ПОВ и в представления о динамике ПОВ при разных видах сельскохозяйственного использования почв.

#### **Практическая значимость.**

Разработанные автором новые методические подходы к изучению термостабильного и термолабильного ОВ пиролитическим методом могут быть использованы в комплексной оценке влияния условий землепользования на состав ОВ почв и его денсиметрических фракций.

**Диссертационная работа** изложена на 192 стр. текста и состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы и 4 приложений на 23 страницах, в которых представлены протокол денсиметрического фракционирования, данные о влиянии времени и скорости нагрева на состав пиролизатов, термограммы почв и денсиметрических фракций, перечень идентифицированных пиролизатов и жирных кислот, результаты дисперсионного анализа, характеристика денсиметрических фракций черноземов и теплокарты пиролизатов денсиметрических фракций. Работа включает 45 рисунков и 6 таблиц. Список литературы представлен 314 источниками, из них 250 – на английском языке.

**Во введении** формулируется актуальность исследования молекулярного состава ПОВ в рамках проблемы секвестрации углерода, перспективность использования для этого денсиметрического фракционирования в сочетании с двухстадийным аналитическим пиролизом, ставятся цели и задачи работы и формулируются защищаемые положения.

**В первой главе** приводится обзор литературы, посвященной проблеме почвенного органического вещества (ПОВ), его функциям в агроценозах. Стоит отметить, что представления о составе гумуса изложены на основе традиционных взглядов, однако следовало бы упомянуть и другую обсуждаемую в настоящее время точку зрения о гумусе как совокупности биомолекул на



разных стадиях деструкции (Lehmann and Kleber, 2015). Автором обсуждаются концептуальные пулы ПОВ – активный, медленный и пассивный, анализируются практические подходы к выделению этих пулов на основе биологического, химического, физического и термического фракционирования. Делается вывод о перспективности применения денсиметрического фракционирования в сочетании с термическим анализом для выделения пулов ПОВ и оценки их устойчивости к деструкции. Анализируются современные методы изучения молекулярного состава ПОВ (ЯМР, ИЦР МС), особое внимание уделено пиролизу. Приводится общая характеристика пиролиза и его видов, применение для исследования ПОВ, обсуждаются подходы к интерпретации данных, пиролизаты-маркеры различных классов соединений, входящих в состав растительных и микробных остатков, использование отношений пиролизатов как индексов гумификации и минерализации ПОВ. Упоминаются единичные исследования, показывающие перспективность применения аналитического пиролиза для изучения влияния систем земледелия на состав ПОВ. Литературный обзор содержит аналитические обобщения и дает достаточно полное представление о проблеме молекулярного анализа ПОВ.

**Вторая глава** посвящена описанию объектов и методов исследования. Несомненной ценностью работы является выбор уникальных объектов исследования - черноземов долгосрочных полевых опытов, находящихся в условиях различного землепользования в течение 50-70 лет (пар, залежь, кукуруза, севооборот, лесополоса, степь), что позволяет выявить влияние обработки на состав ПОВ. Характеристика состава ПОВ включает большой комплекс методов, в том числе исследование соотношения стабильных изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{15}\text{N}$ . Автором модифицирован протокол денсиметрического фракционирования: применяется ультразвук при разрушении микроагрегатов и слабый раствор соляной кислоты вместо воды при отмывке ОВ минерального остатка от тяжелой жидкости, что существенно снижает потери ОВ при выделении данной фракции. Прделана очень большая методическая работа по подбору и унификации условий проведения пиролиза, включая выбор массы

образца, температуры и времени анализа, условий газо-хроматографического определения пиролизатов. Для более полной характеристики ПОВ проведена оценка жирнокислотного состава почвы методом термохимического пиролиза, условия его тоже подбирали (при этом следовало бы расшифровать аббревиатуру ЖК и не употреблять ее в заголовке, стр. 45). Статистическая обработка выполнена современными методами многомерной статистики и дисперсионного анализа. Для представления данных пиролиза использованы теплокарты, где обилие пиролизатов обозначается в цветах, что значительно упрощает визуализацию большого массива данных и является весьма перспективным подходом к представлению результатов.

**Третья глава** посвящена результатам работы и их обсуждению. На основе экспериментальных данных детально обосновывается выбор условий одностадийного и двухстадийного пиролиза, а также выбор условий термохимического пиролиза. Подобранные автором условия использовались для разделения ПОВ черноземов на термостабильную и термолабильную фракции и изучения их молекулярного состава. На основе баз данных масс-спектров в продуктах пиролиза идентифицировано более 40 соединений. Проведена систематизация пиролизатов по происхождению и классам соединений, что значительно расширяет возможности метода для анализа процессов трансформации ПОВ и облегчает интерпретацию результатов. Показана высокая эффективность пиролиза в сочетании с кластерным анализом для выявления различий в молекулярном составе ПОВ при различном использовании. Автором выявлены и выделены характеристические пиролизаты, указывающие на влияние вспашки на состав ПОВ в целом, так и термолабильного ПОВ денсиметрических фракций. Установлено, что в степи и лесополосе существенно разнообразнее как состав пиролизатов, так и относительный вклад производных липидов, лигнина, полисахаридов и белков, метилразветвленных и длинноцепочечных жирных кислот, что связано с поступлением свежего опада. В этих вариантах выше содержание легкой и окклюзированной фракций и содержание С и N в этих фракциях. Длительная однообразная обработка в пахотных вариантах, особенно



парование, приводит к обеднению состава пиролизатов, увеличению вклада относительно устойчивых к микробному разложению соединений и индекса гумификации (отношение бензол/толуол). Показаны возможности пиролиза для анализа степени трансформации термолабильных компонентов ПОВ, например, лигнина, по соотношению синингол/метилгваякол и эвгенол/изоэвгенол. Выявлена корреляция данных пиролиза и таких показателей, как C/N и  $\delta^{13}\text{C}$ , характеризующих трансформацию ПОВ при гумификации. Выявлена важная роль компонентов лигнина в формировании ПОВ лесополосы и липидов в формировании ПОВ пара. Установлено, что вид использования почв влияет не только на молекулярный состав ПОВ в целом, но и на молекулярный состав денсиметрических фракций.

**Защищаемые научные положения** обоснованы содержанием и результатами выполненных работ.

**Выводы** полностью соответствуют поставленной цели и задачам.

**Достоверность** научных положений и выводов обеспечена большим объемом экспериментальных исследований и фактических данных, их обработкой с использованием современных методов многомерной статистики и дисперсионного анализа.

**Материалы диссертации** изложены в 5 работах, опубликованных в источниках, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.5.19 (03.02.13) – Почвоведение. Среди них 2 работы, в которых Фарходов Ю.Р. является первым автором, 2 работы – где вторым. Содержание работы многократно докладывалось на международных и Всероссийских конференциях.

**Автореферат диссертации** отражает ее содержание.

При чтении работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Автор предложил использовать температуру  $650^\circ\text{C}$  вместо традиционных  $500^\circ\text{C}$  на второй стадии пиролиза, обосновывая это большим разнообразием получаемых пиролизатов, включая ПАУ, которые

мобилизуются при более высоких температурах. Однако, и автором (рис 4, 8) и в литературе показано, что при повышении температуры выше 500°C происходит термодеструкция метоксифенолов, циклизация линейных углеводов, обугливание ОВ и образование ПАУ, то есть появляются артефакты. Насколько оправдано повышение температуры с целью улучшения выхода ПАУ при том, что происходят значительные изменения в составе соединений, менее устойчивых к термодеструкции? Эти эффекты должны быть по-разному выражены для несвязанного с минеральной матрицей ПОВ легкой фракции и для “защищенного” ПОВ. Насколько корректно сравнивать состав пиролизатов разных денсиметрических фракций почв при таких условиях (см рис. 25) и насколько он отражает состав их ОВ?

2. К сожалению, в разделе методов недостаточно полно и ясно описана методика оценки вклада пиролизатов в ПОВ. Например, “площади всех компонентов пробы суммировали и вычисляли относительную долю всех компонентов” (стр.44), но из текста работы следует, что вклад каждого пиролизата оценивали относительно общей площади идентифицированных (а не всех) пиков в каждом анализируемом образце. Какую долю от всех пиролизатов составляли идентифицированные соединения? Как оценивали содержание пиролизатов термолабильного ОВ денсиметрических фракций для всей совокупности черноземов сразу (см рис 25)?
3. “Для оценки ... степени разложенности ОВ почвы и денсиметрических фракций определяли содержание С, N, изотопный состав и отношение С/N...” (стр 42) – что автор понимает под степенью разложенности и насколько перечисленные показатели характеризуют данное понятие? Автор достаточно часто использует понятия слаборазложенное / сильноразложенное ОВ. Например, сильноразложенные углеводы или “ПАУ как пиролизаты сильноразложенного ПОВ” (стр 70) – что под этим подразумевается?



4. “Результаты первой и второй стадии пиролиза разделили черноземы различных видов использования по степени трансформированности ПОВ” (стр 71) - что автор понимает под степенью трансформированности? Если вклад ароматических фрагментов, то соотношение ароматических/алифатических фрагментов зависит не только от процессов биodeградации, но и от состава исходных органических остатков. Чтобы судить о степени трансформированности, нужно знать состав ОВ каждой почвы до начала полевого опыта.
5. Теплокарты являются весьма наглядным способом представления объемных массивов данных. Однако, методика их составления не вполне понятна. По какому принципу расположены пиролизаты на теплокартах? Последовательность по оси абсцисс везде разная. Группировка пиролизатов по происхождению или химическим классам значительно облегчила бы восприятие данных.
6. Было бы полезно составить перечень выявленных маркеров устойчивого ПОВ - содержания бензонитрила, бифенила, нафталина, соотношение бензол/толуол и т.д. Это помогло бы связать пиролитические данные денсиметрических фракций с концептуальными пулами ПОВ.
7. В тексте диссертации и автореферата встречаются неясные формулировки – например, “с одной стороны процессы секвестрации углерода способствуют снижению его содержания в атмосфере, с другой – разложению ПОВ, что приводит к его эмиссии” (первый абзац введения). Секвестрация не может способствовать разложению ПОВ.

Указанные замечания и вопросы носят дискуссионный характер и не умаляют ценности и значимости диссертационного исследования.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.5.19 (03.02.13) – «Почвоведение» (по биологическим наукам), а также критериям,

определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Фарходов Юлиан Робертович заслуживает присуждения ученой степени кандидата биологических наук по специальности 1.5.19 (03.02.13) – «Почвоведение (биологические науки)».

Официальный оппонент:

кандидат биологических наук,  
в.н.с. кафедры химии почв  
факультета почвоведения Федерального  
государственного образовательного учреждения  
высшего образования Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова

Заварзина Анна Георгиевна



13.12.2022

Контактные данные:

тел.: (916)5604990, e-mail: zavarzina@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:  
03.02.09 – Биогеохимия

Адрес места работы:

119991, ГСП-1 г. Москва, ул. Ленинские горы, д.1 стр.12,  
МГУ им. М.В.Ломоносова, факультет почвоведения  
Тел.: 89165604990 e-mail: zavarzina@mail.ru

