

УДК 631.4

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ В ПОЧВАХ: ИСТОЧНИКИ, СОСТАВ, СОДЕРЖАНИЕ, ФУНКЦИИ В ПОЧВАХ (ОБЗОР)

© 2020 г. Т. А. Соколова*

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

*e-mail: sokolt65@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2019 г.

После доработки 28.11.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Рассмотрены основные источники алифатических и ароматических низкомолекулярных органических кислот (НМОК) в почвах: растительные остатки, корневые экссудаты и метаболиты микроорганизмов. В растворах из верхних горизонтов почв лесных экосистем среди алифатических НМОК преобладают лимонная, шавелевая и яблочная, а среди ароматических НМОК – замещенные и незамещенные бензойные и коричные кислоты. Концентрация НМОК в растительных тканях, корневых экссудатах и в микробных метаболитах измеряется единицами и десятками миллимолей в литре. Помимо эффекта разбавления при переходе к почвенным растворам эта величина уменьшается на 1–2 порядка, что объясняется процессами их биodeградации, сорбции и выноса вниз по профилю. Сорбция анионов НМОК возрастает с понижением pH и с увеличением в почве содержания оксидов/гидроксидов Fe и аморфных алюмосиликатов. Двух- и трехосновные кислоты сорбируются с большей энергией связи по сравнению с одноосновными. Механизмы сорбции изменяются в зависимости от величины pH и структуры НМОК и включают: образование внешне- и внутрисферных поверхностных комплексов, лигандный обмен, мостиковую связь. Для ароматических НМОК возможно участие в сорбции гидрофобных взаимодействий. Биodeградация НМОК в верхних горизонтах происходит очень быстро, и время их жизни чаще всего измеряется часами. Рассмотрены некоторые важные функции НМОК в почвах и ландшафтах: участие в глобальном цикле углерода, роль НМОК в выветривании минералов, в миграции Fe и Al в почвах и в мобилизации соединений P и Fe в условиях их дефицита в почвах, участие в формировании кислотно-основной буферности раствора и в детоксикации почвы при повышенной концентрации Al, тяжелых металлов и органических поллютантов.

Ключевые слова: сорбция, биodeградация, мобилизация соединений P и Fe, кислотно-основная буферность, токсичность Al

DOI: 10.31857/S0032180X20050159

ВВЕДЕНИЕ

Процессы образования, мобилизации, миграции, трансформации, сорбции и биodeградации низкомолекулярных органических кислот (НМОК), несмотря на их низкое содержание в почвах и почвенных растворах, привлекают большое внимание не только почвоведов, но и представителей смежных специальностей. НМОК активно участвуют в глобальном цикле углерода, они образуются в процессе функционирования почвенной биоты и непрерывно поступают в почву с растительными остатками, корневыми экссудатами и продуктами метаболизма микроорганизмов. НМОК принимают активное участие в растворении и трансформации минералов и в миграции ряда химических элементов, оказывая влияние на параметры большого геологического круговорота, на поведение элементов питания и поллютантов в почвах и

ландшафтах. Некоторые НМОК способны обеспечивать сигнальные функции, хемотаксис и детоксикацию в отношении Al и тяжелых металлов, а также стимулировать или подавлять рост и развитие растений.

В почвоведении нет общепринятого значения молекулярной массы (ММ), ниже которого органические соединения относят к низкомолекулярным. В рамках данной работы к низкомолекулярным кислотам будем относить кислоты с ММ <900 Да, поскольку это граничная величина, принятая в фармакологии, отделяет молекулы, способные проникать через липидный бислой клеточных мембран [73].

Органические вещества с ММ <900 Да в почвенных растворах представлены широким спектром разнообразных соединений, включающим алифатические карбоновые кислоты, низшие жир-

ные кислоты (в узком понимании этого термина), некоторые циклические кислоты, аминокислоты, фенолокси кислоты, низкомолекулярные фракции танинов, растворимые углеводы, представленные преимущественно моно- и олигосахаридами, самые низкомолекулярные фракции ФК, которые могут иметь ММ 400–500 Да [9] и другие компоненты.

Данный обзор ограничен анализом информации по наиболее распространенным и подробно изученным алифатическим, некоторым циклическим и ароматическим кислотам, преимущественно в почвах лесных экосистем. Термин “НМОК” используется в тексте не только по отношению к кислотам в недиссоциированной форме, но и к анионам этих кислот. В англоязычной литературе используется почти дословный эквивалент этого термина “low molecular weight organic acids” (LMWOA).

По составу и процессам образования, мобилизации, миграции и сорбции НМОК в почвах опубликованы результаты многочисленных экспериментальных исследований и обзоры литературы [60, 62, 86, 102, 103]. Имеющиеся экспериментальные данные не всегда поддаются прямому сопоставлению, поскольку авторы использовали разные методы выделения жидкой фазы, включая разные приемы изучения сорбции и биодegradации НМОК, а иногда разную методологию исследований. При выделении растворов с помощью вакуумных лизиметров большое влияние на результаты определения НМОК оказывает величина прилагаемого давления [2, 11, 17]. Необходимо также учитывать, что концентрация НМОК – это показатель, очень сильно варьирующий во времени и в пространстве, к нему в полной мере приложима концепция “hot moments” и “hot spots”, т.е. “горячих участков” и “горячих моментов времени”. В соответствии с этой концепцией содержание тех или иных компонентов в отдельных локусах почвы в отдельные периоды времени может повышаться на несколько порядков величины за счет интенсификации определенных биохимических процессов [67].

Набор алифатических, циклических и ароматических НМОК, обнаруженных в почвенных растворах, широк и включает несколько десятков одно-, двух- и трехосновных индивидуальных алифатических кислот: щавелевую, яблочную, лимонную, уксусную, муравьиную, молочную, сукциновую, масляную, фумаровую, малоновую, винную, пропионовую, валерьяновую и др., а также циклическую шикимовую кислоту. Ароматические НМОК чаще всего представлены замещенными и незамещенными бензойными и коричными кислотами.

Некоторые основные закономерности, касающиеся состава НМОК в растворах из разных почв, были установлены в 60-х годах прошлого

века работами И.С. Кауричева и его учеников и сотрудников [3–6, 12–14]. Методами бумажной хроматографии в водных вытяжках из растительного материала и из подстилок было выявлено присутствие муравьиной, щавелевой, лимонной, гликолевой, винной, яблочной, янтарной, фумаровой кислот и фенольных соединений. Установлено, что при переувлажнении в почвах образуется больше растворимых НМОК большей кислотной силы, и что максимальное количество НМОК формируется в болотно-подзолистых и подзолистых почвах. При переходе к почвам лесостепной и степной зон их содержание в почвенных растворах и водных вытяжках снижается.

Последующие исследования, выполненные в разных странах мира с использованием современных хроматографических, спектроскопических, электронно-микроскопических и химических методов, полностью подтвердили эти закономерности.

ИСТОЧНИКИ НМОК В ПОЧВАХ

Растительные остатки. Одним из главных источников алифатических и циклических НМОК в почвах и в почвенных растворах является поступающий растительный материал. Имеющиеся данные свидетельствуют о разнообразии НМОК в растительных тканях при преобладании щавелевой, яблочной и лимонной кислот, которые являются промежуточными продуктами в цикле Кребса, и на концентрацию которых в растениях влияет тип фиксации углерода: С3 или С4 [33, 60]. Выявлено широкое пространственное и временное варьирование содержания всех НМОК в клетках растительных тканей в зависимости от вида растений, стадии их развития, сезона отбора проб и др. В среднем в вакуолях растительных клеток концентрация алифатических НМОК варьирует в пределах 5–50 ммоль [60, 82, 85, 86].

Содержание фенольных соединений в хвое и листьях различных древесных видов достигает максимума в октябре сразу после окончания листопада (до 200 мг/100 г) и снижается в другие периоды года. Среди фенолокси кислот преобладают бензойная, салициловая, ванилиновая, галловая, протокатеховая, 2,5-гидроксибензойная, сиреневая и др. Жирно-ароматические кислоты представлены коричной, феруловой, кофеиновой и др. Содержание водорастворимых фенольных соединений в целом выше в листьях лиственных пород, чем в хвое хвойных деревьев [66].

Одним из главных источников ароматических соединений в почвенных растворах являются продукты окислительной деградации лигнина, которая включает отщепление фенилпропановых боковых цепей, дегидроксиляцию кольца, деметилирование метоксильных групп [48]. Основная часть

ароматических соединений находится в гидрофобной фракции водорастворимого органического вещества. Так, в растворах из аренсолей¹ под сосновым древостоем и лептосолей под буковым древостоем в Баварии ароматические структуры в гидрофильной фракции или отсутствовали, или составляли не более 4–5%, а в гидрофобной фракции – 29–30%. В последнем случае ароматические НМОК были представлены преимущественно сиреневой, коричной и ванилиновой кислотами [63].

Корневые экссудаты. Важным источником алифатических и ароматических НМОК являются корневые экссудаты, в которых содержатся упомянутые выше кислоты, обнаруженные в почвенных растворах. В цитозоле корней концентрация НМОК измеряется величинами 10–20 ммоль, но она может увеличиваться в разы и даже на порядок величин при наличии неблагоприятных факторов таких, как недостаток элементов питания, или повышенная концентрация в растворе Al, превышающая порог токсичности [60, 61]. Поток НМОК из цитозоля в окружающий почвенный раствор осуществляется за счет диффузии в соответствии с градиентом концентрации, а также благодаря наличию градиента электрохимического потенциала на мембранах цитоплазмы [60]. Поступление НМОК с корневыми экссудатами рассматривается как один из факторов, определяющих накопление НМОК в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой [10, 16, 21, 40, 60, 82, 104]. Набор и количество НМОК, выделяющихся с корневыми экссудатами, может сильно варьировать в зависимости не только от вида растения, но и от сорта и возраста растения. В экспериментах с ¹⁴C сумма алифатических НМОК, переходящих в раствор с экссудатами для шести разных сельскохозяйственных культур, варьировала от 9 мг/г корня у гороха до 57 мг С/г корня у рапса при общем преобладании лимонной и сукциновой кислот. Содержание щавелевой кислоты в экссудатах корней двух разных сортов кукурузы, выращиваемых в одинаковых условиях, отличалось вдвое, содержание винной кислоты – почти на порядок [57].

Водорастворимые ароматические НМОК также поступают в почву с корневыми экссудатами, что подтверждается результатами вегетационного опыта. Ароматические НМОК, представленные преимущественно бензойной и 4-гидроксibenзойной кислотами, поступали в почву с корневыми экссудатами пырея, и уже через 4 нед. после появления всходов их количество составляло 32–37 нмоль/г почвы. Через 12 нед. после появления всходов эта величина возросла до 70–90 нмоль/г [21].

¹ Названия почв и индексы горизонтов даны в авторской редакции.

Микробные метаболиты. Не менее важным источником НМОК в почвенных растворах является функционирование микробного сообщества, прежде всего, грибов и некоторых родов бактерий, и в этом отношении особенно активны некоторые эктомикоризные грибы. В модельном опыте семян ели *Picea abies* Karst, инокулированные и неинокулированные эктомикоризным грибом *Paxillus involutus*, выращивали на материале из горизонта E почвы Harlic Arenosol в течение 10 мес. По окончании опыта в вариантах с сеянцами, инокулированными микоризой, в растворах обнаружены уксусная, лимонная, муравьиная, молочная, малоновая, щавелевая и янтарная кислоты. Их концентрация была достоверно выше в варианте с инокулированными сеянцами, чем в опыте с растениями без микоризы [100].

При выращивании эктомикоризного гриба *Paxillus involutus* на питательном растворе в жидкой фазе были зарегистрированы высокие концентрации оксалат-иона – до 9 ммоль/л [78, 79]. Многие микромицеты также выделяют метаболиты, содержащие НМОК. При выращивании гриба *Aspergillus niger* на питательном растворе через 5 дней после начала опыта значение рН в жидкой фазе снизилось с 6.5 до 2.9, и в растворе были идентифицированы лимонная, α-глутаровая, сукциновая, яблочная и щавелевая кислоты, среди которых преобладали лимонная и щавелевая в концентрациях от единиц до тысяч мг/л [106]. В другом модельном эксперименте с *Aspergillus niger* в питательном растворе зарегистрирована концентрация оксалата, равная 2100 мг/л [112]. Патогенный гриб *Sclerotinia sclerotiorum* из отдела аскомицетов способен продуцировать от 18 до 110 мкг оксалата на 1 г сухого мицелия, причем эта величина меняется в зависимости от вида растения, из которого выделяли культуру гриба [37].

Источником НМОК в почвенных растворах могут быть также метаболиты многих родов бактерий. При изучении выветривания биотита и флогопита с участием бактериальных метаболитов в условиях модельного эксперимента вводили в систему следующие штаммы бактерий [18]: *Rhanella aquatilis* (RA1), *Pantoea agglomerans* (PA1), *Agrobacterium* sp. (AR1), *Pseudomonas* sp. (PS1, PS2), *Burkholderia* sp. (B1, B2, B3), *Paracoccus* sp. (PC1) and *Sphingobacterium* sp. (BE1). Из них штаммы гетеротрофных бактерий PA1, AR1 и RA1 были выделены из ризосферы бука, сосны и пшеницы соответственно, а остальные – из разных горизонтов подзола. В опытах с бактериями в составе метаболитов были идентифицированы глюконовая, молочная, уксусная, муравьиная, масляная, сукциновая, щавелевая и лимонная кислоты в концентрациях от 0 до тысяч нмоль/л и более. Установлено, что каждый из введенных штаммов бактерий характеризуется специфическим набором и специфической концентрацией НМОК в

составе метаболитов. Так, штаммы факультативно анаэробных бактерий RA1 и PA1 продуцировали преимущественно молочную и уксусную кислоты. Штаммы аэробных бактерий Ps1, Ps2 выделяли глюконовую кислоту, штамм RA1 продуцировал все отмеченные выше кислоты.

Ароматические НМОК также поступают в почву как вторичные метаболиты грибов и бактерий [92].

Таким образом, главными источниками алифатических, ароматических и некоторых циклических НМОК в почвенных растворах являются растительные остатки, корневые экссудаты и метаболиты микроорганизмов.

СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ НМОК В РАСТВОРАХ ПОЧВ ПОД РАЗНЫМИ ТИПАМИ РАСТИТЕЛЬНОСТИ

В почвенном растворе концентрация, как отдельных НМОК, так и их суммы, снижается на 1–3 порядка по сравнению с концентрацией в главных источниках и измеряется единицами, десятками и сотнями мкмоль/л даже в органогенных горизонтах [1, 8, 21, 40, 56, 60, 61, 64, 83, 85, 86, 101]. Такое резкое снижение концентрации НМОК при переходе от источников к почвенным растворам, помимо возможного разбавления, происходит благодаря двум совместно протекающим процессам: их биodeградации и сорбции на твердой фазе. Эти процессы более подробно обсуждаются в последующих разделах статьи.

Выявление зависимостей состава и концентрации НМОК от типа растительности методически достаточно сложно. Разные растительные сообщества, как правило, имеют неодинаковый состав микроорганизмов, функционирование которых существенно влияет на состав НМОК. В почвенных растворах, полученных даже под одной и той же растительной ассоциацией, пространственное и временное варьирование НМОК может достигать нескольких порядков величин. Например, в почвенных растворах, полученных центрифугированием из лесной подстилки почвы под хемлоком (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) в штате Орегон, США, в местах скопления мицелия эктомикоризного гриба *Gautieria monticola* концентрация оксалата была на несколько порядков больше, чем на участке вне скопления мицелия – 11638 и 35 мкмоль/л соответственно [47]. При этом в пределах той же самой растительной ассоциации в местах скопления мицелия другого эктомикоризного гриба *Hysterangium setchellii* концентрация оксалата была равна 59 мкмоль/л, а на участке вне скопления мицелия – 5.2 мкмоль/л.

При отборе раствора из достаточно большого объема почвы измеряемые значения concentra-

ций НМОК отражают некоторую усредненную величину, которая может сильно отличаться от реальных концентраций в отдельных локусах. При более “точечном” отборе проб требуется проведение исследований с большим числом повторностей, чтобы получить статистически достоверную информацию для изучаемой территории. Это обстоятельство необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных.

В растворах, полученных центрифугированием из лесных подстилок алфисолей и инсептисолей под сплошными одновозрастными насаждениями из бука (*Fagus sylvatica* L.), дуба (*Quercus robur* L.), пихты (*Abies grandis* Lindl.) и ели (*Picea abies* (L.) Karst) в Дании, под всеми типами древостоев среди алифатических соединений преобладали одноосновные кислоты: муравьиная, уксусная и пропионовая, концентрация которых измерялась сотнями мкмоль/л, и которые авторы рассматривают как продукты микробиологического разложения растительных остатков [85, 86]. Двух- и трехосновные кислоты присутствовали в концентрации <50 мкмоль. Достоверных различий в составе и концентрации алифатических НМОК между растворами из подстилок почв под разными древостоями не найдено, но в растворах из почв под еловыми насаждениями общее количество алифатических кислот было максимальным. В растворах почв под елью отношение E_4/E_6 было достоверно больше, чем в растворах почв под другими древесными культурами, что свидетельствует о меньшем количестве гидроксид- и карбоксизамещенных ароматических структур и о меньших ММ. В растворах почв под пихтовыми насаждениями по данным потенциометрического титрования и инфракрасной спектроскопии выявлено минимальное содержание фенольных соединений.

В гравитационных лизиметрических водах в подзолах Кольского полуострова не было выявлено достоверных различий между почвами под сосняками и ельниками по составу и концентрации НМОК. В том и другом случаях отмечается преобладание лимонной и шикимовой кислот и более высокая концентрация всех кислот в лизиметрических водах из подкоронового пространства по сравнению с межкороновым [1].

Концентрация НМОК в водных вытяжках из LFH и AE почв брунисолик-грей-лювисоль в Канаде [92] была выше в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой и больше в почве под *Picea glauca*, чем в почве под *Abies lasiocarpa*. В составе экссудатов и в водной вытяжке содержание алифатических кислот более, чем в 20 раз превышало концентрацию ароматических структур. В водной вытяжке среди НМОК и в ризосфере, и во вмещающей почве преобладали уксусная, муравьиная и протокатеховая кислоты, в корневых экссудатах

доминировали малоновая и щавелевая кислоты. В водной вытяжке из горизонта Ae почвы под пихтой суммарное количество ароматических кислот составило 0.6 и 3.6 нмоль/г во вмещающей почве и в ризосфере соответственно. Содержание бензойной кислоты составило 0.1 и 0.2 нмоль/г в ризосфере и во вмещающей почве соответственно (различия не значимы). Скорость образования НМОК в корневых экссудатах в ризосфере и во вмещающих почвах под обоими типами древостоев варьировала в пределах от 0 до 0.37 нмоль/ч в расчете на одно корневое окончание.

Проведен сравнительный анализ состава и концентрации НМОК в растворах из подстилок кислых почв порядка инсептисолей, развитых под различными древостоями в северо-западной части штата Коннектикут, США [34]. Для этого было выбрано 6 участков с абсолютным преобладанием следующих древесных видов: клен сахарный (*Acer saccharum*), хемлок восточный (*Tsuga canadensis* Carr.), бук американский (*Fagus grandifolia* Ehrh.) клен красный (*Acer rubrum* L.), ясень американский (*Fraxinus Americana*) и дуб красный (*Quercus rubra* L.). Наиболее существенно отличаются растворы из подстилок под хемлоком – они характеризуются более высокой общей концентрацией НМОК за счет повышенной концентрации лимонной, молочной, яблочной и шикимовой кислот, что, возможно, связано с присутствием эктомикоризных грибов на корнях хемлока. В обзорной статье [31] в списке семейств растений, имеющих на корнях эктомикоризу, на первом месте стоит семейство сосновых (*Pinaceae*), к которому относится хемлок, а семейство кленовых (*Aceraceae*) отсутствует.

Концентрации НМОК в водных вытяжках 1 : 2 из горизонтов A1 фазеземов, лювисолей, подзолов и камбисолей под древостоями из пихты белой (*Abies Alba*) сравнивали с соответствующими данными для фазеземов, подзолов и камбисолей под буковым древостоем на 59 участках в северо-восточной Италии [80]. Особенность этого исследования заключалась в том, что древостои каждой из двух древесных пород произрастали в разных типах местообитаний. Участки под буком были разделены на термофильные, мезофильные и ацидофильные местообитания, участки под пихтарниками – на горные, два высокогорных местообитания с разным напочвенным покровом и два ацидофильных местообитания. В почвах и под буком, и под пихтой концентрация винной, щавелевой, малоновой и сукциноновой кислот измерялась миллимолями, остальных компонентов – микромолями и десятками микромолей. В целом концентрация алифатических НМОК оказалась выше в почве под пихтой, чем под буком, что авторы объясняют более замедленным круговоротом органического вещества.

Общее количество фенолокислот было выше в почвах под буком, чем под пихтой. При этом условия кислой реакции среды способствовали повышенному содержанию протокатеховой, бензойной и фенилуксусной кислоты, а в условиях нейтральной реакции в большей мере образовывалась *p*-гидроксibenзойная кислота. Концентрация бензойной кислоты в растворе почвы под пихтой и под буком варьировала в пределах 4–17 и 6–32 мкмоль/л соответственно. Одним из существенных факторов варьирования содержания и алифатических, и ароматических НМОК был тип местообитания [80].

Содержание танинов и фенолокислот в водных вытяжках из органогенных горизонтов подзолов под *Betula pendula* Roth., *Picea abies* (L.) Karst и *Pinus sylvestris* L. в приполярных экосистемах Финляндии измерялось сотнями мг/кг органического вещества [89]. В органогенном горизонте почвы под березовым лесом танины были представлены более низкомолекулярными структурами (олигофенолами), чем в почве под сосновым древостоем, где преобладают полифенолы с ММ > 500 Да. Среди фенолокислот под всеми видами насаждений преобладали *p*-кумаровая, феруловая и кофеиновая. Общее содержание фенолокислот и концентрация феруловой и *p*-кумаровой кислот были достоверно больше в почве под хвойными насаждениями, чем в почве под березой. По концентрации 3,4- и 3,5-дигидроксibenзойных, 4-гидроксibenзойной и ванилиновой кислот, которые рассматриваются как продукты фото- и биодegradации лигнина, почвенные растворы под разными насаждениями достоверно не отличались.

Общая концентрация фенольных соединений в растворах из почв под разными типами леса в ненарушенных южно-таежных ландшафтах снижалась от 10–20 мг/л в органогенных горизонтах до единиц мг/л в нижележащих, и в целом оказалась стабильной характеристикой, относительно слабо варьирующей и во времени, и в пространстве [7]. Содержание фенольных соединений уменьшалось в ряду: торфянисто-подзолисто-глееватая почва > подзолистая почва > дерново-глеевая почва > бурозем > низинная торфяно-грунтово-глеевая почва. При анализе этих данных следует учитывать, что они относятся к общему содержанию фенольных соединений в растворах, проходящих через поры керамического фильтра размером 0.8–0.9 мкм. Поэтому значительная часть фенольных соединений, скорее всего, была представлена высокомолекулярными структурами [45].

В сподосолях штата Мэн, США, в гравитационных лизиметрических водах, собранных под подстилкой букового леса, концентрация полифенолов варьировала от 20 до 100 мкмоль/л. Преобладали сиреневая и ванилиновая кислоты, ва-

нилин и сиреневый альдегид — продукты окислительной деградации лигнина [94]. В растворах из органогенных горизонтов лептосолей под буком в Баварии содержание ароматических НМОК было вдвое меньше, чем в ареносолях под сосновым древостоем при близком их составе с преобладанием сиреневой, ванилиновой и коричной кислот [63]. Сопряженное исследование содержания и состава фенольных соединений в проходящих через кроны водах, талых снеговых водах и в растворах из горизонтов ОА, Е и В подзолов под еловым лесом дало следующие результаты [45]. В подкрупных водах и в талых снеговых водах концентрация танинов составляла 10^{-6} М, из мономерных фенольных соединений преобладал гидроксиацетофенон в концентрации 10^{-7} М, источником которого является еловая хвоя. В почвенных растворах в горизонте ОА общее количество фенольных мономеров составило 2×10^{-6} М, что соответствует ~1% от суммарной концентрации фенолов, среди мономеров преобладали ванилиновая, *p*-гидроксibenзойная и протокатеховая кислоты. При переходе к минеральным горизонтам концентрация фенольных мономеров резко уменьшалась.

Сравнение состава и концентрации алифатических, циклических и некоторых ароматических НМОК, образующихся под елью (*Picea abies* (L.) Karst) в почве Gleyed Melanic Brunisol и под березой (*Betula pendula* Roth.) в почве Humic Luvis Gleysol, проводили с использованием трех разных методологических подходов [83]. Первый заключался в установке вакуумных микролизметров в полевых условиях вблизи корней ели и березы в почвах Gleyed Melanic Brunisol и Humic Luvis Gleysol соответственно. Второй подход реализовали с помощью ризобоксов — пластиковых емкостей, наполненных теми же почвами, в которых выращивали сеянцы ели и березы в течение 18 недель, растворы отбирали еженедельно с помощью вакуумных микролизметров. Третий подход заключался в том, что сеянцы ели и березы выращивали на инертном искусственном грунте в стерильных условиях на питательном растворе в течение 83 и 77 дней соответственно, состав и концентрацию НМОК определяли в дренажных водах. В стерильных условиях муравьиная, шикимовая и щавелевая кислоты были найдены и под елью, и под березой. Дополнительно в дренажных водах под елью была найдена фумаровая кислота, а под березой — молочная, малоновая, масляная и фталевая кислоты. В ризобоксах с саженцами и ели, и березы найдены щавелевая, молочная, муравьиная, масляная и фталевая кислоты, а под саженцами березы — еще дополнительно лимонная, адипиновая, пропионовая, сукциновая и уксусная кислоты. В полевых условиях в ризосфере ели были обнаружены щавелевая и молочная кислоты, а в ризосфере березы еще дополнительно муравьиная и фталевая кислоты, причем и набор, и

концентрация кислот были ниже, чем в ризобоксах и в стерильных условиях. В двух последних случаях концентрация НМОК возрастала со временем. В целом в системах под березой концентрация НМОК была несколько выше, чем под елью, но значения рН были ниже в растворах под елью, что свидетельствует об образовании в почвах под елью наиболее сильных кислот. Этот эксперимент наглядно показывает, что результаты определения состава и концентрации НМОК сильно зависят от использованной методологии проведения опыта.

В условиях арктических ландшафтов Шпицбергена в составе водорастворимого органического вещества наблюдалось преобладание ароматических НМОК над алифатическими в тундровых почвах под моховой и орнито-копрофильной растительностью, в то время как в почвах полигональных тундр преобладали алифатические НМОК [90].

Рассмотренный материал показывает, что не всегда выявляется отчетливая зависимость между составом образующихся в почве алифатических, циклических и ароматических НМОК и отдельными видами растений или отдельными растительными ассоциациями. В качестве общей тенденции можно отметить повышенное содержание более сильных алифатических НМОК в растворах почв под хвойными древостоями по сравнению с почвами под лиственными древесными породами, что частично можно объяснить более частой встречаемостью эктомикоризных грибов на корнях хвойных деревьев.

ПРОФИЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НМОК В МИНЕРАЛЬНЫХ ГОРИЗОНТАХ

Данные о профилном распределении НМОК в растворах из минеральных горизонтов почв немногочисленны, но они свидетельствуют о существенном уменьшении концентрации НМОК при переходе от подстилок к минеральным горизонтам. В почвенных растворах, выделенных центрифугированием из горизонтов Е, ЕВ и ВЕ алтисолей, концентрации щавелевой и муравьиной кислот резко уменьшались с глубиной, концентрация сукциновой кислоты в нижних горизонтах заметно возрастала, а яблочной кислоты — по профилю не изменялась [56]. В оподзоленных ареносолях под сосновыми древостоями (*Pinus sylvestris*) Швеции и Финляндии в пределах минеральных горизонтов в растворах наблюдали постепенное снижение с глубиной концентраций лимонной и фумаровой кислот и относительно равномерное распределение щавелевой кислоты [96, 98, 102]. В подзолах Кольского полуострова под сосняками и ельниками концентрация лимонной и шикимовой кислот в гравитационных лизиметрических водах была меньше на глубине 40 см, чем на глубине 20 см, но в подкрупном пространстве

ельника концентрация шикимовой кислоты на глубине 40 см несколько возросла [1]. В растворах, полученных центрифугированием, из почв Dystric Brunisol под еловым лесом (*Picea mariana*) с лишайниковым покровом в Канаде, концентрация оксалата и цитрата в горизонте Ae достигала ~10 и 50 мкмоль/л соответственно и снижалась до единиц мкмоль/л в нижележащих горизонтах [42].

Содержание НМОК в минеральных горизонтах определяли в водной вытяжке и в растворе фосфатного буфера в двух бурых лесных почвах под буком (*Fagus crenata* Blume) и в подзоле под хвойным лесом из хемлока (*Tsuga diversifolia* Mast.) и ели (*Picea jezoensis* Carr.) в Японии [91]. По разности между количеством кислот в водной вытяжке и в фосфатном буферном растворе определяли содержание более прочно связанных НМОК. В вытяжках найдены муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, молочная, щавелевая, фумаровая, сукциновая, яблочная и лимонная кислоты в количестве от единиц до сотен мкмоль/кг. Из одноосновных кислот преобладали муравьиная и уксусная, а из многоосновных – щавелевая и лимонная. Значительная часть кислот была представлена водорастворимыми формами и переходила в обе вытяжки в близких количествах, за исключением щавелевой и лимонной кислот, которые были представлены как водорастворимыми, так и более прочно связанными соединениями. Во всех трех профилях содержание большинства водорастворимых НМОК измерялось величинами одного порядка для каждой данной кислоты, и было слабо дифференцировано по генетическим горизонтам. Содержание более прочно связанных щавелевой, лимонной, пропионовой и фумаровой кислот было отчетливо дифференцировано, накопление происходило в горизонтах Ah₂, Bw₁, Bw₂ одной из бурых лесных почв и в иллювиальных горизонтах подзола Bh₁, Bs₁ и Bs₂, обогащенных несиликатными соединениями Fe и Al и плохоокристаллизованными алюмосиликатами.

Джонс с соавт. [62] также отмечают, что значительное количество НМОК в почвах может присутствовать в связанном состоянии, особенно в иллювиальных горизонтах подзолов.

Достоверное увеличение ароматичности водорастворимого органического вещества в горизонте B на глубине 20–30 см по сравнению с вышележащими горизонтами (кроме подстилки) отмечено в почвах Acidic Dystrichrept под еловым лесом в восточной Франции [46]. Эту закономерность авторы объясняют процессами трансформации лигнина в фенольные соединения, с последующей сорбцией этих соединений глинистыми минералами. В карбонатных почвах под дубовым лесом в южной Италии на фоне существенного уменьшения индекса ароматичности при переходе от гумусового горизонта к нижележащим также на-

блюдается увеличение значения этого индекса в горизонте B [30].

Таким образом, на фоне ожидаемого снижения с глубиной концентрации НМОК в растворах для отдельных кислот и отдельных почвенных горизонтов эта тенденция может не проявляться или сменяться на обратную, что объясняется различными соотношениями скорости образования НМОК и их миграции, сорбции и биodeградации.

СОРБЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КИСЛОТ ПОЧВАМИ И ОТДЕЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПОЧВ

Сорбция анионов НМОК в почвах в целом подчиняется общим закономерностям, хорошо известным для всех анионов: при прочих равных условиях она увеличивается по мере снижения pH и при увеличении в составе твердой фазы минеральных носителей зависящих от pH сорбционных центров, т.е. оксидов/гидроксидов Fe и Al и аморфных алюмосиликатов [38]. Из НМОК с наибольшей энергией связи закрепляются анионы трехосновных кислот, с меньшей – двухосновных, с минимальной энергией – одноосновных кислот [62]. Сорбция анионов отдельных НМОК имеет свою специфику, определяемую как структурой анионов, так и особенностями структуры компонентов твердой фазы и условиями, в которых осуществляется сорбция. Ниже рассматриваются экспериментальные данные по сорбции НМОК почвами и отдельными компонентами твердой фазы почв.

Сорбция алифатических НМОК компонентами твердой фазы почв. Изотерма сорбции цитрата на синтетическом псевдобемите при значениях pH < 6 имела H-форму, что свидетельствует о высоком сродстве сорбата с сорбентом. При значении pH > 9 цитрат не сорбировался [26]. Изотермы сорбции оксалата, цитрата, малата и ацетата на ферригидрите имели L-форму и хорошо аппроксимировались уравнением Ленгмюра. В указанной последовательности анионов снижались значения максимальной адсорбции, которое для оксалата составляло 180 нмоль/мкмоль ферригидрита. При повышении pH в интервале от 4 до 8 сорбция всех анионов уменьшалась [61].

Изучение сорбции ацетата на гетите при разных ионных силах раствора и при разных значениях pH с использованием ATR-FTIR-спектроскопии и с применением D₂O позволило выявить образование на поверхности гетита двух типов поверхностных комплексов с ацетатом. В условиях нейтральной реакции образуется внешнесферный комплекс с участием водородных связей между молекулами воды и карбоксильной группы ацетата и между молекулами воды и протонированными гидроксильными группами на

поверхности минерала. Второй тип комплексов формируется в условиях кислой реакции и обеспечивается водородными связями карбоксилата непосредственно с гидроксильными группами на поверхности гетита. Образования внутрисферных комплексов ацетата на поверхности гетита не наблюдалось [75]. Двух- и трехосновные НМОК чаще всего дают внутрисферные комплексы на поверхности оксидов/гидроксидов Fe и Al. Расчетами с использованием молекулярного моделирования установлено, что на грани 010 гетита оксалат образует поверхностный внутрисферный моноядерный бидентатный комплекс [65].

Влияние процесса хлоритизации лабильных глинистых минералов на сорбцию алифатических НМОК оценивали по результатам следующего опыта. Изотермы сорбции тартрата и оксалата получали при значениях pH 6.4–6.6 на искусственно приготовленном почвенном хлорите – монтмориллоните с прослойками гидроксида Al в количестве 1.6 (первый вариант) и 3.1 (второй вариант) моль Al/кг минерала [51]. Изотермы хорошо аппроксимировались уравнением Ленгмюра. В первом варианте для тартрата и оксалата максимальная адсорбция составила 125 и 166 ммоль/кг, константы были равны 0.008 и 0.007 соответственно, во втором варианте максимальная адсорбция для обоих анионов составила 166 ммоль/кг, а константа была равна 0.025. При пересчете на 1 м² поверхности минерала количество адсорбированных лигандов увеличивается в 1.8–2.4 раза, поскольку формирование прослоек гидроксида Al привело к уменьшению удельной поверхности.

Роль строения аниона в сорбции алифатических НМОК глинистыми минералами можно проследить на примере следующего эксперимента. Сорбцию анионов бутановой (масляной), гидроксипропановой (яблочной), пропановой (пропионовой) и гидроксипропановой (молочной) кислот осуществляли на иллите и каолините в эксперименте в колонках, через которые под давлением пропускали растворы Na-солей анионов указанных кислот в концентрации от 0.005 до 0.02 М [28]. С уменьшением длины алифатической цепочки возрастала стабильность образующихся поверхностных сорбционных комплексов. Анионы, содержащие гидроксогруппы, сорбировались сильнее, чем анионы без гидроксогрупп. Предполагается, что на каолините осуществляется реакция лигандного обмена с участием карбоксильной группы на алюмоиольной поверхности. Если в состав НМОК входит гидроксогруппа, особенно в орто-положении, сорбция усиливается, что можно объяснить образованием на алюмоиольной поверхности каолинита моноядерного бидентатного комплекса в виде пятичленного кольца с участием гидроксильной и карбоксильной групп. Сорбция анионов НМОК на иллите проявляется значительно слабее и осуществляется по

типу лигандного обмена на боковых сколах кристаллитов.

Сорбция ароматических НМОК компонентами твердой фазы почв. Сорбция ароматических монокарбоксильных бензойных и нафтойных кислот на гетите при pH 4.7–5.2 на фоне 0.015 М раствора NaCl является эндотермической реакцией и обеспечивается водородными связями, причем наличие заместителей в орто-положении снижает сорбцию. Адсорбция монофенолов на гетите протекает как экзотермическая реакция с участием слабых водородных связей. Сорбция фталевой кислоты за счет наличия двух карбоксильных групп является необратимой реакцией, в результате которой образуются поверхностные внутрисферные комплексы [111].

Сорбция ароматических кислот на гетите в условиях низкой ионной силы раствора (без добавления электролита) возрастала в ряду: фенилуксусная < бензойная < 4-гидроксibenзойная < < салициловая кислоты [107]. Максимальное количество кислот сорбировалось гетитом при величинах pH, близких к значениям pKa кислоты. Механизмы сорбции включают как специфическую, так и неспецифическую адсорбцию.

Сорбцию 2,5-дигидроксibenзойной и 1-гидрокси-2-нафтойной кислот изучали на оксидах-гидроксидах Fe разной степени дисперсности и окристаллизованности при постоянной ионной силе раствора на фоне 0.01 М NaCl [49, 50]. Количество обеих сорбированных кислот возрастало по мере снижения pH и приближения к pKa кислоты. Изотермы сорбции хорошо описывались уравнением Темкина, константа реакции оказалась больше в случае сорбции гидроксинафтойной кислоты. При сорбции кислот на ферригидрите и гематите при низких равновесных концентрациях формировались моно- и биядерный поверхностные комплексы. Способность сорбировать ароматические кислоты при низких равновесных концентрациях увеличивается в ряду: гематит < гетит < магнетит < лепидокрокит < < ферригидрит. В области более высоких концентраций предполагается возможность образования внутрисферных комплексов и участия в сорбции гидрофобных взаимодействий.

Закономерности сорбции бензойной, ванилиновой, *p*-кумаровой, сиреневой и феруловой кислот в зависимости от pH, структуры аниона и насыщающего катиона изучали на Ca- и Fe-монтмориллоните при pH 7.19, 4.02 и 3 [27]. Сорбция фенолокислот на Ca-монтмориллоните при pH 3 хорошо описывалась уравнением Ленгмюра, по мере повышения pH сорбция снижалась и при pH 6.5 отсутствовала. Поскольку значения pKa кислот варьировали от 4.2 до 4.6, при pH 3 происходила сорбция недиссоциированных молекул. Предполагается, что один из главных механизмов

сорбции – мостиковая связь через молекулы воды. Еще одним механизмом могут быть ван-дер-ваальсовы взаимодействия. На Fe-монтмориллоните по зависимости сорбции от pH выделялось две группы фенолоксидов: (1) феруловая и сиреневая с большим количеством замещений и (2) бензойная, ванилиновая и *p*-кумаровая с более простой структурой. Первая группа почти полностью адсорбировалась при pH 3–4, но сорбция резко уменьшалась при pH 5–6. Вторая группа при pH 3–4 адсорбировалась только на 40%, после чего сорбция постепенно снижалась. Взаимодействие ароматических НМОК с Fe-монтмориллонитом включает ряд механизмов: образование внешне- и внутрисферных комплексов, водородную связь, π -взаимодействия и др., а также участие Fe в окислительно-восстановительных реакциях. Это участие может сопровождаться окислением ароматических кислот, степень протонирования которого убывает в ряду: феруловая > сиреневая > *p*-кумаровая > ванилиновая > бензойная. При одной и той же концентрации при pH 3 Fe-монтмориллонит поглощает значительно больше всех ароматических кислот, чем Са-монтмориллонит, что можно объяснить образованием на поверхности положительно заряженных гидроксополимеров Fe при насыщении монтмориллонита Fe. При адсорбции бензойной кислоты на Fe-монтмориллоните наблюдалось повышение pH, что свидетельствует о лигандном обмене карбоксилат-аниона на OH-группу.

Сорбция алифатических НМОК на почвенных образцах. Динамику сорбции и десорбции меченого ^{14}C цитрата в стерильных условиях изучали на образцах горизонта Ah камбисоли, горизонтов Ah и Bs подзола из Великобритании и на двух образцах андисолей из Японии. Сорбция цитрата возрастала в ряду Ah камбисоли < Ah подзола < андисоли < Bs подзола в соответствии с увеличением количества сорбционных центров на оксидах/гидроксидах Fe и аморфных алюмосиликатах. Как адсорбция, так и десорбция, происходили быстро – стационарное состояние устанавливалось уже через 1 ч. В цикле сорбция–десорбция наблюдался гистерезис: через 8 ч только небольшая часть сорбированного цитрата переходила в раствор, что свидетельствует о прочном закреплении цитрата [77].

Изотермы сорбции меченых ^{14}C оксалата, цитрата, малата и ацетата в концентрациях от 0 до 1 ммоль/л получали на образцах из горизонтов Ah и Bs почв Leptic Podzol, из горизонта Bg почвы Distric Gleysol, из горизонта Ah почвы Orthic Podzol, и из горизонта Bws почвы Orthic Acrisol. Изотермы хорошо описывались уравнением Ленгмюра, максимальная адсорбция снижалась в ряду: оксалат > цитрат > малат; ацетат почвами практически не сорбировался [61]. Аналогичные результаты в отношении оксалата и цитрата полу-

чены при изучении сорбции этих анионов на образцах из горизонтов O, Ae и B почвы Dystric Brunisol в Канаде под лесом из *Picea mariana* с лишайниковым покровом. Наибольшие значения максимальной адсорбции, рассчитанные по уравнению Ленгмюра, наблюдались в органогенных горизонтах (6–8 и 2–3 мкмоль/г для оксалата и цитрата соответственно), в горизонтах Ae они резко уменьшались (0.07 и 0.02 мкмоль/г) и вновь увеличивались в горизонтах B (1.24 и 0.26 мкмоль/г) [42].

Значение максимальной адсорбции, рассчитанное по уравнению Ленгмюра, для образца моллисоли составило 886 мг/кг, что было значительно выше соответствующих величин для образцов алтисоли и алфисоли [58].

Влияние возраста и состава исходной почвообразующей породы на содержание и сорбцию оксалата и цитрата оценивали для верхнего минерального горизонта сподосоли на третичных отложениях и инсептисоли на четвертичных осадках, развитых под дождевыми тропическими лесами в Малайзии. Изотермы сорбции удовлетворительно описывались уравнением Ленгмюра. Содержание этих анионов в почвенных растворах и способность почвы к их сорбции оказались существенно выше в инсептисоли на четвертичных осадках, чем в сподосоли на третичных отложениях за счет большего содержания несиликатных соединений Fe и Al и аморфных алюмосиликатов. Это подтверждают рассчитанные по уравнению Ленгмюра значения максимальной адсорбции в отношении оксалата и цитрата, которые составили 0.89 и 0.46 мкмоль/г соответственно в сподосоли, и 4.63 и 1.34 мкмоль/г в инсептисоли [41].

Таким образом, из анионов широко распространенных алифатических НМОК в наибольшей степени сорбируется оксалат, в несколько меньшей степени – цитрат. Изотермы сорбции аппроксимируются уравнением Ленгмюра. Количество адсорбированных анионов возрастает с уменьшением pH и с увеличением содержания в почвах несиликатных соединений Fe и Al и аморфных алюмосиликатов. При сорбции анионов НМОК на минералах оксидов/гидроксидов Fe и Al и, возможно, на алюмоиольной поверхности каолинита закрепление анионов происходит путем образования внутрисферных моноядерных бидентатных поверхностных комплексов.

Сорбция ароматических НМОК на почвенных образцах. Сорбцию ароматических НМОК (салициловой и фталевой кислот) изучали на оксисолях и алтисолях [69] и на ферросолях и акрисолях [109]. В интервале pH 3.4–4.9 значения pH слабо влияют на сорбцию, поскольку поверхность оксидов/гидроксидов Fe и Al остается положительно заряженной. Фталевая кислота адсорбируется в большей мере, чем салициловая, поскольку она обладает двумя реакционноспособными функци-

ональными группами. Сорбция кислот снижает ξ -потенциал, за счет возрастания отрицательного заряда и/или снижения положительного заряда. Основным компонентом твердой фазы, на котором происходит адсорбция ароматических кислот, являются минералы оксидов/гидроксидов Fe. После удаления несиликатного Fe сорбция кислот существенно уменьшается, и ξ -потенциал при сорбции не изменяется.

Сорбция салициловой кислоты в камбисолях постепенно снижалась с повышением pH, а в феррасолях кривая имела форму колокола за счет развития отрицательного заряда на оксидах/гидроксидах Fe при увеличении pH > 6 [35]. Коэффициенты распределения измерялись единицами и десятками л/кг в камбисолях и возрастали на 1–2 порядка в феррасолях за счет высокого содержания оксидов/гидроксидов Fe. Основными механизмами сорбции был лигандный обмен и мостиковая связь через катионы.

Сорбция ароматических кислот может снижать их аллелопатический эффект. Показано, что благодаря сорбции на твердой фазе бензойная кислота, добавленная в вегетационные сосуды в концентрации до 20 ppm, не оказывает аллелопатического воздействия на развитие огурцов (*Cucumis sativus* var Marketmore 76) и редиса (*Raphanus sativus* var Crimson giant). Изотерма сорбции бензойной кислоты на садовой почве Индии хорошо описывалась уравнением Фрейндлиха [59].

БИОДЕГРАДАЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ПОЧВАХ

Наиболее эффективным методом определения скорости биodeградации НМОК является использование ^{14}C , который вводят в препараты низкомолекулярных кислот перед внесением их в почвы. Через заданные промежутки времени определяют содержание ^{14}C в различных компонентах системы: в микробной биомассе, растворе, адсорбированном состоянии в твердой фазе и в выделившемся CO_2 , по количеству которого рассчитывают скорость минерализации и константу уравнения Михаэлиса–Ментен. Ниже изложены результаты опытов, проведенных по такой схеме на образцах разных почв с использованием меченых оксалата, цитрата, ацетата и некоторых других анионов алифатических НМОК.

В ареносолях Швеции и подзоле Великобритании под лесами с преобладанием *Picea abies* и *Pinus sylvestris* максимальная скорость разложения цитрата, оксалата и ацетата наблюдалась в верхних горизонтах, где она варьировала по почвам и горизонтам от 1 до 340 нмоль/(г ч). За 7 дней разложилось 99% от внесенных меченых оксалата и цитрата и 95% от внесенного ацетата [98]. В образцах из горизонтов O, Ae и B почвы Dystric

Brunisol, развитой в условиях лесотундрового ландшафта в Канаде под лесом из *Picea mariana* с лишайниковым покровом, внесенные оксалат и цитрат в верхнем минеральном горизонте минерализуются очень быстро, среднее время их пребывания в почве составило от 0.5 до 2.7 ч [42]. В сподосолях, развитых под дождевыми лесами в Малайзии, скорости биodeградации оксалата и цитрата в ризосфере деревьев семейства Podocarpaceae были равны соответственно 6 и 8 нмоль/(г ч). Во вмещающей почве они были на порядок меньше для оксалата и на полпорядка – для цитрата. Учитывая, что рассчитанные значения константы Михаэлиса–Ментен и для цитрата, и для оксалата (соответственно 685 и 775 мкмоль в ризосфере) существенно превышают их концентрацию в почвенных растворах, делается вывод, что скорость минерализации скорее ограничивается недостатком усвояемого субстрата, чем способностью микробного сообщества к биоразложению [42].

Кинетику биodeградации оксалата изучали в модельном опыте на образце горизонта E подзола, на котором выращивали сеянец *Picea abies* в присутствии и отсутствии эктомикоризного гриба *Paxillus involutus*. Установлено, что присутствие эктомикоризы увеличивает скорость разложения оксалата. Концентрация оксалата в растворе коррелирует с длиной гиф гриба и со способностью микроорганизмов к биоразложению оксалатов [98].

При внесении меченого ацетата в образец пахотного горизонта почвы Naplic Luvisol в количестве 100 мкмоль через 300 мин после начала эксперимента в стерильных условиях 18% внесенного ацетата адсорбировалось, а 82% осталось в растворе. В нестерильных условиях адсорбировалось 5.9%, осталось в растворе 15.5%, перешло в микробную биомассу 23.4% и разложилось до CO_2 55.2%. Период полуразложения ацетата составлял первые минуты, что можно объяснить очень низкими концентрациями ацетата в условиях эксперимента и тем, что ацетат – анион одноосновной кислоты, поэтому его сорбция меньше влияет на скорость разложения, чем для анионов многоосновных НМОК [39].

НЕКОТОРЫЕ ФУНКЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КИСЛОТ В ПОЧВАХ

Функции НМОК в почвах и в ландшафтах разнообразны и играют большую роль в функционировании экосистем, особенно в условиях гумидных ландшафтов. В рамках статьи можно отразить существующую обширную информацию только по некоторым аспектам этой проблемы.

Роль НМОК в миграции Fe и Al в почвах. В цитированных выше работах И.С. Кауричева и его школы [3–6, 12–14] экспериментально показана

роль водорастворимого органического вещества вообще и алифатических НМОК в частности в миграции Al и Fe в подзолистых и болотно-подзолистых почвах и в ландшафтах подзолистой зоны.

В более поздних исследованиях, выполненных с использованием современных методов, установлено, что на долю связанных в комплексы с анионами алифатических НМОК, в органогенных горизонтах подзолов приходится 40 и 20% Al и Fe соответственно [95]. Термодинамические расчеты показали, что активность Al^{3+} в растворе лучше всего описывается равновесиями с участием растворенных органических кислот. В соответствии с разработанной термодинамической моделью в реакциях образования комплексов Al с анионами алифатических НМОК в горизонтах O и E подзолов основную роль играет лимонная кислота, а в горизонтах B — щавелевая кислота [95–97].

Участие алифатических НМОК в цикле углерода. Несмотря на низкие концентрации алифатических НМОК в почвенных растворах, эти соединения активно участвуют в цикле углерода. Благодаря короткому времени жизни и постоянному поступлению в почву, на долю низкомолекулярных соединений, включая алифатические НМОК, аминокислоты и моносахариды, в лесных экосистемах может приходиться до 30% общей эмиссии CO_2 [102]. Если принять, что эти три основные группы низкомолекулярных соединений присутствуют в растворах в соизмеримых пропорциях [60], получаем, что вклад алифатических НМОК в эмиссию CO_2 измеряется целыми процентами.

Определенную роль в цикле углерода играют также НМОК, сорбированные твердой фазой почвы. Как было отмечено, процессы сорбции анионов НМОК наиболее активно происходят в горизонтах почв, обогащенных несиликатными соединениями Fe и Al и аморфными алюмосиликатами. В них содержание анионов отдельных НМОК в адсорбированной форме может составлять до 50 мкмоль/кг [91], а на чистом ферригидрите — возрастать до 180 нмоль/мкмоль минерала [61].

Особой формой иммобилизации органического C является образования оксалатов Ca (увеллита и уделлита), которые характеризуются низкой растворимостью и поэтому накапливаются в верхних горизонтах почв. Источником Ca служит разлагающееся органическое вещество, а источником оксалата — чаще всего эктомикоризные грибы. В местах скопления мицелия одного из таких грибов рода *Hysterangium* было зарегистрировано содержание оксалатов Ca в верхних горизонтах почвы, равное 82 г/м² [32]. Такое большое количество оксалатов Ca наблюдается не повсеместно, а в отдельных локусах в “hot spots” — местах, где по тем или иным причинам биохимические процес-

сы идут со значительно большей интенсивностью, чем в окружающей почве [67].

Роль алифатических и ароматических НМОК в выветривании минералов. Алифатические НМОК являются одним из основных факторов растворения минералов в почвах, имеющих кислую реакцию, поскольку они обеспечивают возможность образования на поверхности минералов протонированных комплексов и комплексов с участием органических лигандов, которые поляризуют и ослабляют связи металла с остальными ионами кристаллической решетке. Образование таких комплексов с последующим переходом в раствор ионов металлов в окружении молекул воды или лигандов рассматривается в настоящее время как основной механизм растворения труднорастворимых минералов. При этом концентрация комплексов на поверхности признается главным фактором, контролирующим скорость растворения [43, 44, 87, 88]. Эти теоретические представления нашли многочисленные экспериментальные подтверждения в опытах по растворению разных минералов с участием НМОК.

В 0.01 М растворах лимонной, винной, салициловой и таниновой кислот скорость растворения основных породообразующих минералов возрастала в разы, а по некоторым элементам — на порядки величин по сравнению со скоростью растворения в дистиллированной воде [54, 55]. При введении в систему цитрата скорость растворения кварца увеличилась с $10^{-15.72}$ моль/(м² с) в чистой воде до $10^{-14.95}$ моль/(м² с) [22, 23]. Скорости растворения альбита [108] и каолинита [29] при прочих равных условиях возрастали на порядок при введении в систему оксалата. Под действием вытяжки из кислого торфянистого горизонта, содержащей большой набор алифатических НМОК и шикимовую кислоту, существенно возрастала скорость растворения микроклина и лабрадорита [99]. По данным [84] под влиянием щавелевой и лимонной кислот в концентрации 0.01 М последовательность освобождения калия из K-содержащих минералов (фракция 20–50 мкм) имела вид: биотит > микроклин = ортоклаз > мусковит. При этом из слоистых силикатов в большей мере освобождались октаэдрические катионы, в меньшей степени калий, и в наименьшей степени — Si. Выветривание и растворение триоктаэдрических слюд под влиянием различных эктомикоризных грибов, микромицетов и ряда бактерий существенно интенсифицируются именно благодаря поступлению в систему НМОК, среди которых преобладает щавелевая кислота [19, 68, 78, 79, 106].

Многие НМОК оказывают более сильное растворяющее действие на минералы по сравнению с минеральными кислотами с такими же значениями pH. Этот эффект проявляется в большей сте-

пени для минералов мафической группы по сравнению с калиевыми и натриевыми полевыми шпатами [81]. Гумусовые кислоты значительно менее активны в процессах растворения минералов по сравнению со многими НМОК за счет образования на минеральной поверхности устойчивых полиядерных поверхностных комплексов. Прямой эксперимент показал, что при прочих равных условиях растворение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходило в несколько раз быстрее под влиянием экссудатов эктомикоризных грибов, чем под действием ГК [76].

Роль алифатических НМОК в увеличении доступности элементов питания. Усиление растворения минералов приводит к освобождению из них и переходу в раствор элементов питания растений. В рассмотренных выше опытах с триоктаэдрическими слюдами из минералов освободились и становились доступными для растений важнейшие элементы питания: К и Mg [19, 68, 78, 79, 106].

Роль НМОК очень велика в обеспечении растений усвояемыми соединениями фосфора, дефицит которого в большинстве почв связан с тем, что фосфаты образуют в почвах труднорастворимые соединения или прочно адсорбируются на поверхности почвенных частиц и агрегатов. Установлено, что для ряда видов растений, в том числе и для определенных сортов сельскохозяйственных культур, в условиях дефицита Р в цитозоле корней накапливаются НМОК. Соответственно, в корневых экссудатах наблюдается увеличение в несколько раз концентрации алифатических НМОК, особенно малата и цитрата [52], и усиливается растворение минералов – носителей Р. В экссудатах увеличивается также содержание и активность фосфатазы, необходимой для перевода органических соединений фосфора в усвояемую форму [60].

Экспериментально установлено, что оксалат может успешно конкурировать с фосфатом за сорбционные центры на иллювиальных горизонтах сподоселей, обогащенных оксидами-гидроксидами Fe и Al и аморфными алюмосиликатами, что приводит к уменьшению сорбции фосфата в присутствии оксалата [25]. Сорбция фосфатазы на гетите, каолините и илистых фракциях из алфисоли и оксисоли снижается в присутствии фосфатов и некоторых алифатических НМОК. По способности уменьшать сорбцию этого фермента анионы образуют ряд: фосфат > тарترات > оксалат > ацетат [53].

Сорбция цитрата на образцах ловисоли, хромик камбисоли и феррасоли может, как увеличивать, так и уменьшать усвояемость фосфатов за счет действия двух разных механизмов [36]. Первый из них хорошо известен и заключается в конкуренции этих двух анионов за сорбционные центры, он в наибольшей степени проявляется в ферросолях

с высоким содержанием гетита, в результате чего содержание усвояемых фосфатов в присутствии цитрата увеличивается. Вторым механизмом осуществляется на иллитах и в меньшей мере на смектитах в ловисолях и камбисолях и заключается в следующем. Сорбция цитрата на 2 : 1 минералах приводит к появлению на поверхности небольшого отрицательного заряда, что усиливает поглощение Ca^{2+} , а сорбция Ca^{2+} , в свою очередь, вызывает дополнительную сорбцию фосфата за счет электростатического взаимодействия. В результате содержание усвояемых фосфатов снижается [36].

Еще одна важная функция алифатических НМОК заключается в увеличении содержания усвояемых соединений Fe в почвах при его дефиците. В корнях, листьях и других частях многих растений в условиях дефицита Fe значительно возрастает концентрация алифатических НМОК, особенно цитрата и малата и активизируется ферри-хелат-редуктаза. В результате происходят изменения в физиологических процессах в растениях, связанных с циклом Fe, и возрастает поток алифатических НМОК в окружающую среду [15, 60]. Под влиянием НМОК увеличивается мобилизация соединений Fe и его усвояемость. Указанные механизмы играют особенно большую роль в карбонатных почвах, на которых растения часто заболевают хлорозом из-за недостатка Fe.

Некоторые экологические функции НМОК. Выявлена значимая корреляция между содержанием алифатических НМОК в почвах и высотой и диаметром стволов деревьев. Это можно объяснить тем, что НМОК, поступающие с экссудатами корней (шавелевая, винная и сукциновая), способны деполимеризовать высокомолекулярные гумусовые вещества, и при деполиконденсации освобождаются и становятся активными гормоны роста [74, 80].

Несмотря на то, что на долю алифатических НМОК в органогенных горизонтах приходится не более 10% от общего содержания водорастворимого углерода [86], они играют большую роль в формировании кислотно-основной буферности и кислот-нейтрализующей способности почвенных растворов.

Буферность к кислоте НМОК в 5 раз превышает этот показатель для основной части водорастворимого органического вещества, что связано с большим количеством функциональных групп в расчете на 1 г углерода, чем свойственно высокомолекулярным гумусовым кислотам, и широким спектром значений рКа. По данным титрования выделяются три диапазона значений рКа алифатических НМОК: 2.5–3, 3.5–4.5 и 5.5–6.0, и в целом эти кислоты способны обеспечить до 14% буферности к кислоте почвенных растворов в подзолистых почвах [24].

Алифатические НМОК могут быть важным фактором детоксикации при повышении концентрации Al, Fe, Mn и некоторых других металлов в почвенном растворе до токсичного уровня за счет образования прочных комплексных соединений с металлами [46, 60].

В обзоре Барсело [20] отмечено, что при достижении порога токсичной концентрации Al в растворе во многих видах растений начинает действовать защитный механизм, который заключается в увеличении концентрации НМОК как в самом растении, так и в корневых экссудатах. За счет образования прочных комплексов анионов НМОК с Al и в растении, и в растворе, его токсичное действие уменьшается, что подтверждается результатами многих экспериментов. В условиях модельного вегетационного опыта концентрация цитрата и малата в экссудатах корней *Lupinus albus* L. возрастает в разы по сравнению с контролем уже через 2 ч после добавления нитрата Al в раствор в концентрации 100 мкмоль/л [93]. В другом модельном вегетационном опыте было показано, что в условиях высокой концентрации Al в растворе добавление в систему салициловой кислоты вызывает повышение концентрации лимонной кислоты в экссудатах корней *Glycine max* L., что снижает токсичное действие Al [71]. В экспериментах в ризобоксах состав и концентрация НМОК в экссудатах корней двух разных сортов соевых бобов существенно изменялись в зависимости от чувствительности сорта к Al и от стадии развития растения. Сумма НМОК в экссудатах во все периоды была достоверно больше для сорта, толерантного к Al, чем для сорта, чувствительно к Al. На стадии проростков среди НМОК преобладали сукциновая и винная кислоты, на стадии цветения – молочная и щавелевая, на стадии образования стручков – сукциновая и молочная [110]. Таким образом, образование и выделение алифатических НМОК с корневыми экссудатами является одним из механизмов, обеспечивающих толерантность растений к Al.

НМОК оказывают влияние на поведение в почвах некоторых органических поллютантов. В модельном опыте образцы почв Paleudalt и Turic Paleudalf, искусственно загрязненные фенантроном и пиреном, инкубировали в стерильных и нестерильных условиях с лимонной и щавелевой кислотами в разных концентрациях в течение разных промежутков времени до двух месяцев. После окончания инкубирования содержание полиароматических углеводородов (ПАУ) определяли в бутаноловой вытяжке. Количество фенантрена и пирена, извлекаемых бутанолом, повышалось в обеих почвах с увеличением количества добавленных НМОК, и этот эффект в большей степени проявлялся при добавлении лимонной кислоты [70].

Аналогичный модельный опыт проводили на образцах болотных отложений мангровых зарослей в окрестностях Гонконга. Образцы, искусственно загрязненные трех-, четырех- и пятичленными ПАУ в разных дозах, инкубировали с малеиновой, сукциновой, молочной, яблочной, лимонной и глютаровой кислотами, внесенными в разных количествах. В одном варианте опыта растения отсутствовали, в другом – на исследуемых образцах выращивали виды растений, типичные для мангровых ландшафтов: *K. obovata* Sheue, *Bru-guiera gymnorrhiza* (L.) Poir и *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. После окончания опыта определяли содержание экстрагируемых ПАУ и активность дегидрогеназы. Установлено, что влияние НМОК на подвижность ПАУ были разным для разных видов растений, но, в целом, внесение НМОК, особенно сукциновой и молочной кислот, приводило к увеличению подвижности ПАУ и их удалению из загрязненных отложений. Под влиянием НМОК возрастала активность дегидрогеназы, что также способствовало уменьшению загрязнения отложений [105].

В присутствии оксалата увеличивается десорбция DDT из почв, что было экспериментально подтверждено результатами модельных опытов на образцах алтисолей, моллисолей, алфисолей и алтисолей Китая. При этом аналогичное десорбирующее действие оказывали экссудаты корней кукурузы, пшеницы и райграса, содержащие различные НМОК [72].

Результаты рассмотренных модельных опытов могут быть использованы при разработке приемов фиторемедиации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-29-05028 МК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артемкина Н.А., Горбачева Т.Т., Лукина Н.В. Низкомолекулярные органические кислоты в почвенных водах лесов Кольского полуострова // Почвоведение. 2008. № 6. С. 37–44.
2. Караванова Е.И. Водорастворимые органические вещества: фракционный состав и возможности их сорбции твердой фазой лесных почв (обзор литературы) // Почвоведение. 2013. № 8. С. 924–936.
3. Кауричев И.С., Ноздрюнова Е.М. О миграции и качестве в составе водорастворимого органического вещества в почвах лесолуговой зоны // Изд. ТСХА. Почвоведение и агрохимия. 1962. № 5. С. 91–106.
4. Кауричев И.С., Иванова Т.Н., Ноздрюнова Е.М. О содержании низкомолекулярных органических кислот в составе водорастворимого органического вещества почв // Почвоведение. 1963. № 3. С. 27–35.

5. Кауричев И.С., Фролова Л.Н. Водорастворимые органические вещества индивидуальной природы в лесных подстилках // Докл. ТСХА. 1965. Вып. 115. С. 19–24.
6. Кауричев И.С. и др. Качественный состав водорастворимого органического вещества, извлекаемого из гумифицированных и негумифицированных лесных подстилок // Известия ТСХА. 1972. № 2. С. 100–109.
7. Малинина М.С., Иванилова С.В. Фенольные соединения в растворах различных типов почв Центрального лесного заповедника // Почвоведение. 2008. № 4. С. 421–430.
8. Мотузова Г.В., Зорина А.В., Степанов А.А. Водорастворимые органические вещества подстилок Al–Fe-гумусовых подзолов Кольского полуострова // Почвоведение. 2005. № 1. С. 65–73.
9. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
10. Соколова Т.А., Толмешта И.И., Лысак Л.В., Завгородняя Ю.А., Чалова Т.С., Карпунин М.М., Изосимова Ю.Г. Биологические характеристики и содержание подвижных соединений Fe, Al и Si в ризосфере ели в подзолистой почве // Почвоведение. 2018. № 11. С. 1330–1339.
11. Тимофеева Е.А. Неоднородность химического состава жидкой фазы основных типов почв ЦЛГБЗ. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2010. 24 с.
12. Яшин И.М., Кауричев И.С. Роль низкомолекулярных органических кислот в абиогенной трансформации гумусовых веществ в почвах таежно-лесной зоны // Известия ТСХА. 1992. Вып. 5. С. 36–49.
13. Яшин И.М., Кауричев И.С. Педогенные функции водорастворимых органических веществ в таежных ландшафтах // Почвоведение. 1992. № 10. С. 49–61.
14. Яшин И.М., Шишов Л.Л., Раскатов В.А. Методология и опыт изучения миграции веществ. М.: Изд-во МСХА, 2001. 173 с.
15. Abadía Javier, López-Millán Ana-Flor, Adamo Rombolá, Anunciación Abadía. Organic acids and Fe deficiency: a review // Plant and Soil. 2002. V. 241. P. 75–86.
16. Angst Gerrit, Kögel-Knabner Ingrid, Kirfel Kristina, Hertel Dietrich, Mueller Carsten W. Spatial distribution and chemical composition of soil organic matter fractions in rhizosphere and non-rhizosphere soil under European beech (*Fagus sylvatica* L.) // Geoderma. 2016. V. 264. P. 179–187.
17. Bailey V.L., Smith A.P., Tfaily M., Fansler S.J., Bond-Lamberty B. Differences in soluble organic carbon chemistry in pore waters sampled from different pore size domains // Soil Biol. Biochem. 2017. V. 107. P. 133–143.
18. Balland C., Poszwa A., Leyval C., Mustin C. Dissolution rates of phyllosilicates as a function of bacterial metabolic diversity // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. V. 74. P. 5478–5493.
19. Balogh-Brunstad Zsuzsanna, Keller C. Kent, Dickinson Thomas J., Stevens Forrest, Li C.Y., Bormann Bernard T. Biotite weathering and nutrient uptake by ectomycorrhizal fungus, *Suillus tomentosus*, in liquid-culture experiments // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 2601–2618.
20. Barceló Juan, Charlotte Poschenrieder. Fast root growth responses, root exudates, internal detoxification as clues to the mechanisms of aluminium toxicity and resistance: a review // Environ. Experim. Botany. 2002. V. 48. P. 75–92.
21. Baziramakenga R., Simard R.R., Leroux G.D. Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography // Soil Biol. Biochem. 1995. V. 27. № 3. P. 349–356.
22. Bennet P.C., Melcer M.E., Siegel D.I., Hasset J.P. The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. № 6. P. 1521–1530.
23. Bennet P.C. The dissolution of quartz in organic rich aqueous systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. № 7. P. 1781–1797.
24. Bergelin A., van Hees P.A.W., Wahlberg O., Lundström U.S. The acid-base properties of high and low molecular weight organic acids in soil solutions of podzolic soils // Geoderma. 2000. V. 94. P. 223–235.
25. Bhatti J.S., Comerford N.B., Johnston C.T. Influence of Oxalate and Soil Organic Matter on Sorption and Desorption of Phosphate onto a Spodic Horizon // Soil Sci. Soc. Am. J. 1989. V. 62. P. 1089–1095.
26. Cambier P., Sposito Garrison. Adsorption of Citric Acid by Synthetic Pseudobemite // Clays and Clay Minerals. 1991. V. 39. № 4. P. 369–374.
27. Chefetz Benny, Eldad Shay, Polubesova Tamara. Interactions of aromatic acids with montmorillonite: Ca²⁺- and Fe³⁺-saturated clays versus Fe³⁺-Ca²⁺-clay system // Geoderma. 2011. V. 160. P. 608–613.
28. Chen Yanhua, Glaus Marin A., Van Loon Luc R., Mäder Urs. Transport of low molecular weight organic compounds in compacted illite and kaolinite // Chemosphere. 2018. V. 198. P. 226–237.
29. Chin P.K.F., Mills G.L. Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: effects of organic ligands // Chem. Geology. 1991. V. 90. P. 307–317.
30. Corvasce Maddalena, Zsolnay Adam, Orazio Valeria D., Lopez Raffaele, Miano Teodoro M. Characterization of water extractable organic matter in a deep soil profile // Chemosphere. 2006. V. 62. P. 1583–1590.
31. Courty P.-E., Buee M., Diedhiou A.G., Frey-Klett P., LeTacon F., Rineau., Turpault M.-P., Uroz S., Garbaye J. The role of ectomycorrhizal communities in forest ecosystem processes: New perspectives and emerging concepts // Soil Biol. Biochem. 2010. V. 42. P. 679–698.
32. Cromack Kermit, Sollins Phillip, Graustein William C., Speidel Karen, Todd Allen W., Spycher Gody, Li Ching Yu., Todd Robert L. Calcium Oxalate Accumulation and Soil Weathering in mats of the Hypogenous Fungus *Hysterangium Crassum* // Soil Biol. Biochem. 1979. V. 11. P. 463–468.
33. Dakora Felix D., Phillips Donald A. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments // Plant and Soil. 2002. V. 245. P. 35–47.
34. Dijkstra F.A., Geibe C., Holmström S., Lundström U.S., Van Breemen N. The effect of organic acids on base cation leaching from the forest floor under six North American tree species // Eur. J. Soil Sci. 2001. V. 52. P. 205–214.
35. Dubus I.G., Barriuso E., Calvet R. Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D, salicylic acid // Chemosphere. 2001. V. 45. P. 767–774.

36. Duputel M., Devau N., Brossard M., Jaillard B., Jones D.L., Hinsinger P., Gérard F. Citrate adsorption can decrease soluble phosphate concentration in soils: Results of theoretical modeling // *Appl. Geochem.* 2013. V. 35. P. 120–131.
37. Durman Sandra B., Menendez Ana B., Godeas Alicia M. Variation in oxalic acid production and mycelial compatibility within field populations of *Sclerotinia sclerotiorum* // *Soil Biol. Biochem.* 2005. V. 37. P. 2180–2184.
38. Essington M.E. *Soil and Water Chemistry*. London: Washington D.C. CRC Press, 2004. 534 p.
39. Fischer H., Ingwersen J., Kuz'yakov Y. Microbial uptake of low-molecular-weight organic substances outcompetes sorption in soil // *Eur. J. Soil Sci.* 2010. V. 61. P. 504–513.
40. Fox T.R., Comerford N.B. Low-Molecular-Weight Organic Acids in Selected Forest Soils of the Southeastern USA // *SSS Am. J.* 1990. V. 54. № 4. P. 1139–1144.
41. Fujii Kazumichi, Aoki Maya, Kitayama Kanehiro. Biodegradation of low molecular weight organic acids in rhizosphere soils from a tropical montane rain forest // *Soil Biol. Biochem.* 2012. V. 47. P. 142–148.
42. Fujii K., Morioka K., Hangs R., Funakawa S., Kosaki and Anderson D.W. Rapid turnover of organic acids in a Dystric Brunisol under a spruce_lichen forest in northern Saskatchewan, Canada // *Can. J. Soil Sci.* 2013. V. 93. P. 295–304.
43. Furrer G., Stumm W. The role of surface coordination in the dissolution of δ - Al_2O_3 in dilute acids // *Chimia.* 1983. V. 37. P. 338–341.
44. Furrer G., Stumm W. The coordination chemistry of weathering. I. Dissolution kinetics of δ - Al_2O_3 and BeO // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. P. 1847–1860.
45. Gallet Christiane, Pellissier François. Phenolic Compounds in Natural Solutions of a Coniferous Forest // *J. Chem. Ecology.* October 1997. V. 23. № 10. P. 2401–2412.
46. Gangloff S., Stille P., Pierret M.-C., Weber T., Chabaux F. Characterization and evolution of dissolved organic matter in acidic forest soil and its impact on the mobility of major and trace elements (case of the Strengbach watershed) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 130. P. 21–41.
47. Griffiths R.P., Baham J.E., Caldwell B.A. soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil // *Soil Biol. Biochem.* 1994. V. 26. P. 331–337.
48. Guggenberger G., Zech W. Composition and dynamics of dissolved carbohydrates and lignin-degradation products in two coniferous forests in N.E. Bavaria, Germany // *Soil Biol. Biochem.* 1994. V. 26. № 1. P. 19–27.
49. Hanna K. Sorption of two aromatic acids onto iron oxides: Experimental study and modeling // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 309. P. 419–428.
50. Hanna K., Carteret C. Sorption of 1-hydroxy-2-naphthoic acid to goethite, lepidocrocite and ferrihydrite: Batch experiments and infrared study // *Chemosphere.* 2007. V. 70. P. 178–186.
51. He J.Z., De Cristofaro A., Violante A. Comparison of Adsorption of phosphate, tartrate, oxalate on Hydroxy Aluminum Montmorillonite Complexes // *Clays and Clay Minerals.* 1999. V. 47. № 2. P. 226–233.
52. Hoffland Ellis, Boogaard Rici van den, Nelemans Jaap, Findenegg Günter. Biosynthesis and root exudation of citric and malic acids in phosphate-starved rape plants // *New Phytol.* 1992. V. 22. P. 675–680.
53. Huang Qiaoyun, Zhao Zhenhuab, Chen Wenli. Effects of several low-molecular weight organic acids and phosphate on the adsorption of acid phosphatase by soil colloids and minerals // *Chemosphere.* 2003. V. 52. P. 571–579.
54. Huang W.H., Keller W.D. Dissolution of rock-forming minerals in organic acids: simulated first stage weathering of fresh mineral surface // *Am. Mineralogist.* 1970. V. 55. № 11–12. P. 2076–2094.
55. Huang W.H., Keller W.D. Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature // *Am. Mineralogist.* 1971. V. 56. № 5–6. P. 1082–1095.
56. Hue N.V., Craddock G.R., Adams F. Effect of organic Acids on Aluminum Toxicity in Subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986. V. 50. № 1. P. 28–34.
57. Hütsch Birgit W., Augustin Jürgen, Merbach Wolfgang. Plant rhizodeposition – an important source for carbon turnover in soils // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2002. V. 165. P. 397–407.
58. Jagadamma S., Mayes M.A., Zinn Y.L., Gísladóttir G., Russell A.E. Sorption of organic carbon compounds to the fine fraction of surface and subsurface soils // *Geoderma.* 2014. V. 213. P. 79–86.
59. Inderjit Prasanta C., Bhowmik. Sorption of benzoic acid onto soil colloids and its implications for allelopathy studies // *Biol. Fertil. Soils.* 2004. V. 40. P. 345–348.
60. Jones David L. Organic acids in the rhizosphere – a critical review // *Plant and Soil.* 1998. V. 205. P. 25–44.
61. Jones D.L., Brassington D.S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere // *Eur. J. Soil Sci.* 1998. V. 49. P. 447–455.
62. Jones D.L., Dennis P.G., Owen A.G., van Hees P.A.W. Organic acid behavior in soils – misconceptions and knowledge gaps // *Plant and Soil.* 2003. V. 248. P. 31–41.
63. Kaiser Klaus, Kaupenjohann Martin, Zech Wolfgang. Sorption of dissolved organic carbon in soils: effects of soil sample storage, soil-to-solution ratio, temperature // *Geoderma.* 2001. V. 99. P. 317–328.
64. Krzyszowska A.J., Blaylock M. J., Vance G.F., David M.B. Ion-chromatographic analysis of low molecular weight organic acids in spodosol forest floor solution // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. V. 60. № 5. P. 1565–1571.
65. Kubicki James D., Tunega Daniel, Kraemer Stephan. A density functional theory investigation of oxalate and Fe(II) adsorption onto the (010) goethite surface with implications for ligand- and reduction-promoted dissolution // *Chem. Geology.* 2017. V. 464. P. 14–22.
66. Kuiters A.T., Sarink H.M. Leaching of phenolic compounds from leaf and needle litter of several deciduous and coniferous trees // *Soil Biol. Biochem.* 1986. V. 18. № 5. P. 475–480.
67. Kuz'yakov Y., Blagodatskaya E. Microbial hotspots and hot moments in soil: Concept, review // *Soil Biol. Biochem.* 2015. V. 83. P. 184–199.
68. Leyval C., Berthelin J. Weathering of Mica by Roots and Rhizospheric Microorganisms of Pine // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1991. V. 55. P. 1009–1016.
69. Li Jiuyu, Xu Renkou. Adsorption of phthalic acid and salicylic acid and their effect on exchangeable Al ca-

- capacity of variable-charge soils // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 306. P. 3–10.
70. *Ling Wanting, Ren Lili, Gao Yanzheng, Zhu Xuezhong, Bingqing Sun.* Impact of low-molecular-weight organic acids on the availability of phenanthrene and pyrene in soil // *Soil Biol. Biochem.* 2009. V. 41. P. 2187–2195.
 71. *Liu Ning, You Jiangfeng, Shi Wuliang Liu Wen, Yang Zhenming.* Salicylic acid involved in the process of aluminum induced citrate exudation in *Glycine max* L. // *Plant Soil.* 2012. V. 352. P. 85–97.
 72. *Luo Lei, Zhang Shuzhen, Shan Xiao-Quan, Yong-Guan, Zhu Yong-Guan.* Oxalate and root exudates enhance the desorption of p,p'-DDT from soils // *Chemosphere.* 2006. V. 63. P. 1273–1279.
 73. *Macielag M.J.* Chemical Properties of Antimicrobials and Their Uniqueness // *Antibiotic Discovery and Development* / Eds. Dougherty T., Pucci M. Boston: Springer, 2012.
 74. *Nardi S., Sessi E., Pizzeghello D., Sturaro A., Rella R., Parvoli G.* Biological activity of soil organic matter mobilized by root exudates // *Chemosphere.* 2002. V. 46. P. 1075–1081.
 75. *Norén Katarina, Persson Per.* Adsorption of monocarboxylates at the water/goethite interface: The importance of hydrogen bonding // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 5717–5730.
 76. *Ochs M.* Influence of humified and non-humified natural organic compounds on mineral dissolution // *Chemical Geology.* 1996. V. 132. P. 119–124.
 77. *Oburger E., Leitner D., Jones D.L., Zygalkis K.C., Schnepf A., Roose T.* Adsorption and desorption dynamics of citric acid anions in soil // *Eur. J. Soil Sci.* 2011. V. 62. P. 733–742.
 78. *Paris F., Bonnaud P., Ranger J., Lapeyrie F.* *In vitro* weathering of phlogopite by ectomycorrhizal fungi. I. Effect of K and Mg deficiency on phyllosilicate evolution // *Plant and Soil.* 1995. V. 177. P. 191–201.
 79. *Paris F., Botton B., Lapeyrie F.* *In vitro* weathering of phlogopite by ectomycorrhizal fungi. II. Effect of K⁺ and Mg²⁺ deficiency and N sources on accumulation of oxalate and H⁺ // *Plant and Soil.* 1996. V. 179. P. 141–150.
 80. *Pizzeghello D., Zanella A., Carletti P., Nardi S.* Chemical and biological characterization of dissolved organic matter from silver fir and beech forest soils // *Chemosphere.* 2006. V. 65. P. 190–200.
 81. *Raulund-Rasmussen K., Borggaard O.K., Hansen H.C.B., Olsson M.* Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals // *Eur. J. Soil Sci.* 1998. V. 49. № 3. P. 367–523.
 82. *Ryan P.R., Delhaize E., Jones D.L.* Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots // *Annual Rev. Plant Physiol. Plant Molecular Biol.* 2001. V. 52. P. 527–560.
 83. *Sandnes A., Eldhuset T.D., Wollebæk G.* Organic acids in root exudates and soil solution of Norway spruce and silver birch // *Soil Biol. Biochem.* 2005. V. 37. P. 259–269.
 84. *Song S.K., Huang P.M.* Dynamics of Potassium Release from Potassium-Bearing Minerals as Influenced by Oxalic and Citric Acids // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1988. V. 52. P. 383–390.
 85. *Strobel Bjarne W.* Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution – a review // *Geoderma.* 2001. V. 99. P. 169–198.
 86. *Strobel Bjarne W., Hansen Christian Bruun, Borggaard Ole., Kersen Martin K., Raulund-Rasmussen Karsten.* Composition and reactivity of DOC in forest floor soil solutions in relation to tree species and soil type // *Biogeochemistry.* 2001. V. 56. P. 1–26.
 87. *Stumm W.* Chemistry of the solid-water interface. N.Y.: John Wiley, Sons, Inc., 1992. 428 p.
 88. *Stumm W., Furrer G., Wieland E., Zinder B.* The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates // *The Chemistry of weathering* / Ed. Drever J.I. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1985. P. 55–74.
 89. *Suominen K. Tunen V.K.I., Smolander A.* Characteristics of dissolved organic matter and phenolic compounds in forest soils under silver birch (*Betula pendula*), Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*) // *Eur. J. Soil Sci.* 2003. V. 54. P. 287–293.
 90. *Szymański Wojciech.* Quantity and chemistry of water-extractable organic matter in surface horizons of Arctic soils under different types of tundra vegetation – A case study from the Fuglebergsletta coastal plain (SW Spitsbergen) // *Geoderma.* 2017. V. 305. P. 30–39.
 91. *Tani M., Higashi T.* Vertical distribution of low molecular weight aliphatic carboxylic acids in some forest soils of Japan // *Eur. J. Soil Sci.* 1999. V. 50. P. 217–226.
 92. *Tuason M.M.S., Arocena J.M.* Root organic acid exudates and properties of rhizosphere soils of white spruce (*Picea glauca*) and subalpine fir (*Abies lasiocarpa*) // *Can. J. Soil Sci.* 2009. V. 89. P. 287–300.
 93. *Valentinuzzi F., Cesco S., Tomasi N., Mimmo T.* Effect of aluminium exposure on the release of organic acids and genistein from the roots of *Lupinus albus* L. plants // *Rhizosphere.* 2016. V. 1. P. 29–32.
 94. *Vance George F., David Mark B.* Chemical characteristics and acidity of soluble organic substances from a northern hardwood forest floor, central Maine, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. P. 3611–3625.
 95. *Van Hees P.A.W., Lundström U.S.* Equilibrium models of aluminium and iron complexation with different organic acids in soil solution // *Geoderma.* 2000. V. 94. P. 201–221.
 96. *Van Hees P.A.W., Lundström U.S., Giesler R.* Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution—composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils // *Geoderma.* 2000. V. 94. P. 173–200.
 97. *Van Hees P.A.W., Lundström U.S., Starr M., Giesler R.* Factors influencing aluminium concentrations in soil solution from podzols // *Geoderma.* 2000. V. 94. P. 289–310.
 98. *Van Hees Patrick A.W., Jones David L., Godbold Douglas L.* Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils // *Soil Biol. Biochem.* 2002. V. 34. P. 1261–1272.
 99. *Van Hees P.A.W., Lundström U.S., Mörth C.-M.* Dissolution of microcline and labradorite in a forest O horizon extract: the effect of naturally occurring organic acids // *Chem. Geology.* 2002. V. 189. P. 199–211.
 100. *Van Hees P.A.W., Godbold D.L., Jentschke G., Jones D.L.* Impact of ectomycorrhizas on the concentration and

- biodegradation of simple organic acids in a forest soil // Eur. J. Soil Sci. 2003. V. 54. P. 697–706.
101. *Van Hees Patrick A.W., Jones David L., Godbold Douglas L.* Biodegradation of Low Molecular Weight Organic Acids in a Limed Forest Soil // Water, Air, Soil Pollution: Focus. 2003. V. 3. P. 121–144.
 102. *Van Hees Patrick A.W., Jones David L., Finlay Roger, Godbold Douglas L., Lundström Ulla S.* The carbon we do not see – the impact of low molecular weight compounds on carbon dynamics and respiration in forest soils: a review // Soil Biol. Biochem. 2005. V. 37. P. 1–13.
 103. *Vranova V., Rejsek K., Formanek P.* Aliphatic, cyclic, aromatic organic acids, vitamins, carbohydrates in soil: a review // The Scientific World J. V. 2013. Article ID 524239. <https://doi.org/10.1155/2013/524239>
 104. *Wang Ya Nan, Wang Ming Kuang, Zhuang Shun Yao, Tu Ta Chi, Chiang Kai Yin.* Characterization of low-molecular-weight organic acids and organic carbon of taiwan red cypress, peacock pine, moso bamboo in a temperate rain forest // Com. Soil Sci. Plant Analysis. 2007. V. 38. № 1–2. P. 77–91.
 105. *Wang Yuanyuan, Fang Ling, Lin Li, Luan Tiangang, Tam Nora F.Y.* Effects of low molecular-weight organic acids and dehydrogenase activity in rhizosphere sediments of mangrove plants on phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons // Chemosphere. 2014. V. 99. P. 152–159.
 106. *Wang Weiyong, Sun Jingjing, Dong Cuiling, Lian Bin.* Biotite weathering by *Aspergillus niger* and its potential utilisation // J. Soils Sediments. 2016. V. 16. P. 1901–1910.
 107. *Whitehead Charles F., Carbonaro Richard F., Stone Alan T.* Adsorption of Benzoic Acid and Related Carboxylic Acids onto FeOOH(Goethite): The Low Ionic Strength Regime // Aquat. Geochem. 2015. V. 21. P. 99–121.
 108. *Welch S.A., Ullman W.J.* The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. № 12. P. 2725–2736.
 109. *Xu R.K., Xiao S.C., Zhang H., Jiang J. Ji G.L.* Adsorption of phthalic acid and Salicylic acid by two variable charge soils as influenced by sulphate and phosphate // Eur. J. Soil Sci. 2007. V. 58. P. 335–342.
 110. *Yang Tongyi, Liu Genlin, Li Yongchun, Zhu Simei, Zou Ailan, Qi Jinliang, Yonghua Yang.* Rhizosphere microbial communities and organic acids secreted by aluminum-tolerant and aluminum-sensitive soybean in acid soil // Biol. Fertil. Soils. 2012. V. 48. P. 97–108.
 111. *Yu Chenglong, Devlin J.F., Bi Erping.* Bonding of monocarboxylic acids, monophenols and nonpolar compounds onto goethite // Chemosphere. 2019. V. 214. P. 158–167.
 112. *Zhang Xinyu, Zhang Lin, Zou Xiang, Han Feiyu, Yan Ziping, Li Zhen, Hu Shuijin.* Semi-quantitative analysis of microbial production of oxalic acid by montmorillonite sorption and ATR-IR // Appl. Clay Sci. 2018. V. 162. P. 518–523.

Low-Molecular-Weight Organic Acids in Soils: Sources, Composition, Concentrations, Functions (Review)

T. A. Sokolova*

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: sokolt65@mail.ru

The main sources of the low-molecular aliphatic and aromatic organic acids (LMWOA) in soils are plant residues, root exudates and metabolites of microorganisms. In soil solutions from the organic horizons of forest soils oxalic, citric and malic acids dominate among aliphatic carboxylic acids, while aromatic acids are represented mainly by substituted and non-substituted benzoic and cinnamic acids. The concentrations of LMWOAs in plant tissues, root exudates and microbial metabolites vary commonly from some millimoles/liter to some tens of millimoles/liter. In soil solutions these values decrease by 1–2 orders of magnitude due to the sorption and biodegradation of LMWOAs, their migration downward the profile and dilution effect. LMWOA sorption increases with the lowering of pH values and rises in soils with high content of Fe hydroxides and short-range aluminosilicate clays. Polybasic acids are bound more tightly to solid particles than monobasic acids. The sorption mechanisms vary as affected by the pH values and the molecular structure of acids and include ligand exchange, formation of innersphere and outersphere surface complexes, cation bridge bond. For some aromatic acids hydrophobic interaction is possible. Biodegradation of LMWOA proceeds very rapidly, this is why their life time is commonly limited by some hours. Some important functions of LMWOA in soils and landscapes are discussed: participation in the global carbon cycle, in mineral weathering, in mobilization and translocation of Al and Fe, in mobilization of Fe and P compounds in soils with the deficit of these elements, in formation of acid-base buffering of natural waters and in the lowering of toxic effect of Al, heavy metals and some organic pollutants.

Keywords: sorption, biodegradation, Fe and P mobilization, acid-base buffering capacity, Al toxicity