

УДК 631.4

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ФРАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТИПИЧНЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ В МНОГОЛЕТНИХ ПОЛЕВЫХ ОПЫТАХ

© 2020 г. В. А. Холодов^{а, *}, Н. В. Ярославцева^а, Ю. Р. Фарходов^а, М. А. Яшин^а, В. И. Лазарев^б, Б. С. Ильин^б, О. И. Филиппова^с, А. Б. Воликов^с, А. Л. Иванов^а

^а Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

^б Курский ФАНЦ, пос. Черемушки, 10, Курский район, Курская область, 305526 Россия

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

*e-mail: vkholod@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2019 г.

После доработки 05.09.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Из структурных отдельностей разного размера типичного чернозема выделены экстрагируемые фракции органического вещества (ОВ), различающиеся по подвижности. Получены водноэкстрагируемое органическое вещество, лабильные гуминовые вещества и гуминовые вещества. Первые две вытяжки представляют собой оценку активного пула ОВ, последняя – медленного. На основе изучения экстрагируемых фракций ОВ оценены содержание и качественный состав активного и медленного пула и косвенно – пассивного. Для количественной оценки выхода фракций использовали содержание в них растворенного углерода, для качественной – спектральные характеристики поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях. Основное внимание уделяли восстановлению ОВ черноземов после экстремальной нагрузки (бессменного черного парования) и различиям в ОВ агрегатов разных размеров. При восстановлении черноземов после экстремальной нагрузки большая часть поступающих в почву растительных остатков фиксируется в пассивном пуле. Качественный состав активных пулов восстанавливается гораздо быстрее, чем их содержание, характерное для ненарушенных ценозов.

Ключевые слова: лабильные гуминовые вещества, водноэкстрагируемое органическое вещество, структура почвы, УФ-видимая спектроскопия, типичные черноземы, *Naptic Chernozem (Loamic, Pachic)*

DOI: 10.31857/S0032180X20060052

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество (ОВ) почв участвует в глобальном круговороте углерода, во многом определяет плодородие почв, влияет на их устойчивость к негативным воздействиям. ОВ характеризуется комплексностью и сложностью, поэтому в зависимости от целей исследования для его изучения часто разделяют на пулы, которые характеризуют выделяемыми фракциями. Это могут быть фракции, различающиеся по размерам, морфологии, плотности, устойчивости к температурным воздействиям, биодegradации, а также растворимости в различных экстрагентах [6, 10–12, 18, 20, 21, 24, 25].

Большинство приемов фракционирования призвано выделить две основные части неживого ОВ: устойчивую во времени и быстрооборачиваемую. Быстрооборачиваемое ОВ является источником доступного азота, способствует актив-

ному формированию водоустойчивости структуры восстановлению структуры и составляет компоненты для второй части ОВ почвы. Трудноразлагаемая фракция обеспечивает накопление ОВ с большим сроком оборота, обеспечивая устойчивость и буферность почв. Фракции ОВ одной функциональности, но полученные разными подходами, часто коррелируют между собой. Так, показана положительная связь между содержанием термолabileного вещества и количеством минерализуемого микроорганизмами углерода [20].

Одним из распространенных подходов для изучения ОВ является выделение фракций на основе растворимости. Методические и теоретические положения были разработаны еще в прошлом веке [10, 11]. Наиболее простой и при этом информативный подход для характеристики этих пулов – получение спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях [7, 31].

При интегральной оценке УФ–видимых спектров наиболее часто применяют дескрипторы, основанные на отношении поглощения при фиксированной длине волны к содержанию углерода. Например, параметр $SUVA_{254}$, который рассчитывают для длины волны 254 нм, является общепринятым при анализе природных вод. Его часто называют относительной ароматичностью. Интерпретация термина обусловлена корреляцией этого показателя с содержанием ароматических структур, определенных методами с более высоким разрешением [28, 30, 31]. Другой пример – показатели E_{350} и E_{465} , нормированные поглощения для 350 и 465 нм соответственно – чаще используются в почвоведении [8]. В качестве отношений длин волн наиболее часто применяют показатель E_4/E_6 – отношение интенсивностей в спектре при длине волн 465 и 665 нм, характеризующий цветность ОВ [7]. Кроме того, существует показатель E_2/E_3 – отношение интенсивностей поглощения при 250 и 365 нм [28]. Сопоставление E_2/E_3 и E_4/E_6 показывает, что они могут характеризовать разные аспекты строения ОВ [13]. Исходя из физико-химических параметров спектрофотометрии, показатель E_4/E_6 можно рассматривать как отношение содержания ароматических фрагментов к алифатическим, а E_2/E_3 – как отношение содержания неокисленных ароматических структур к окисленным [3].

Интересной представляется задача сопоставления указанных показателей на детерминированных объектах с целью выяснения их пригодности в качестве дескрипторов гумификации. Наиболее подходящими объектами для таких исследований являются многолетние опыты.

Ранее показано, что размерные фракции структурных отдельностей черноземов по-разному отзываются на вид использования почв и режим поступления ОВ [16]. Так как структура гумусовых горизонтов и ОВ почв неразрывно связаны друг с другом, то логичным продолжением работы было оценить качественные различия в ОВ структурных отдельностей разных размеров.

Цель работы – оценить содержание и строение пулов ОВ типичных черноземов разного вида использования и их структурных отдельностей на основе оценки экстрагируемых фракций: водноэкстрагируемого органического вещества, лабильных гуминовых веществ и гуминовых веществ.

Для количественной оценки пулов необходимо было установить выход фракций на основе содержания в них растворенного углерода. Для качественной оценки использовали УФ–видимые спектры. Интерпретацию результатов осуществляли, опираясь на концептуальную модель насыщенности почвы углеродом для измеряемых пулов ОВ [23].

Кратко, эта концепция объединяет модели разложения ОВ первого порядка с известными (изменяемыми) механизмами стабилизации. Важной особенностью модели является постулат, что способность почвы сохранять ОВ имеет предел, т.е. почва насыщается по углероду. Показано, что даже при увеличении поступления растительных остатков в несколько раз, содержание ОВ при определенных условиях перестает увеличиваться. Концепция использует понятия активного, медленного и пассивного пулов ОВ.

Пассивный пул – негидролизующие фракции ОВ, связанные с пылью и глинистыми частицами. Это биохимически защищенный пул, т.е. по своей структуре он недоступен микроорганизмам.

Медленный пул – медленно разлагающееся ОВ, часто говорят, что оно физически защищено от разложения посредством связи с микроагрегатами, к нему относят фракции окклюдированного (внутриагрегатного) органического вещества (particulate organic matter), а также гидролизующее ОВ, связанное с пылью и глинистыми частицами.

Активный пул – это незащищенное ОВ, свободные легкие фракции, окклюдируемые легкие фракции в макроагрегатах, но не связанные с микроагрегатами, по-видимому, сюда следует отнести и водорастворимое ОВ.

Основными механизмами защиты и высвобождения ОВ являются процессы: образование–деградация микроагрегатов, адсорбция–десорбция, а также конденсация и комплексообразование. На все эти процессы оказывает влияние качество и количество поступающего в почву ОВ.

Трансформация незащищенного ОВ приводит к формированию биохимически стабилизированного ОВ и определяется качеством поступающих растительных остатков.

В ходе сорбции на глинистых частицах и пыли формируются органо-минеральные комплексы медленного пула ОВ. Этот процесс лимитируется количеством центров фиксации. Количество микроагрегатов конечно и определяется гранулометрическим составом. Следует подчеркнуть, что все описанные процессы имеют предел насыщения.

Для адекватной интерпретации высказано предположение, что чем дольше и глубже деградирует ОВ, тем больше центров его фиксации высвобождается, причем сначала высвобождаются центры, имеющие относительно меньшее сродство к ОВ, а затем, по мере нарастания деградационных процессов – все большее.

В работе использовали экстрагируемые пулы, т.е. вытяжки, различающиеся по подвижности извлекаемого ОВ. Водноэкстрагируемое ОВ и лабильные гуминовые вещества сопоставляли с активным пулом, собственно гуминовые вещества – с медленным пулом.

Таблица 1. Средневзвешенное содержание углерода в типичных черноземах многолетних опытов

| Параметр | Пар | Картофель | Кукуруза | Севооборот | Залежь | Степь |
|----------|------|-----------|----------|------------|--------|-------|
| C, % | 2.80 | 3.44 | 3.26 | 3.47 | 3.72 | 5.68 |
| s* | 0.07 | 0.05 | 0.08 | 0.06 | 0.15 | 0.34 |

* Стандартное отклонение

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследовали типичные черноземы [4] (согласно международной классификации ФАО – *Нaplic Chernozem (Loamic, Pachic)*) [29] многолетних полевых опытов, различающихся интенсивностью воздействия на почву. Основные характеристики отобранных образцов представлены ранее [16].

Отбор образцов. Образцы отбирали в 2014 г. на длительном многолетнем полевом опыте на территории ФГБНУ “Курский ФАНЦ” (подразделение Курский НИИ АПП п. Черемушки). Дополнительно, в качестве примера ненарушенного чернозема, отбирали образцы с многолетнего опыта “Ежегодно косимая степь” Центрально-черноземного государственного биосферного заповедника им. В.В. Алехина, участок расположен на территории заповедной Стрелецкой степи. Эти образцы далее именуется вариант степь.

Другие варианты опытов:

– Бессменный черный пар с 1964 г. (пар – здесь и далее в скобках приводится краткое название варианта опыта, используемое в тексте): вариант представляет собой участок, на котором почву ежегодно обрабатывают (перепахивают с оборотом пласта), не засевают и не допуская появления сорняков; таким образом на этом поле с 1964 г. в почву практически не поступало свежее ОВ.

– Залежь с 1998 г. после бессменного черного пара с 1964 г. (залежь): часть участка вышеописанного многолетнего опыта, который с 1998 г. перестали обрабатывать, отведя под залежь. В настоящее время зарос ковылем *Stipa spp.* Этот вариант позволяет анализировать восстановленные почвы в течение 17 лет после экстремальной деградации ОВ.

– Бессменный картофель с 1964 г. без внесения удобрений (картофель).

– Бессменная кукуруза с 1964 г. с внесением минеральных удобрений (кукуруза), для борьбы с сорняками на этом участке до 1991 г. применяли гербицид симазин.

– Зернопаропропашной севооборот с внесением минеральных удобрений с 1964 г. (севооборот), чередование культур: пар, озимая пшеница, сахарная свекла, кукуруза, ячмень. Отбор образцов – после ячменя.

Для отбора образцов закладывали площадку опробования радиусом 5 м. В качестве образца отбирали полный объем, занимаемый почвой при-

мерно 15 × 15 × 25 см, массой около 5 кг, глубина отбора 0–15 см. Такой подход позволяет избежать потерь и искусственного перераспределения размерных фракций агрегатов в процессе отбора. Далее образцы высушивали на воздухе. Из полученных образцов сухим просеиванием выделяли мелкие агрегаты 0.5–0.25 мм, средние 2–1 мм, крупные 10–7 мм, глыбы >10 мм и частицы <0.25 мм. Размеры выбраны как наиболее отзывчивые на вид использования почв [16]. Все образцы отобрали в 2015 г. В образцах определяли содержание углерода каталитическим сжиганием в токе кислорода на приборе Vario Macrocube CN (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Содержание углерода определяли в трех повторностях для всех структурных отдельностей. Средневзвешенное содержание углерода приводится в табл. 1.

Из структурных отдельностей выделили три фракции, различающиеся по растворимости:

– фракцию водноэкстрагируемого органического вещества (**ВЭОМ**) извлекали водной вытяжкой;

– фракцию лабильных гуминовых веществ (**ЛГВ**) извлекали прямой 0.1 М NaOH вытяжкой;

– фракцию гуминовых веществ (ГВ) экстрагировали 0.1 М NaOH вытяжкой из почвы, предварительно декальцированной соляной кислотой, согласно [26].

ВЭОМ извлекали очищенной водой, не содержащей CO₂, с удельным сопротивлением 18 МОм см. Отношение массы почва : вода составило 1 : 5. Закрытую суспензию встряхивали 8 ч, затем отделяли ВЭОВ от осадка центрифугированием.

ЛГВ выделяли по методу Тюрина [11] в модификации Когута–Булкиной [5]. Все манипуляции аналогичны выделению ВЭОВ, только в качестве экстрагента использовали 0.1 М NaOH, приготовленный на очищенной воде, не содержащей CO₂, с удельным сопротивлением 18 МОм см.

Фракция ГВ представляет собой фракции 1 и 2 по Тюрину [10], также ее можно рассматривать как ГВ, извлекаемые в ходе их препаративного выделения без отделения фульвокислот от гуминовых кислот [14]. Для извлечения ГВ навеску почвы подкисляли 1 М HCl до pH 1 суспензии, затем добавляли 0.1 М HCl до отношения почва : раствор 1 : 5. Суспензию встряхивали 4 ч, затем отделяли супернатант центрифугированием. Оса-

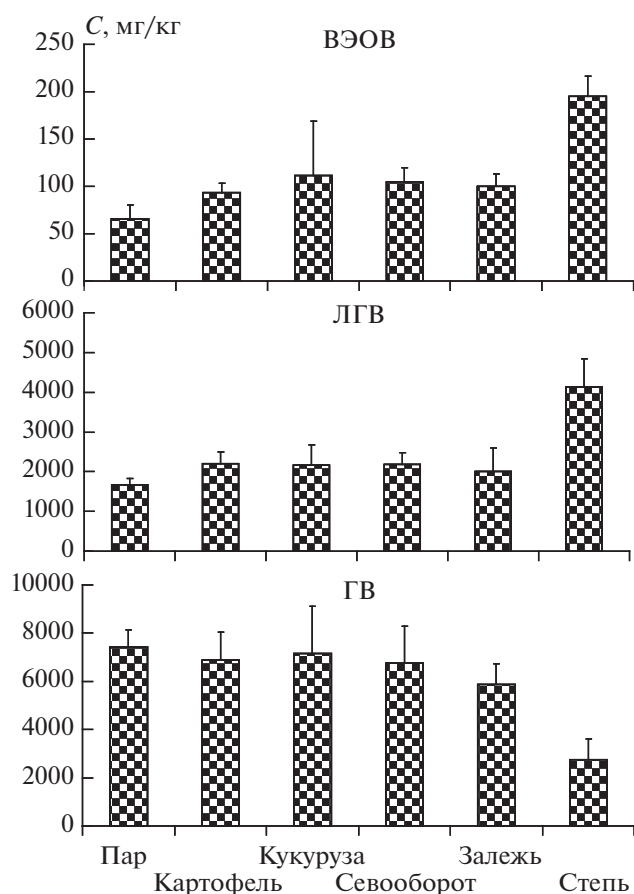


Рис. 1. Выход экстрагируемых пулов (мг С/кг почвы) из типичных черноземов разного вида использования: ВЭОВ, ЛГВ, ГВ. На гистограммах показаны средние значения и стандартные отклонения.

док нейтрализовали 1 М NaOH до pH 7, затем добавляли 0.1 М NaOH до отношения почва : раствор 1 : 5. Закрытую суспензию встряхивали 8 ч, затем отделяли ГВ от осадка центрифугированием. Все реактивы готовили на очищенной воде, не содержащей CO₂, с удельным сопротивлением 18 МОм см.

По концентрации органического углерода в полученных вытяжках оценивали содержание пулов ОВ в исходных образцах. Определение проводили на анализаторе общего углерода TOC-VCSH (Shimadzu, Япония).

Структуру ОВ полученных фракций исследовали методом УФ-видимой спектроскопии. Для возможности сравнения спектров алиquotы всех фракций переносили в фосфатный буфер с pH 6.8 и ионной силой 0.03 М.

УФ-видимые спектры снимали на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония) в диапазоне 200–800 нм, раствором сравнения служил фосфатный буфер. На основе полученных данных рассчитывали показатели SUVA₂₅₄, E₃₅₀, E₄₆₅, E₂/E₃ и E₄/E₆.

SUVA₂₅₄, E₃₅₀ и E₄₆₅ рассчитывали как оптические плотности, нормированные на содержание углерода при длинах волн 254, 350 и 465 нм соответственно. E₂/E₃ как отношение оптических плотностей при 250 и 365 нм, а E₄/E₆ – при 465 и 665 нм.

Все фракции выделяли трехкратно. Для анализа данных использовали двухфакторный дисперсионный анализ, первым фактором был вид использования, вторым – размер структурных отдельностей, из которых извлекали фракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выход экстрагируемых пулов ОВ. Сопоставление выхода экстрагируемых пулов из разных структурных отдельностей не выявило взаимосвязи между размерами агрегатов и контролируемым параметром. В связи с этим выход пула из структурных отдельностей рассматривали как единичный элемент опробования в рамках совокупности “почва одного вида использования”, что увеличило повторности до 15. Данные по выходу экстрагируемых пулов из черноземов приводятся на рис. 1, его оценивали по количеству органического углерода, нормированного на массу почвы (мг/кг).

В целом выход органического вещества закономерно увеличивался в ряду ВЭОВ < ЛГВ < ГВ. Единственным исключением был вариант степь, в котором выход ГВ (2800 мг/кг) был ниже, чем ЛГВ (4100 мг/кг). Объяснить это можно насыщенностью данного варианта по углероду и хорошим закреплением ОВ в почве. Пул ГВ в этой почве хорошо закреплен, поэтому относительно плохо экстрагируется. При этом почва насыщена по углероду: все места, где возможно закрепление долговременного пула заняты, в связи с этим свежие поступившие растительные остатки преимущественно переходят в ЛГВ, которые активнее обмениваются с окружающей средой по сравнению с ГВ.

Вероятно, предложенным механизмом можно объяснить и относительно низкие, вопреки ожиданиям, значения всех исследованных пулов в варианте залежь. Содержание ВЭОВ в этой почве превышает только варианты пар и картофель. Вместе с тем содержание ЛГВ в варианте залежь меньше, чем в других вариантах, кроме пара. Содержание ГВ в варианте залежь больше, чем в варианте степь, но меньше, чем во всех остальных вариантах.

Если рассматривать почву варианта залежь как восстанавливающуюся, то наблюдаемые факты можно объяснить с точки зрения вышеизложенной концепции насыщения почвы углеродом. После 33 лет черного парования и разрушения ОВ, вариант залежь перестали обрабатывать, и в

почве начались восстановительные процессы. В настоящее время восстановилось ковыльное растительное сообщество, характерное для ненарушенных степей этой зоны (рис. 2).

За прошедшие 17 лет содержание углерода в почве варианта залежь выросло почти на процент: от 2.80 (пар) до 3.72%. При этом в рассматриваемом ряду почв доля всех веществ, извлекаемых в сумме всеми описанными методами, от общего содержания ОВ уменьшается в ряду пар (0.33) > кукуруза (0.29), картофель (0.27), севооборот (0.26) > залежь (0.21) > степь (0.13). Со снижением антропогенной нагрузки доля экстрагируемых пулов в общем составе ОВ уменьшается. Вероятно, в ходе восстановления варианта залежь идет активное связывание углерода в устойчивый (в данном случае неэкстрагируемый, негидролизуемый), т.е. долговременный пул. Этот процесс связан с насыщением чернозема по углероду (пока есть места фиксации, ОВ преимущественно закрепляется там), чем и объясняется наблюдаемое уменьшение выхода экстрагируемых фракций на фоне интенсивного накопления углерода.

Полученные данные указывают, что поступающие в почву растительные остатки в первую очередь фиксируются в долговременном пуле. Очевидно, необходимым условием этого процесса является наличие свободного места на поверхности почвенной минеральной матрицы (возможность реализации механизма) для закрепления органического вещества.

Интересно отметить, что с точки зрения системного подхода [1, 9] этот процесс можно рассматривать как механизм негативной обратной связи к процессу потери углерода вследствие обработки почвы. При распашке разрушаются агрегаты, для многих органических веществ изменяются внешние условия, и они начинают разрушаться. При этом освобождаются места, где потенциально может фиксироваться ОВ, их можно назвать центрами фиксации ОВ. Именно связанное центрами фиксации ОВ приобретает устойчивость. Исходя из общих термодинамических представлений и описанной Д.С. Орловым кинетической теорией гумусообразования [8], чем устойчивей ОВ, тем при больших нагрузках оно будет разлагаться, и чем крепче ОВ зафиксировано в центре фиксации, тем оно устойчивей. Соответственно, чем больше нагрузка на почву, тем более устойчивое ОВ разрушается и тем более сильные центры фиксации ОВ высвобождаются. Чем больше свободных центров фиксации и чем сильнее они могут связывать ОВ, тем больше свежих растительных остатков сможет прочно зафиксироваться почвой и перейти в долговременный пул. Таким образом, осуществляется противодействие обезуглероживанию почвы, реализуется механизм негативной обратной связи. Кратко это можно сформулировать так: чем боль-



Рис. 2. Залежь с 1998 г. после бессеменного черного парования с 1964 г.

ше почва теряет долговременный пул ОВ, тем быстрее идет в ней закрепление свежих поступивших растительных остатков при снятии нагрузки в долговременном пуле.

Качественная характеристика экстрагируемых пулов типичных черноземов разного вида использования. В качестве примера на рис. 3 приводятся УФ–видимые спектры, полученные для экстрагируемых пулов агрегатов 2–1 мм из всех рассматриваемых черноземов.

Полученные спектры были характерны для ОВ почв [13, 28]. Они монотонно убывали при движении в длинноволновую область. Кроме того, наблюдался слабо выраженный пик от 240 до 300 нм.

Спектры ВЭОМ характеризуются большими различиями между вариантами по сравнению с другими фракциями. При этом следует отметить близость спектров вариантов степь и залежь. Кроме того, на фоне всех спектров выделяется ВЭОВ варианта пар. На нем отсутствует пик в области 240–300 нм, по-видимому, он связан со свежими растительными остатками.

Спектры ЛГВ демонстрировали гораздо меньшие вариации в зависимости от вида использования. В ультрафиолетовой области можно выделить большие по сравнению с другими спектрами пики для вариантов степь и залежь. Также в видимой области кривая ЛГВ варианта кукуруза идет несколько выше остальных вариантов.

Среди спектров ГВ резко выделяется вариант степь – его нормированная интенсивность гораздо меньше по сравнению с другими вариантами.

Для численного сопоставления спектров были рассчитаны оптические дескрипторы: нормированные на углерод интенсивности поглощения при длинах волн 254 нм ($SUVA_{254}$), 350 нм (E_{350}) и 460 нм (E_{460}). Параметр $SUVA_{254}$ широко исполь-

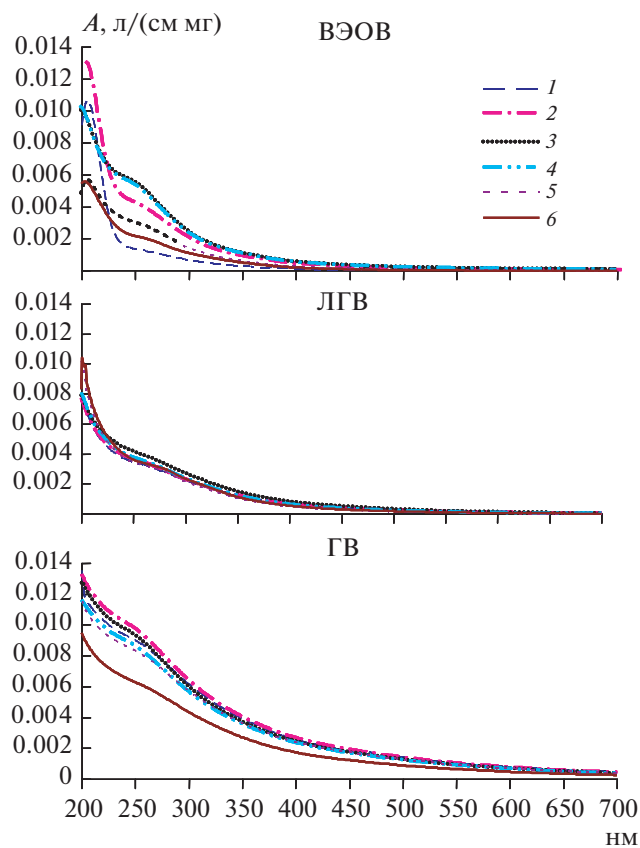


Рис. 3. Нормированные на содержание углерода, спектры поглощения: ВЭОВ, ЛГВ и ГВ, полученные из агрегатов 2–1 мм типичных черноземов. Виды использования: 1 – пар, 2 – картофель, 3 – кукуруза, 4 – севооборот, 5 – залежь, 6 – степь.

зается при оптических исследования природных вод. Обычно показатель коррелирует с содержанием ароматических структур в ОВ [13, 19, 28, 30, 31]. Рассчитанные нормированные параметры жестко коррелировали друг с другом для всех рассматриваемых вытяжек. Среднее значение коэффициента корреляции было 0.99, он изменялся от 0.980 до 0.997. Поэтому в дальнейшем рассматривали только показатель E_{350} . Кроме нормированных параметров, рассчитывали отношения интенсивностей поглощения E_2/E_3 и E_4/E_6 . Они характеризуют крутизну спада спектра в указанных диапазонах поглощения.

E_2/E_3 часто рассматривают как отношение содержания неокисленных ароматических структур к окисленным [3]. Считается, что в области 300–400 нм поглощение обусловлено конденсированными ненасыщенными структурами (такими как гуминовые вещества), в области 200–300 нм – негумифицированными слабоработленными веществами [19, 28, 32]. Второй показатель – отношение E_4/E_6 , широко используемое в отечественном и зарубежном почвоведении, называют коэффици-

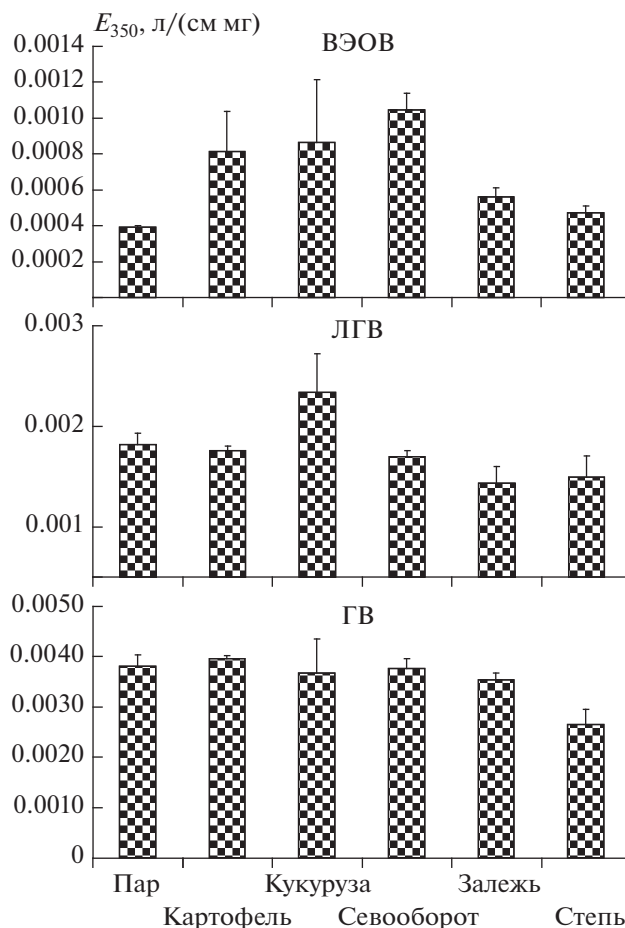


Рис. 4. Величины E_{350} экстрагируемых пулов типичных черноземов разного вида использования: ВЭОВ, ЛГВ, ГВ.

ентом цветности [7]. Исходя из физико-химических параметров спектрофотометрии, показатель E_4/E_6 можно рассматривать как отношение содержания ненасыщенных (замещенных) ароматических фрагментов к ненасыщенным алифатическим [3]. Подробный анализ УФ–видимых спектров и их флуоресценции с использованием лазерной деструкции полос поглощения позволил сделать вывод, что показатель E_4/E_6 характеризует систему сопряженных двойных связей в макромолекулах органического вещества, а также он обратно связан с их молекулярными размерами [27].

Нормированные величины поглощения E_{350} (рис. 4) во всех экстрагируемых пулах значимо зависели от вида использования черноземов (дисперсионный анализ при $\alpha = 0.05$).

В целом величины E_{350} по пулам образовывали четкий ряд ВЭОВ < ЛГВ < ГВ, что отражает нарастание ароматичности с увеличением степени трансформации ОВ.

Величины E_{350} ВЭОВ имели наименьшие значения в вариантах степь и залежь, а наибольшие – в варианте севооборот. С одной стороны, этот пул связан с актуальным растительным покровом: корневыми выделениями и свежими поступившими растительными остатками. На это указывает близость значений в вариантах степь и залежь. С другой стороны, высокие значения показателя ВЭОВ варианта пар указывают на присутствие ОВ, которое нельзя отнести к вышеупомянутым источникам. Вероятно, это продукты деградации ОВ. В пользу этой гипотезы говорят и низкие значения E_{350} в вариантах степь и залежь. Обладая наиболее водоустойчивой структурой [15, 16], эти почвы меньше выделяют в водную вытяжку трансформированного ОВ, которое преимущественно содержится в агрегатах [22], и качество ОВ определяется растительным покровом.

Таким образом, свойства ВЭОВ в черноземах, с одной стороны, зависят от качества поступающего в почву ОВ, а с другой – от перехода в раствор трансформированного ОВ, которое определяется структурным состоянием. Чем оно лучше, тем меньше разрушаются агрегаты, и меньше ВЭОМ выделяется из почвы. Этим можно объяснить и возрастание E_{350} в ряду вариантов картофель \leq кукуруза $<$ севооборот. Большие значения в варианте севооборот, вероятно, объясняются большим химическим разнообразием растительных остатков в севообороте по сравнению с вариантами возделывания монокультур.

Показатель E_{350} в ЛГВ, как и в случае ВЭОВ, был минимальным в почвах с хорошим структурным состоянием (степь и залежь). Этот показатель, характеризующий ароматичность ЛГВ [7, 8, 30–32], был практически одинаков в вариантах картофель, севооборот и пар, а в варианте кукуруза – максимален. Наиболее неожиданный результат – промежуточное положение E_{350} ЛГВ варианта пар в рассматриваемом ряду почв. Исходя из экстремальности этого вида использования черноземов, можно предположить максимальную ароматичность ЛГВ, если они переходят в щелочную вытяжку крупными молекулами, либо наоборот – наименьшую, если они являются продуктами разложения ОВ. Однако ароматичность ЛГВ в этом варианте практически не отличима от вариантов монокультур. Вопрос требует дальнейшего изучения.

Величина E_{350} ГВ, извлекаемых из варианта степь, была существенно ниже по сравнению с остальными вариантами, что указывает на ее меньшую ароматичность. Показатель E_{350} составил в этом варианте 0.0026 л/(см мг), в то время как в остальных почвах он колебался от 0.0035–0.0040 л/(см мг). Основным результатом этой серии экспериментов – величина E_{350} в варианте залежь. В водной вытяжке и лабильных гуминовых

веществах E_{350} этой почвы был близок к величинам, отмеченным для варианта степь. А в случае гуминовых веществ существенно отличался от этого варианта, и был близок к обрабатываемым черноземам.

Вероятно, наблюдаемый эффект связан с процессами восстановления чернозема этого варианта после бессменного черного парования. Строение пулов ВЭОМ и ЛГВ практически восстановилось, содержание ароматических структур с сопряженными связями в них приблизилось к естественным и не отличаются от варианта степь. В то же время ГВ в варианте залежь еще находятся в стадии восстановления и близки к величинам, полученным для обрабатываемых почв, что свидетельствует о большей инерционности данного пула.

Ранее на тех же объектах было показано, что водоустойчивость структуры черноземов восстанавливается достаточно быстро, а распределение агрегатов естественного сложения по размерам – гораздо медленнее [15, 16]. Полученные данные указывают на вероятную связь восстановления структуры естественного сложения и гуминовыми веществами. Значения параметра E_2/E_3 экстрагируемых пулов приводятся на рис. 5.

По рассматриваемому параметру пулы образовывали ряд согласно их подвижности ВЭОМ $>$ ЛГВ $>$ ГВ. Внутри фракции ВЭОВ показатели E_2/E_3 для вариантов степь и залежь не отличались друг от друга и были значимо меньше остальных вариантов. При этом вариант пар не выделялся среди других обрабатываемых черноземов.

Для фракции ЛГВ показатели E_2/E_3 в вариантах залежь и степь демонстрировали значимо более высокие значения по сравнению с другими почвами, в варианте пар значение данного показателя было минимальным (3.37) и значимо отличалось от близкого значения варианта кукуруза (3.44) – t -тест при $\alpha = 0.05$.

Отношение E_2/E_3 во фракции ГВ не показало ярких различий, и действительно, при расчете наименьших существенных разностей (НСР) выявляется, что варианты пар и залежь значимо не отличаются друг от друга, также неотличимы средние, рассчитанные для степи, севооборота и картофеля.

Как и в случае с E_{350} , отношение E_2/E_3 для восстанавливающегося варианта залежь в пулах ВЭОМ и ЛГВ демонстрировало значения, близкие к нарушенному варианту степь, а во фракции ГВ, наоборот – к варианту с экстремальными нагрузками – пар. Следовательно, наблюдаются те же особенности, что были ранее выявлены для варианта степь по показателю E_{350} .

Интересно отметить, что, с одной стороны, показатель E_2/E_3 тем выше, чем лабильнее фракции, однако для ВЭОМ вариантов залежь и степь

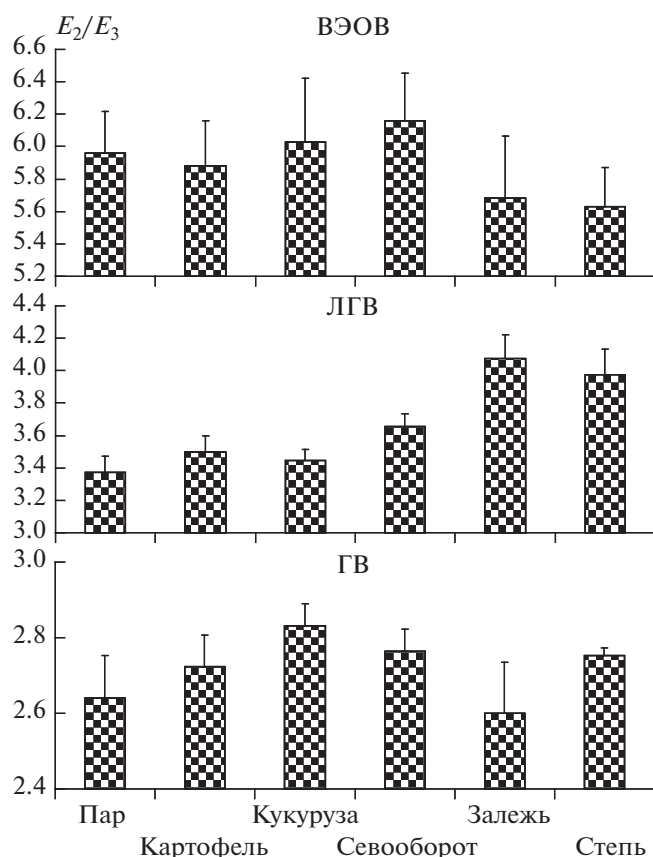


Рис. 5. Показатель E_2/E_3 экстрагируемых пулов типичных черноземов разного вида использования: ВЭОВ, ЛГВ, ГВ.

он наименьший в рассматриваемом ряду, а для ЛГВ этих вариантов наоборот – наибольший. Таким образом, водноэкстрагируемое вещество из вариантов степь и залежь предположительно богаче окисленными ароматическими структурами (более гумифицированными?). Во фракции ЛГВ, наоборот – в вариантах степь и залежь ароматические структуры в ОВ наименее окислены по сравнению с другими вариантами.

Фракция ГВ наименее пластична, различия в ней минимальны. Особенно важно отметить, что низкие значения показателя E_2/E_3 ГВ вариантов пар и залежь, вероятно, обусловлены длительными процессами деградации, которые происходили в этих вариантах (а в варианте пар имеют место до сих пор). Как видно, фракция ГВ в залежи еще не восстановилась. Интересно отметить высокие значения показателя E_2/E_3 ГВ для монокультуры кукурузы. Вероятно, это связано с биохимическими особенностями остатков этого растения.

В выбранных условиях поглощение водного экстракта из почвы при 665 нм было крайне низким, поэтому показатель E_4/E_6 рассчитывали только для ЛГВ и ГВ (рис. 6). Наибольшее значе-

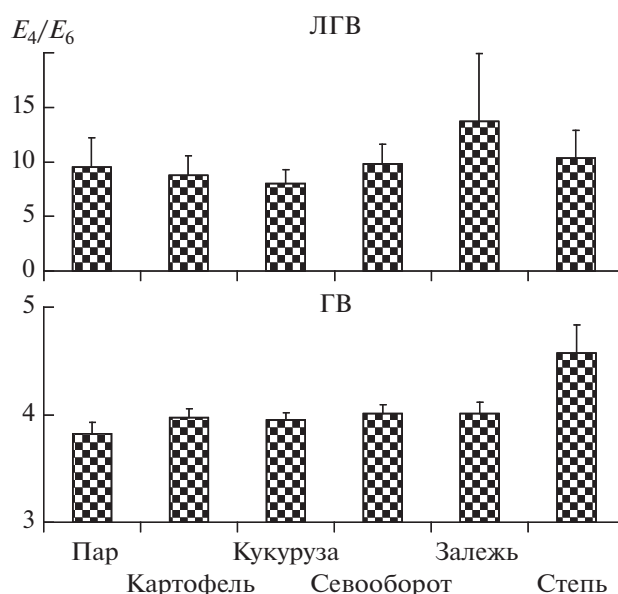


Рис. 6. Показатель E_4/E_6 экстрагируемых пулов типичных черноземов разного вида использования: ЛГВ и ГВ.

ние показателя E_4/E_6 ЛГВ были в варианте залежь, наименьшее – кукуруза. В вариантах пар, севооборот и степь величины были близки друг другу. Возможно, повышенные значения показателя E_4/E_6 ЛГВ в варианте залежь отражают восстановительные процессы.

Для ГВ в целом разброс E_4/E_6 был небольшим, что указывает на общность строения составляющих этой фракции вне зависимости от вида использования черноземов. При этом выявлены значимые отличия для наименьшей величины, отмеченной для варианта пар и наибольшей – для варианта степь; остальные варианты, в том числе вариант залежь, занимали промежуточное положение и значимо не отличались друг от друга (оценка по НСР_{0,05}).

Таким образом, для ОВ восстанавливающихся черноземов после экстремальных нагрузок данные можно выявить ряд закономерностей:

- по содержанию ОВ активного пула (оценка по выходу ВЭОМ и ЛГВ) восстановление идет довольно медленно – через 17 лет показатели близки к обрабатываемым почвам, а не к степи;
- по содержанию медленного пула (оценка по выходу ГВ) через 17 лет отмечается тенденция снижения, что указывает на смещение этого показателя в сторону ненарушенного ценоза;
- общее содержание углерода растет достаточно быстро (за 17 лет почти 1%), но это не отражается в выходе экстрагируемых фракций, что указывает на преимущественную фиксацию ОВ в негидролизуемом (пассивном) пуле;

– качественные свойства активного пула (ВЭОВ и ЛГВ) восстанавливаются быстро (за 17 лет – практически не отличимы от ненарушенного ценоза) в отличие от медленного пула (ГВ).

На первый взгляд, возникает противоречие: свойства активных пулов восстанавливаются быстрее, закрепление свежего ОВ идет в пассивном пуле, а медленный пул слабо отражает проградационные процессы. Объяснить наблюдаемые явления можно избирательной сорбцией глинистыми минералами продуктов разложения. Недавно на примере каолинита была показана избирательная сорбция фенольных кислот [2]. Установлено, что сорбция галловой и протокатеховой кислот, содержащих ОН-группы в ортоположении, на порядок превышает сорбцию п-оксибензойной кислоты и метоксилированных кислот: ванилиновой, сиреневой и феруловой. Показана конкуренция фенольных кислот за алюмогидроксильные центры связывания. Выявленные авторами закономерности свидетельствуют о сепарации продуктов разложения растительных остатков: орто-замещенные гидроксibenзойные кислоты прочно фиксируются в минеральной матрице (в пассивном пуле), а п-оксибензойная, ванилиновая и сиреневая кислоты попадают в активный пул. Эти данные объясняют и выявленный выше дуализм в восстановлении черноземов: количественно восстанавливается негидролизуемая фракция (пассивный пул), а качественно – ОВ активного пула – фракции ВЭОВ и ЛГВ. Продукты разложения с определенными свойствами (подобно описанным в [2]) сразу фиксируются в пассивном пуле, а другие, которые плохо связываются минеральными частицами – формируют активный пул. Вероятно, собственно гуминовые вещества – медленный пул – возникают в результате преобразования прочно фиксированного ОВ (ферментами и абиогенными катализаторами) и его взаимодействия с активным пулом, например, в гидрофобном связывании как это описано в [17]. В результате медленный пул восстанавливается за большее время по сравнению с активным и пассивным, возможно, это можно связать с более медленным восстановлением естественного распределения структурных отдельностей по сравнению с водоустойчивостью как было показано ранее [14, 19].

Оптические характеристики экстрагируемых пулов структурных отдельностей типичных черноземов разного вида использования. Для выявления значимости влияния размера агрегатов на оптические свойства экстрагируемых из них пулов, проводили дисперсионный анализ, в котором фактором был размер агрегатов, из которых проводили экстракцию. В силу того, что, как было показано выше, вид использования черноземов оказывал существенное влияние на все рассматриваемые параметры, этот фактор был введен в модель дисперсионного анализа как блочная пе-

ременная. Введение блочной переменной позволяет убрать влияние фактора с большим вкладом в дисперсию среднего и выявить влияние других, менее выраженных.

В результате из всего блока данных от размера агрегатов значимо зависели показатели E_2/E_3 для ЛГВ и E_4/E_6 для ГВ. Остальные параметры, как количественные (выход ОВ), так и качественные (другие оптические дескрипторы) не зависели от размера структурных отдельностей. Для наглядности все точки опробования были нанесены на поле с координатами E_4/E_6 для ГВ по оси X и E_2/E_3 для ЛГВ по оси Y (рис. 7).

Как видно, избранная система координат обладает хорошей классифицирующей способностью: почвы в зависимости от вида использования занимают в ней отдельные области. Причем четко выделяются множества для вариантов степь, залежь, севооборот и пар, они практически не перекрываются с другими видами использования. Множества монокультур несколько перекрываются, но все же отделяются достаточно ясно.

Несмотря на то, что залежь и спесь лежат в разных областях поля данных, они демонстрируют одинаковые особенности строения. ОВ структурных отдельностей <0.25 мм существенно отличается от всех остальных: соответствующие им точки смещены в сторону уменьшения обоих рассматриваемых показателей. Точки показателей для ОВ из крупных агрегатов 7–10 мм, наоборот, сдвинуты в сторону увеличения E_4/E_6 для ГВ и E_2/E_3 для ЛГВ. Остальные структурные отдельности расположены вместе отдельным кластером.

У обрабатываемых черноземов можно отметить сдвиг вниз и влево оптических характеристик для <0.25 мм. Кроме того, в варианте картофеля четко отделяются глыбы >10 мм (по большому значению показателя E_2/E_3 в ЛГВ), а в варианте кукурузы – агрегаты 10–7 мм (по меньшим значениям E_4/E_6 в ГВ).

Таким образом, данные свидетельствуют, что, несмотря на близость величин оптических дескрипторов, в пределах одной почвы существуют статистически значимые различия в показателях, связанных со строением и структурой ЛГВ и ГВ для агрегатов естественного сложения разных фракций. Особенно выделяются фракции <0.25 , 10–7 и >10 мм.

Исходя из общепринятых взглядов, что E_2/E_3 отражает отношение неразложеного ОВ к трансформированному, а E_4/E_6 обратно связан с молекулярными размерами ОВ [19, 27, 28, 32]. Следует отметить, что меньшее отношение E_2/E_3 в ЛГВ структурных отдельностей <0.25 мм можно связать с меньшей защищенностью свежего опада в этой фракции. Отличия показателей ОВ агрегатов 7–10 мм (особенно в варианте залежь) могут

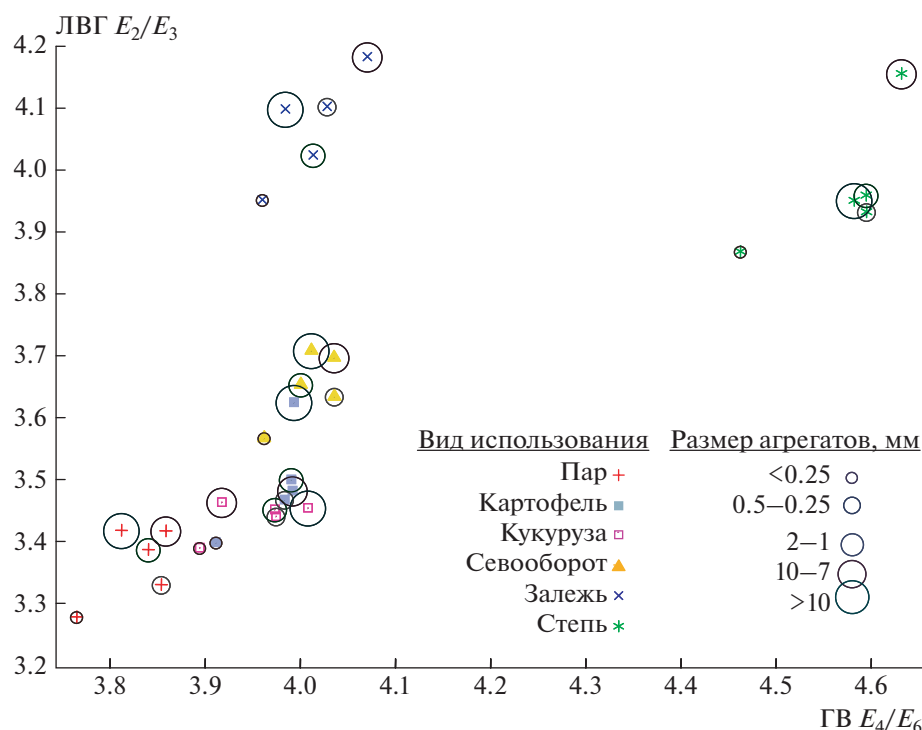


Рис. 7. Распределение структурных отдельностей черноземов разного вида использования в координатах ЛГВ E_2/E_3 –ГВ E_4/E_6 , средние.

указывать на активные процессы восстановления в этих агрегатах и их происхождении из глыбистых частиц, которые приобрели водоустойчивость (подробнее этот процесс был описан ранее [16]). Сдвиг значений E_4/E_6 во фракции ГВ для <0.25 мм в сторону более низких величин, указывает на то, что ГВ этих частиц имеют большую молекулярную массу, возможно, более разветвлены и, по-видимому, содержат меньше недавно образованных из растительных остатков ГВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя, можно сказать, что при восстановлении черноземов после экстремальной нагрузки, большая часть поступающих в почву растительных остатков фиксируется в пассивном пуле, очевидно, необходимым условием этого процесса является наличие незанятых связывающих центров. Качественный состав активных пулов восстанавливается гораздо быстрее, чем их количественный выход, характерный для ненарушенных ценозов.

Различия в строении ОВ агрегатов разных размеров, отражаемые оптическими дескрипторами, указывают на неодинаковость в них процессов трансформации и накопления ОВ. Примечательно, что разница была выявлена только для фракций ЛГВ и ГВ, в то время как для ВЭОМ такой зависимости не отмечено. Таким образом, на размер

агрегатов оказывают влияние ОВ, находящиеся во фракциях лабильных гуминовых веществ, и собственно гуминовых веществ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность проф. каф. медицинской химии и тонкого химического синтеза Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова И.В. Перминовой за помощь в работе. Работа выполнена с привлечением оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием “Функции и свойства почв и почвенного покрова” Почвенного института им. В.В. Докучаева ФАНО России.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-16-00053.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Берталанфи фон Л.* Общая теория систем – обзор проблем и результатов // Системные исследования. Ежегодник. М.: Наука, 1969. С. 30–54.

2. *Заварзина А.Г., Ермолин М.С., Демин В.В., Федотов П.С.* Взаимодействие смеси фенольных кислот с модифицированным каолинитом в статических и динамических условиях // Почвоведение. 2018. № 8. С. 1004–1013.
3. *Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А.* Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
4. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
5. *Козут Б.М., Булкина Л.Ю.* Сравнительная оценка воспроизводимости методов определения лабильных форм гумуса черноземов // Почвоведение. 1987. № 7. С. 38–45.
6. *Козут Б.М., Шульц Э., Титова Н.А., Холодов В.А.* Органическое вещество гранулоденсиметрических фракций целинного и пахотного типичного чернозема // Агрохимия. 2010. № 8. С. 3–9.
7. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 315 с.
8. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
9. *Рапопорт А.* Различные подходы к общей теории систем // Системные исследования. Ежегодник. М.: Наука, 1969. С. 55–79.
10. *Тюрин И.В.* Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. М.: Наука, 1965. 320 с.
11. *Тюрин И.В., Найденова О.А.* К характеристике состава и свойств гуминовых кислот, растворимых в разведенных щелочах непосредственно и после делькальцирования // Тр. Почв. ин-та. 1951. Т. 38. С. 59–64.
12. *Хан Д.В.* Органо-минеральные соединения и структура почвы. М.: Наука, 1969. 140 с.
13. *Холодов В.А., Иванов В.А., Фарходов Ю.Р., Сафронова Н.А., Артемьева З.С., Ярославцева Н.В.* Оптические характеристики фракций органического вещества агрегатов типичных черноземов // Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2017. V. 90. P. 56–72.
14. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Фарходов Ю.Р., Белобров В.П., Юдин С.А., Айдиев А.А., Лазарев В.И., Фрид А.С.* Изменение соотношения фракций агрегатов в гумусовых горизонтах черноземов в различных условиях землепользования // Почвоведение. 2019. № 2. С. 184–193.
15. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Константинов А.И., Перминова И.В.* Препаративный выход и свойства гуминовых кислот при последовательных щелочных экстракциях // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1222–1231.
16. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Лазарев В.И., Фрид А.С.* Интерпретация данных агрегатного состава типичных черноземов разного вида использования методами кластерного анализа и главных компонент // Почвоведение. 2016. № 9. С. 1093–1100.
17. *Шейн Е.В., Милановский Е.Ю.* Роль и значение органического вещества в образовании и устойчивости почвенных агрегатов // Почвоведение. 2003. № 1. С. 53–61.
18. *Elliott E.T.* Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1986. V. 50. P. 627–633.
19. *Embacher A., Zsolnay A., Gattinger A., Munch J.C.* The dynamics of water extractable organic matter (WEOM) in common arable topsoils: II. Influence of mineral and combined mineral and manure fertilization in a Haplic Chernozem // Geoderma. 2008. V. 148(1). P. 63–69.
20. *Gregorich E.G., Gillespie A.W., Beare M.H., Curtin D., Sanei H., Yanni S.F.* Evaluating biodegradability of soil organic matter by its thermal stability and chemical composition // Soil Biol. Biochem. 2015. V. 91(12). P. 182–191.
21. *Jastrow J.D.* Soil aggregate formation and the accrual of particulate, mineral associated organic matter // Soil Biol. Biochem. 1996. V. 28. P. 657–676.
22. *Six J., Bossuyt H., Degryze S., Denef K.* A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics // Soil Tillage Res. 2004. V. 79(1). P. 7–31.
23. *Six J., Conant R.T., Paul E., Paustian K.* Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturating of soils // Plant Soil. 2002. V. 241. P. 155–176.
24. *Six J., Elliott E.T., Paustian K., Doran J.W.* Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1998. V. 62. P. 1367–1377.
25. *Six J., Paustian K., Elliott E.T., Combrink C.* Soil structure and organic matter: I. Distribution of aggregate-size classes and aggregate-associated carbon // Soil Sci. Soc. Am. J. 2000. V. 64. P. 681–689.
26. *Swift R.S.* Organic matter characterization (chap 35) // Methods of soil analysis. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1996. P. 3. P. 1018–1020.
27. *Vecchio R. Del, Blough N.V.* On the origin of the optical properties of humic substances // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38(14). P. 3885–3891.
28. *Vergnoux A., Di Rocco R., Domeizel M., Guiliano M., Doumenq P., Theraulaz F.* Effects of forest fires on water extractable organic matter and humic substances from Mediterranean soils: UV–vis and fluorescence spectroscopy approaches // Geoderma. 2011. V. 160(3–4). P. 434–443.
29. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming and creating legends for soil maps. Update 2015. World Soil Resources Reports 106. Food and agriculture organization of the United nations. IUSS Working Group WRB. Rome. 2015.
30. *Xiaoxia Qu., Xie L., Lin Y., Bai Y., Zhu Y., Xie F., Giesy J.P., Wu F.* Quantitative and qualitative characteristics of dissolved organic matter from eight dominant aquatic macrophytes in Lake Dianchi, China // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. № 10. P. 7413–7423.
31. *Yan M., Dryer D., Korshin G.V.* Spectroscopic characterization of changes of DOM deprotonation–protonation properties in water treatment processes // Chemosphere. 2016. V. 148(4). P. 426–435.
32. *Zsolnay A., Baigar E., Jimenez M., Steinweg B., Saccamandi F.* Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying // Chemosphere. 1999. V. 38(1). P. 45–50.

Optical Properties of Extractable Fractions of Organic Matter of the Chernozems Measured in Long-Term Field Experiments

V. A. Kholodov^{1, *}, N. V. Yaroslavtseva¹, Yu. R. Farkhodov¹, M. A. Yashin¹, V. I. Lazarev², B. S. Iliyn², O. I. Philippova³, A. B. Volikov³, and A. L. Ivanov¹

¹*Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

²*Kursk Federal Agrarian Science Centre, p. Cheremushki, Kursk district, Kursk area, 305526 Russia*

³*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: vkholod@mail.ru

Extractable fractions of organic matter (OM) of different mobility were extracted from dry aggregates of different size of a Typical Chernozem (Haplic Chernozem (Loamic, Pachic). The fractions of water-extractable organic matter (WEOM), labile humic substances (LHS) and humic substances (HS) were obtained. The two former fractions are indicative of the OM active pool, the latter of the slow one. Basing on the study of extractable OM fractions, the content and composition of the active and slow pools were assessed, as well as of the passive one, indirectly. The content of dissolved organic carbon in extracts was used to quantify the yield of fractions, while for the qualitative data, the UV-vis spectra were used. The main attention in this research was paid to the recovery of the OM of Chernozems after extreme regime (permanently tilled black fallow) and to the differences in OM of aggregates as related to their size. During the recovery of Chernozems after extreme conditions, most of the plant residues are fixed in a passive non-hydrolyzable pool of OM. The composition of active pools is restored much faster than their quantitative yield. The size of aggregates significantly depends on the optical descriptors E2/E3 of LHS and E4/E6 of HS.

Keywords: dry sieving, labile humic substances, water-extractable organic matter, aggregates, soil structure, UV-vis spectroscopy, Haplic Chernozem (Loamic, Pachic)