

УДК 631.48

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА ПИРОГЕННО ИЗМЕНЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2021 г. А. А. Дымов^{a, *}, В. В. Старцев^a, Н. М. Горбач^a, И. В. Паюсова^a,
Д. Н. Габов^a, О. Доннерхак^b

^aИнститут биологии ФИЦ Коми научного центра УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

^bИнститут почвоведения, Университет Лейбница, Herrenhäuser Str., 2, Ганновер, 30419 Германия

*e-mail: aadyumov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.02.2021 г.

После доработки 25.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

На примере торфяной почвы (Rheic Hemic Histosol (Lignic)), расположенной на юге средней тайги Республики Коми, проведено исследование почвенного органического вещества (ПОВ) с целью поиска биомаркеров и особенностей органического вещества, связанных с воздействием пожаров. Показано, что пожары оказывают существенное влияние на органическое вещество торфов. Пирогенную активность определяли по содержанию макроуглей. Органическое вещество исследовали методом твердотельной ¹³C-ЯМР-спектроскопии, определяли концентрации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и бензолполикарбонновых кислот (БПКК). Показано, что данные методы позволяют диагностировать влияние пожаров на состав ПОВ. В составе горизонтов с признаками пирогенеза возрастает доля углерода, представленного ароматическими фрагментами, существенно увеличивается концентрация ПАУ, преимущественно за счет нафталина, фенантрена и хризена. По результатам оценки содержания БПКК впервые для территории европейского севера оценены запасы углерода пирогенно-измененных соединений (PyC), которые составляют 4.4 кг/м². Показатели, характеризующие соединения и молекулярные фрагменты пирогенно измененных органических соединений, полученные различными методами, хорошо коррелируют между собой. Коэффициенты корреляции Пирсона между содержанием углерода, входящего в состав ароматических соединений (C_{ар}) и C_{БПКК}, составляют $R = 0.84$ ($p < 0.05$), с индивидуальными БПКК $R = 0.81–0.90$ ($p < 0.05$).

Ключевые слова: торф, пожары, ЯМР, БПКК, Histosols

DOI: 10.31857/S0032180X2111006X

ВВЕДЕНИЕ

Пожары – один из ведущих факторов изменения большинства наземных экосистем планеты [28, 32, 34, 57]. Экосистемы северных широт содержат существенные запасы материалов, которые потенциально могут быть подвержены пирогенному воздействию [11, 23, 53]. В первую очередь пожарами могут уничтожаться лесная подстилка, торф, растения напочвенного покрова и древесного яруса. В ходе голоцена пирогенная активность в бореальных лесах была различной. В зависимости от среднегодовой температуры воздуха и количества осадков интенсивность и частота пожаров в отдельные этапы голоцена отличалась [4, 12, 14, 30, 35].

В настоящее время углерод пирогенно измененных органических соединений (PyC) рассматривается как один из наиболее стабильных и устойчивых к микробиологическому разложению

пулов почвенного углерода [10, 54, 55]. Считается, что PyC может сохраняться в почвах до нескольких тысяч лет [49]. Благодаря этому во многих современных работах он рассматривается как важный пул по секвестрированию углерода из атмосферы [38, 39]. Во многих работах именно с ним связаны перспективы по сглаживанию влияния растущей концентрации углекислого газа в атмосфере. Несмотря на общепризнанную важность PyC в экосистемах, в настоящее время нет единого подхода к его определению в почвах [45]. Проведенные ранее работы позволили выявить, что при пожарах наблюдается многократное увеличение содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [24, 26, 37]. Часть исследователей связывает содержание пирогенного углерода с ароматическими фрагментами в области 110–165 миллионных долей (м. д.) спектров ядерного магнитного резонанса [50].

В настоящее время возрастает интерес к болотным экосистемам и различным аспектам их функционирования [9]. Выявлено, что торфа содержат значительные количества углерода, в том числе пирогенного происхождения [50]. Торфяные пожары приводят к катастрофическим последствиям [7, 8, 58]. На территории Республики Коми торфяные почвы занимают около 10% территории [22]. К настоящему времени достаточно подробно изучен геоботанический состав [5], морфологические и некоторые химические свойства торфяных почв равнинной части республики [18]. Подробно изучен состав органического вещества торфов северных регионов [21, 51, 56]. Но при этом данные, касающиеся влияния пожаров на химические свойства торфяных почв на территории европейского севера, отсутствуют.

Цель работы – оценка возможностей применения различных современных методов для определения содержания соединений углерода пирогенно модифицированных органических соединений на примере торфяной почвы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Полевые исследования проводили в августе 2019 г. В качестве объекта взят торфяник, развивающийся под сосняком багульниково-сфагновым в окрестностях национального парка “Койгородский”. Объект расположен на отрогах Северных Увалов, являющихся водоразделом бассейнов Волги и Северной Двины [2]. Согласно почвенно-географическому районированию [19], данная территория находится на границе средне-таежного Луза-Сысольского округа подзолистых и болотно-подзолистых почв, и южно-таежного Летского округа дерново-подзолистых почв. Среднегодовая температура составляет 1–2°C, количество осадков – 800 мм, из них на лето приходится 400–500 мм [1]. Общий вид ландшафта и строения почвы представлены на рис. 1. Почвенный профиль представляет собой торфяную толщу, подстилаемую суглинистым минеральным горизонтом G. Согласно [20], почва отнесена к торфяно-олиготрофной, по IUSS [47] к Rheic Hemic Histosol (Lignic). Строение почвенного профиля: TO1 (0–10 см)–T2руг (10–15 см)–T3 (15–30 см)–T4 (30–50 см)–T5 (50–70 см)–T6 (70–90 см)–T7руг (90–105 см)–T8руг (105–115 см)–G (115–130 см). Органическая часть профиля состоит из растительных остатков, находящихся на разной стадии разложения: от свежего очеса мхов (степень разложения 5–10%), до средне и хорошо разложившихся в нижних горизонтах мхов (25–30% степени разложения до глубины 70 см). Цвет торфа меняется от желто-бурого до бурого и темно-бурого соответственно. В горизонте T2руг на глубине 10–15 см выявлены углистые включения различного размера, что может свидетельствовать о прохожде-

нии пожара. С глубины 70 см торфяная толща представляет собой органо-минеральные отложения, которые сильно гумусированы. Вероятно, торфонакопление началось после заболачивания территории в результате прохождения участка пожаром. Плотность сложения определяли в трехкратной повторности в горизонте TO1 буром с диаметром 12.6 см, в нижележащих торфяных горизонтах буром с объемом 50 см³.

Количественные химические анализы почв проводили в аккредитованной экоаналитической лаборатории и отделе почвоведения Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (сертификат РОСС RU.0001.511257 от сентября 2019 г.). Общее содержание органических углерода и азота определяли на анализаторе EA-1100 (Carlo Erba). pH определяли с помощью Edge HI2002-02 pH-метра (Hanna Instruments, Румыния) с цифровым электродом (± 0.01 pH) при соотношении почва : раствор для подстилок – 1 : 25, для минеральных горизонтов – 1 : 2.5. Обменные катионы экстрагировали согласно [60] с использованием механического программируемого вакуумного экстрактора с последующим определением содержания катионов в растворе (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Для определения возраста отложений выполнено радиоуглеродное датирование образцов торфа в аналитическом центре изотопных исследований ИМКЭС СО РАН жидкостно-сцинтилляционным методом с помощью спектрометра-радиометра Quantulus (Том ЦКП СО РАН). Калибровку радиоуглеродного возраста в календарный возраст произвели с помощью программы CALIB REV-7.10 [25]. Содержание стабильных изотопов ¹³C и ¹⁵N определяли в Институте почвоведения университета Лейбница (Ганновер, Германия).

Подсчет макроскопических частиц угля в торфе осуществляли по классической методике [12, 52]. Образцы торфа объемом 1 см³ отбирали через каждые 2 см. Далее образец заливали 5%-ным водным раствором NaOCl, и ждали не менее 24 ч при комнатной температуре. После образец промывали дистиллированной водой на сите с диаметром ячеек 125 мкм и помещали в чашку Петри. Затем макрочастицы угля подсчитывали под стереоскопическим микроскопом при 40-кратном увеличении. Данные по количеству частиц угля переносили в таблицу Excel для дальнейшего анализа данных в программах Clam и Char Analysis в среде программирования R [46].

В программе Clam интерполировали значения глубин отобранных образцов с возрастом и рассчитывали модель скорости вертикального прироста торфяной толщи для получения медианных значений. Далее полученную информацию сопо-

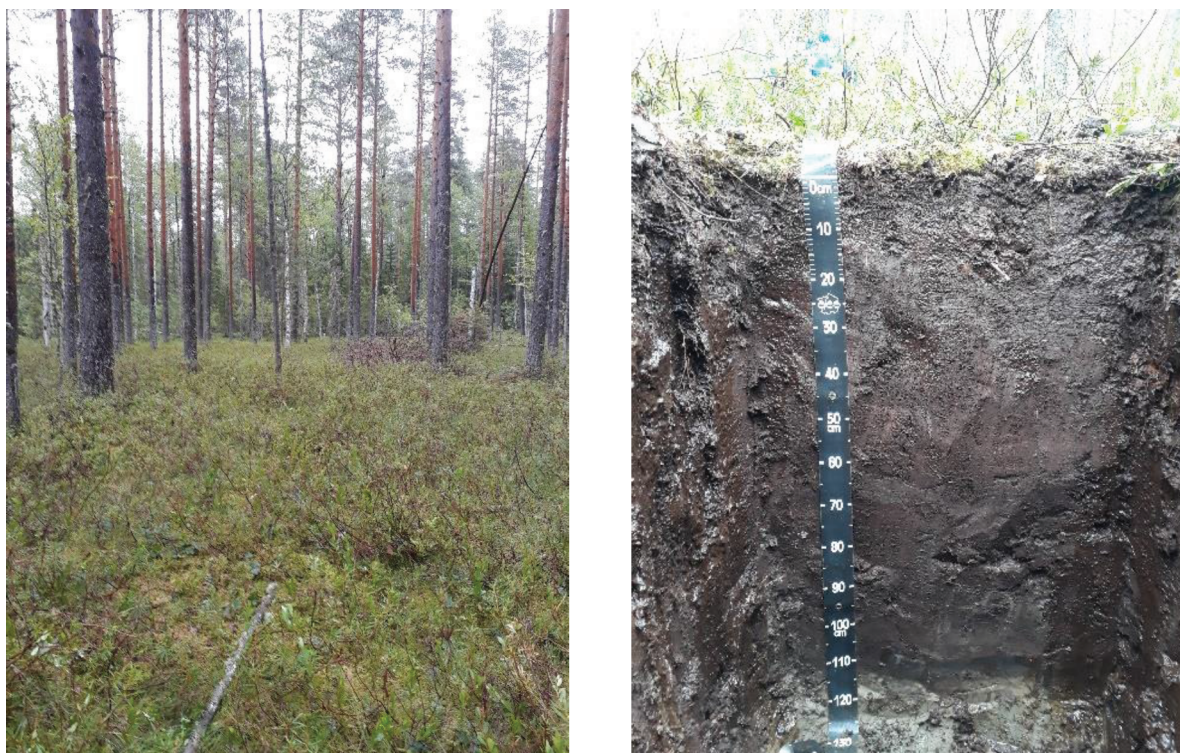


Рис. 1. Общий вид ландшафта и строение почвенного профиля.

ставляли с концентрацией макроскопических частиц угля и вносили в Char Analysis для получения данных о скорости накопления угля и достоверных пожарных событиях локального уровня. Для выделения пожаров локального уровня программа рассчитывает данные и выделяет фоновые и пороговые значения скорости накопления угля. Фоновые значения – низкочастотные колебания скорости аккумуляции угля, отражающие в большей степени региональный сигнал пожарной динамики, а также ряд параметров: возможные погрешности пробоподготовки и анализа, фактор разложения обгоревших остатков внутри торфяной колонки и переложения ранее выпавшего угля. Пороговое значение, предполагающее, что “шумы” (Signal-to-NoiseIndex, SNI) распределены согласно гауссовой модели рассеивания примесей внутри установленного пользователем временного окна. Для унификации статистических функций использовали разрешение окна, равное 1000 годам. В качестве порога установлен 95-й процентиль распределения шумов. Если определяемые значения скорости накопления угля оказывались выше, чем этот порог, то это классифицировали как достоверное пожарное событие локального уровня.

Определение содержания ПАУ. Для полного извлечения ПАУ из почв использовали систему ускоренной экстракции растворителями ASE-350

(Dionex Corporation, США). Образец торфа массой 1 г помещали в экстракционную ячейку и трижды экстрагировали смесью хлористый метилен : ацетон (1 : 1) при температуре 100°C. Затем экстракты концентрировали с применением аппарата Кудерна–Даниша при температуре в термостате 70°C и заменяли растворитель на гексан. Полученный концентрат пробы объемом 3 см³ очищали от органических примесей методом колоночной хроматографии, с использованием оксида алюминия II степени активности по Брокману. В качестве элюента использовали 30 см³ смеси гексан : хлористый метилен (4 : 1). Элюат концентрировали с применением аппарата Кудерна–Даниша при температуре в термостате 85°C, до объема 5 см³, затем добавляли 3 см³ ацетонитрила и упаривали при температуре 90°C до полного удаления гексана. Было определено содержание 15 индивидуальных ПАУ. Степень канцерогенности ПАУ оценена при помощи приведения всех изучаемых полиаренов к уровню канцерогенности бенз[а]пирена (бензпиреновый эквивалент $K_{\text{ПАУ}}$). $K_{\text{ПАУ}}$ рассчитывали по индексу токсичности (I_t) и содержанию полиаренов в почвах согласно [15].

Водорастворимое органическое вещество (ВОВ). Содержание углерода ($C_{\text{ВОВ}}$) и азота ($N_{\text{ВОВ}}$) водорастворимых органических соединений определяли на анализаторе ТОС-VCPN (Япония, Shimadzu)

с модулем TNM-1. Экстракцию водорастворимых веществ проводили деионизированной водой (ELGA Lab Water, Англия) при комнатной температуре (20–23°C) при соотношении 1 : 50 (почва : вода) для минеральных горизонтов и 1 : 100 для органических горизонтов в пробирках BIOFIL. Фильтрацию осуществляли непосредственно после встряхивания на установках Millipore с использованием кварцевых фильтров (MN, Германия, с размером пор 0.4 мкм).

Хроматографическое фракционирование лабильного (щелочерастворимого вещества) делали по методике Милановского [13] на колонке 1 × 10 см с гидрофобизированным гелем агарозы (Octyl Sepharose CL-4B, Pharmacia) на хроматографической системе Biologic LP (Bio RAD, США). Анализировали щелочные экстракты (0.1 М NaOH) в соотношении почва : раствор (1 : 10). Подробно методика описана ранее [13]. Содержание углерода в щелочной вытяжке определяли методом мокрого сжигания хромовой смесью. Коэффициенты экстинкции рассчитывали при двух длинах волн 465 и 650 нм на КФК3 согласно Орлову с соавт. [16].

ЯМР спектроскопия. Состав органического вещества определяли методом твердотельной ¹³C-ЯМР спектроскопии. ¹³C-ЯМР спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400WB (Bruker, Германия) с рабочей частотой 100.53 МГц с использованием твердофазной методики CP-MAS (“кросс-поляризация с вращением под магическим углом”) в ресурсном центре научного парка “Магнитно-резонансные методы исследований” Санкт-Петербургского государственного университета. Частота вращения образца – 12.5 кГц, время контакта – 2 мс, время релаксации – 2 с. Химические сдвиги представлены относительно тетраметилсилана со сдвигом 0 м. д., в качестве стандарта использовали пик адамантана. Предварительно образцы обрабатывали 10% плавиковой кислотой для удаления парамагнитных примесей изотопов железа согласно [43, 59]. Для полуколичественной обработки применяли численное интегрирование по областям, соответствующим расположению функциональных групп и молекулярных фрагментов, с использованием программы TopSpin 3.2 (Bruker, Германия).

Содержание ароматических структур (AR) определяли по сумме площадей сигналов при 110–145 и 145–165 м. д., а алифатических составляющих (AL) – по сумме 0–110, 165–185 м. д. Степень разложения органического вещества оценивали согласно [27] по соотношению алкил (0–45 м. д.) к O,N-алкил (45–110 м. д.).

Определение содержания БПКК. Концентрации БПКК в образцах почвы определяли согласно [31] в Институте почвоведения университета Лейбница (Ганновер, Германия). Для удаления

поливалентных металлов около 1 г почвы обрабатывали в 10 мл 4 М трифторуксусной кислоты при 105°C в течение 4 ч. После охлаждения остаток несколько раз промывали деионизированной водой путем фильтрации через стекловолоконный фильтр (Whatman GF/F) и сушили при 40°C в течение 3 ч. Затем остаток переносили в реакторы, к которым добавляли 4 мл 65% HNO₃ и сжигали при 170°C в течение 8 ч в реакторе высокого давления. Смесь количественно переносили и фильтровали с помощью целлюлозного фильтра (Whatman 1450–055) в мерные колбы объемом 25 см³. Затем 4 см³ аликвоты разбавляли деионизированной водой и добавляли 100 мкл лимонной кислоты в качестве первого внутреннего стандарта. Раствор пропускали через катионообменную смолу (Dowex 50 WX8, 200–400). Водные образцы подвергали сублимационной сушке и повторному растворению в метаноле. В качестве второго внутреннего стандарта добавляли 100 мкл 2,2'-дифенилдикарбоновой кислоты в метаноле. После сушки в азотной атмосфере образцы были дериватизированы. Дериватизацию проводили в течение 2 ч при 90°C с использованием N, O-бис(триметилсилил)-трифторацетамида (BSTFA) и N-триметилсилил иодида (TMSI) в соотношении 49/1 [29]. Определение БПКК осуществляли на газовом хроматографе HP 6890 (Agilent Technologies, USA) с пламенным ионизирующим детектором. Шесть БПКК были использованы в качестве стандартов [42]. Всего определено содержание восьми БПКК. Для расчета содержания Р_{уС} рекомендуется использовать содержание кислот с числом карбоксильных групп более 4, поскольку кислоты с меньшим количеством карбоксильных групп могут иметь биотическое происхождение [41, 44]. Бк4 рассчитывали как сумму (пиромелитовая, меллофаниковая и пренитовая) кислот. Использовали соотношения Бк4/Бк6 и Бк5/Бк6, где Бк5 это содержание углерода бензолпентакарбоновой кислоты, Бк6 содержание углерода в меллитовой кислоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование исследуемого торфяника началось около 9 тыс. лет назад. Необходимо отметить, что исследуемая торфяная залежь неоднократно подвергалась пожарам, как на протяжении раннего голоцена, так и в современный период. По содержанию углей можно предположить, что данный торфяник неоднократно горел, наиболее активно в атлантический и суббореальный периоды (рис. 2). Вероятно, большие пики свидетельствуют о горении верхнего органического горизонта. Хорошо выраженный пирогенный горизонт на глубине 10–15 см, свидетельствует о мощном пожаре, прошедшем около 140 лет назад на данной территории. Время, прошедшее с момента последнего пожара, определяли по возрасту древостоя. Выположен-

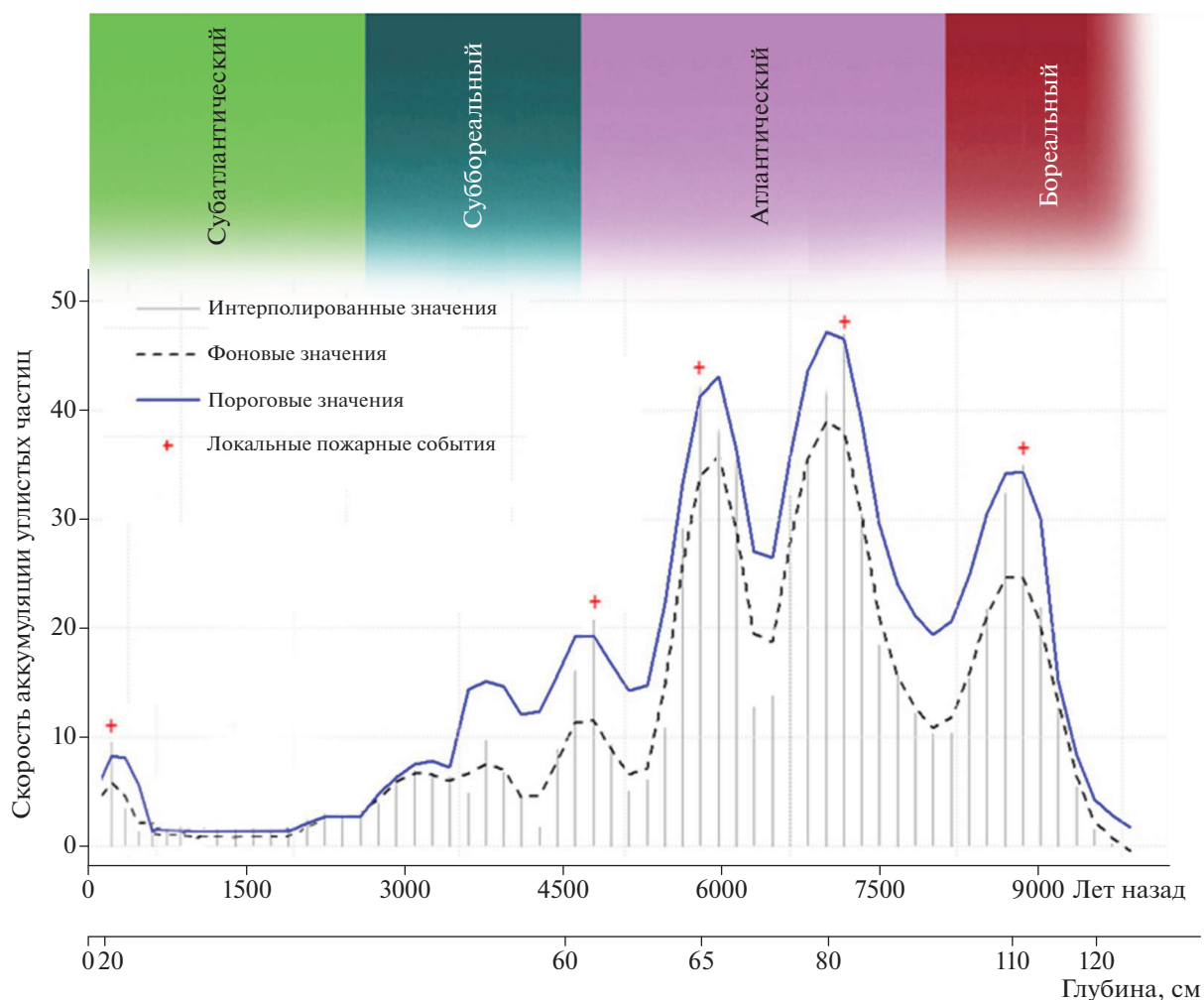


Рис. 2. Содержание углей (число частиц/(см² год)) в исследуемой почве.

ные участки графика вероятно свидетельствуют о горении прилегающих к данному участку лесов.

Физико-химические свойства почвы представлены в табл. 1. Торфяно-олиготрофная почва сильноокислая — показатели рН_{KCl} (3.0–3.9). Максимальной кислотностью исследованных почв характеризуется верхний олиготрофно-торфяный горизонт, в нижних торфяных горизонтах кислотность несколько снижается. Распределение кислотности по профилю почв носит равномерно-элювиальный характер. Зольность торфяных горизонтов почвы составляет 2.6–9.5%. Выявлено увеличение зольных остатков в пирогенном горизонте T2руг до 4.5%.

Содержание обменных оснований неравномерно распределено по профилю почв. Максимальное содержание выявлено для катионов кальция. Катионов магния, калия и натрия несколько меньше. Содержание Ca²⁺ в торфяных горизонтах варьировало от 2.1–4.5 смоль(экв.)/кг, в минеральном —

1.5 смоль(экв.)/кг. Наибольшее содержание выявлено для верхнего подгоризонта TO1.

Распределение содержания углерода и азота по профилю почвы равномерное с резким уменьшением в минеральных горизонтах. Содержание углерода в исследуемой почве варьирует от 568 г/кг в органических и органо-минеральных горизонтах до 11.5 г/кг в минеральном горизонте G. Концентрация азота в торфяных горизонтах составляет 5.5–15.0 г/кг, в минеральном — 0.71 г/кг. Отношение углерода к азоту почвы изменяется от 22–70 в органических горизонтах, до 19 — в минеральном. В целом распределение отношения C/N вниз по профилю почв закономерно уменьшается.

При анализе содержания углерода (C_{ВОВ}) и азота (N_{ВОВ}) водорастворимых органических соединений выявлено, что максимальное содержание приходится на верхние органогенные горизонты, представленные свежим очесом мхов. Распределение ВОВ по профилю почвы равномерно убывающее.

Таблица 1. Физико-химические и химические свойства исследуемых почв

| Гори-зонт | Глубина, см | pH | | C | N | C/N | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Σ | SEC | BS | Зола | C _{BOB} | N _{BOB} | ρ | δ ¹³ C, ‰ PDB | δ ¹⁵ N, ‰ Air |
|-----------|-------------|-----|------------------|------------|-------------|-----|------------------|------------------|----------------|-----------------|------|-----|----|------|------------------|------------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | KCl | H ₂ O | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T01 | 0–10 | 3.0 | 4.4 | 485 ± 17 | 13.9 ± 1.5 | 41 | 4.5 | 2.8 | 2.97 | 0.18 | 10.4 | 90 | 12 | 2.6 | 3.51 | 0.29 | 0.08 ± 0.03 | -30.16 | -0.71 |
| T2руг | 10–15 | 3.1 | 4.1 | 568 ± 20 | 9.5 ± 1.0 | 70 | 4.1 | 1.3 | 0.40 | 0.09 | 5.9 | 111 | 5 | 4.5 | 1.32 | 0.08 | 0.19 ± 0.02 | -26.88 | 1.68 |
| T3 | 15–30 | 3.2 | 4.5 | 541 ± 19 | 15.0 ± 1.6 | 42 | 2.2 | 0.7 | 0.08 | 0.07 | 3.0 | 42 | 7 | 2.6 | 1.35 | 0.09 | 0.19 ± 0.02 | -28.06 | 0.74 |
| T4 | 30–50 | 3.8 | 4.5 | 491 ± 17 | 11.3 ± 1.2 | 51 | 2.0 | 0.6 | 0.05 | 0.07 | 2.7 | 89 | 3 | 2.7 | 1.07 | 0.08 | 0.21 ± 0.01 | -28.46 | 1.97 |
| T5 | 50–70 | 3.3 | 4.5 | 541 ± 19 | 14.1 ± 1.6 | 45 | 2.9 | 0.9 | 0.04 | 0.07 | 3.9 | 103 | 4 | 2.8 | 1.40 | 0.09 | 0.23 ± 0.01 | -29.11 | 1.35 |
| T6 | 70–90 | 3.5 | 4.8 | 555 ± 19 | 13.0 ± 1.4 | 50 | 2.9 | 1.0 | 0.04 | 0.09 | 4.0 | 99 | 4 | 3.6 | 1.20 | 0.09 | 0.26 ± 0.01 | -29.31 | 1.42 |
| T7руг | 90–105 | 3.7 | 4.6 | 529 ± 19 | 12.0 ± 1.3 | 51 | 3.2 | 1.1 | 0.06 | 0.08 | 4.5 | 97 | 5 | 9.5 | 0.80 | 0.07 | 0.94 ± 0.08 | -29.65 | 0.67 |
| T8руг | 105–115 | 3.9 | 4.7 | 102 ± 10 | 5.5 ± 1.1 | 22 | 2.1 | 0.8 | 0.20 | 0.07 | 3.2 | 36 | 9 | 75.4 | 0.70 | 0.04 | 0.94 ± 0.08 | -29.22 | -0.62 |
| G | 115–130 | 3.8 | 4.9 | 11.5 ± 2.7 | 0.71 ± 0.14 | 19 | 1.5 | 1.0 | 0.18 | 0.04 | 2.6 | 13 | 20 | 95.4 | 0.21 | 0.01 | | Не отр. | |

Таблица 2. Относительное содержание амфифильных фракций в составе ПОВ (%), содержание щелочерастворимого органического вещества, отношение коэффициентов экстинкции

| Горизонт | Глубина, см | $\omega(C) 0.1 M NaOH, \%$ | $C_{щел}, \%$ от $C_{общ}$ | E_{465}/E_{650} | Номер хроматографической фракции | | | | | Dh* |
|----------|-------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------|----------------------------------|------|------|------|---------|------|
| | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| Т01 | 0–10 | 5.51 ± 0.04 | 11.4 | 8.1 | 45.6 | 8.6 | 16.1 | 28.0 | 1.7 | 1.18 |
| Т2руг | 10–15 | 8.69 ± 0.05 | 17.9 | 4.3 | 17.6 | 8.1 | 34.0 | 38.7 | 1.5 | 0.35 |
| Т3 | 15–30 | 14.2 ± 0.3 | 29.3 | 5.5 | 12.2 | 11.8 | 51.3 | 23.7 | 1.1 | 0.32 |
| Т4 | 30–50 | 13.85 ± 0.07 | 28.6 | 5.5 | 12.6 | 9.2 | 44.4 | 32.5 | 1.3 | 0.28 |
| Т5 | 50–70 | 16.7 ± 0.05 | 34.4 | 5.2 | 9.8 | 6.5 | 44.4 | 36.3 | 3.0 | 0.20 |
| Т6 | 70–90 | 18.43 ± 0.23 | 35.8 | 4.9 | 8.6 | 8.3 | 45.9 | 36.0 | 1.3 | 0.20 |
| Т7руг | 90–105 | 4.01 ± 0.06 | 38.0 | 6.3 | 12.1 | 5.9 | 40.8 | 40.3 | 0.90 | 0.22 |
| Т8руг | 105–115 | 0.235 ± 0.001 | 8.3 | 5.9 | 29.7 | 8.0 | 33.6 | 28.7 | Не обн. | 0.61 |

* Степень гидрофильности – отношение суммы гидрофильных (первой и второй) фракций к сумме гидрофобных (третьей–пятой) фракций; не обн. – не обнаружено.

Содержание $C_{ВОВ}$ варьирует вниз по профилю от 3.51 в верхнем органогенном горизонте до 0.21 г/кг в минеральном.

Результаты хроматографии гидрофобного взаимодействия позволяют разделить смесь щелочерастворимых веществ на пять фракций, различающихся амфифильными свойствами. Гидрофильные фракции представлены фрагментами алифатической природы. Первая фракция значимо коррелирует с алифатическими соединениями группы О-алкил замещенными алифатическими ($R = 0.76$, $p < 0.05$) и ди-О,N-алифатическими фрагментами дважды замещенными гетероатомами ($R = 0.82$, $p < 0.05$). Вероятно, именно продукты экстракции целлюлозы и гемицеллюлозы доминируют в составе данной фракции. Сумма гидрофильных фракций (первая и вторая фракции) составляла 17–54%. Содержание первой гидрофильной фракции варьировало в профиле почвы 8.6–45.6%, второй фракции – 5.9–11.8%. Максимальное содержание выявлено для горизонта Т01, представленного очесом свежих мхов. Распределение щелочерастворимых гидрофильных соединений в целом повторяет распределение ВОВ в профиле почвы. Коэффициент корреляции между первой фракцией с $C_{ВОВ}$ составляет $R = 0.72$ ($p < 0.05$), с $N_{ВОВ}$ – $R = 0.73$ ($p < 0.05$). С глубиной наблюдается уменьшение доли гидрофильных соединений. Хроматографическое фракционирование позволило выявить высокое содержание фракций щелочерастворимого органического вещества, связанного с лигнино- и целлюлозоподобными соединениями [13], относящимися к гидрофобным фракциям (фракции 3 и 4) в профиле исследуемого торфяного разреза (табл. 2). Третья фракция варьировала в профиле от 16.1 до 51.3%, четвертая – от 28.0 до 40.3%. Содержание фракции 5 незначительно 0.9–3.0%. Необходимо отметить, что для изучения влияния пожаров прошлых эпох содержание углерода водо-

растворимых соединений и отдельных амфифильных фракций играет меньшую индикационную роль по сравнению с современными пожарами в лесных экосистемах на минеральных почвах [6].

Гидрофильные органические соединения в основном относятся к миграционно-способным компонентам ОВ, которые хорошо растворяются и легко перемещаются в профиле почв. В условиях застойного увлажнения болотных экосистем накопление гидрофильных фракций происходит лишь в верхних горизонтах торфяных почв. Срединные и нижние торфяные горизонты богаты гидрофобными фракциями (46–83%), представленными биополимерами из растительных остатков различной степени разложения. Видимо, увеличение содержания гидрофобных фракций, представленных высокомолекулярными структурными компонентами, в том числе ароматической природы может косвенно указывать на пирогенное воздействие. Отношение E_{465}/E_{650} минимально в горизонте Труг, максимально в горизонте свежего мохового очеса на глубине 0–10 см. В остальных торфяных горизонтах значения изменяются от 4.9 до 6.3. Однако значимого влияния пирогенеза на состав щелочерастворимого органического вещества и содержание амфифильных фракций не выявлено.

Необходимо отметить, что в исследуемой почве сосредоточены достаточно высокие запасы общего углерода (184 кг С/м²) и азота (4.6 кг N/м²). Эти значения существенно больше данных оценок для почв региона, основанных на данных опубликованных для необлесенных болот с расчетными, а не определяемыми в полевых условиях значениями плотности [17]. Вероятно, высокие значения связаны с периодически повторяющимися пожарами, приводящими не только к поступлению частично обуглившимся частиц с высоким содержанием углерода, но и возрастанию

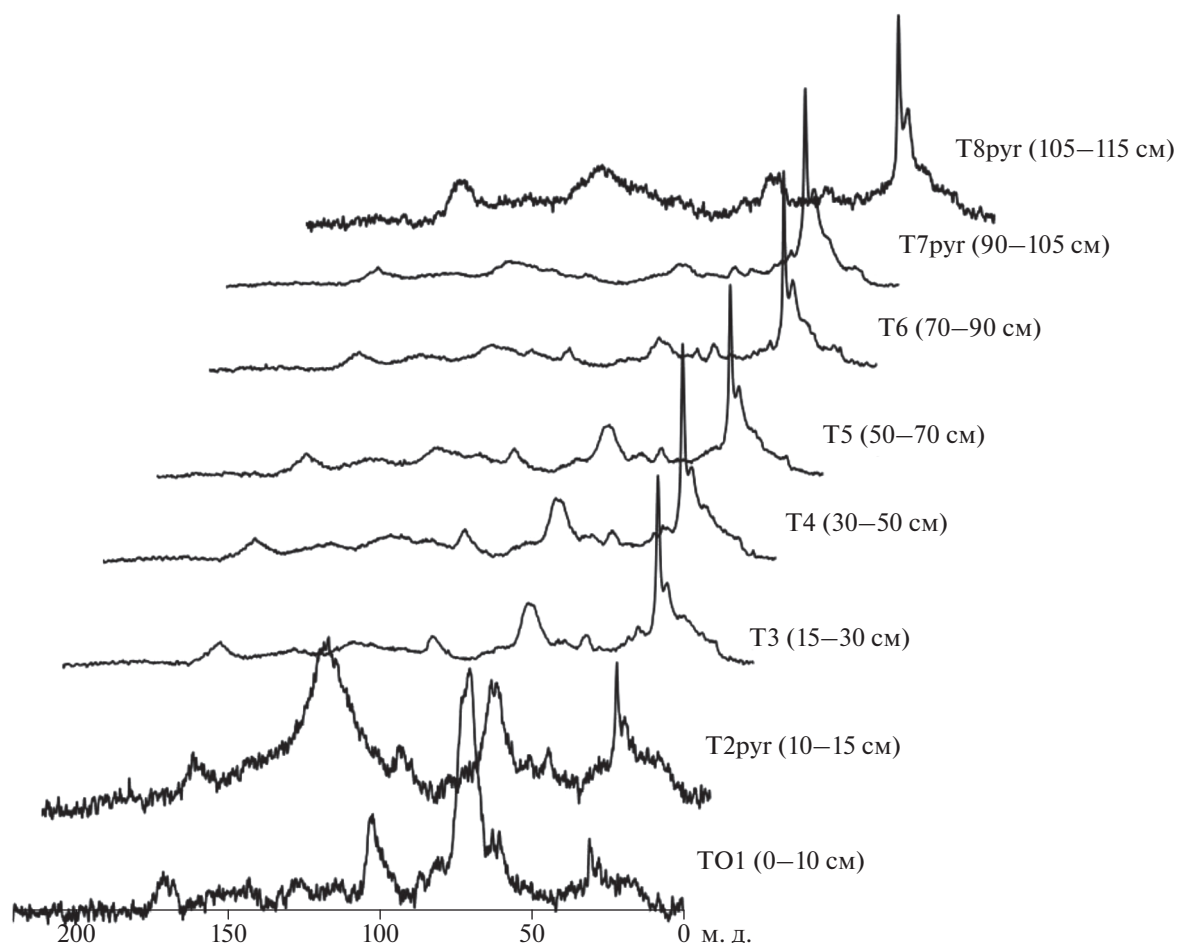


Рис. 3. Спектры ядерного магнитного резонанса исследуемых горизонтов почв.

плотности сложения торфов. Увеличение плотности торфов пирогенных горизонтов описано ранее для почв Средней Сибири [7]. В данной почве возрастание плотности связано с поступлением золы ($R = 0.98$, $p < 0.05$).

Спектры ядерного магнитного резонанса органического вещества горизонтов разреза представлены на рис. 3. Результаты интегрирования приведены в табл. 3. Содержание фрагментов в составе почвенного органического вещества зависит в первую очередь от состава растений, которые аккумулируются в торфяной залежи. Так, верхние горизонты торфяника, представленные преимущественно мхами и слаборазложившимися остатками, характеризуются преобладанием полисахаридов при низкой доле ароматических составляющих. Состав органического вещества на глубинах 15–105 см остается достаточно стабильным с долей алифатических фрагментов от 39 до 44%. Содержание целлюлозоподобных веществ составляет 12 до 21%. Доля метоксильных фрагментов не высока и составляет около 6–7%. Доля гемицеллюло-

зы ($C_{O-Alk-O}$) не превышает 7%. Содержание ароматических компонентов – показатель, который часто связывают с влиянием пирогенеза, существенно увеличивается в горизонтах T2pyr (10–15 см) и T8pyr (105–115 см), где содержится значительное количество углей. В данных горизонтах доля арильных фрагментов, представленных соединениями в интервалах 110–145 и 145–165 м. д., увеличивается до 32.3–44.4%.

Анализ содержания стабильных изотопов в составе органического вещества позволил выявить некоторое утяжеление (увеличение доли изотопов ^{13}C и ^{15}N) состава органического вещества пирогенного горизонта на глубине 10–15 см по сравнению с верхними и нижележащими торфяными горизонтами. Выявлены значимые корреляции с содержанием бензолполикарбоновых кислот $C_{4-6}BK$ ($R = 0.87$, $p < 0.05$).

Содержание ПАУ часто используют для диагностики и оценки влияния пожаров на состав ПОВ [6, 61, 62]. Концентрация ПАУ существенно различается в горизонтах исследуемой почвы

Таблица 3. Относительное содержание (%) молекулярных фрагментов в составе ПОВ по результатам ¹³CPMAS ЯМР спектроскопии

| Горизонт | Глубина, см | Alkyl C | | O-Alkyl C | | Aryl C | | Carboxyl C/Amide/Easter | | Alkyl/O,N-alkyl | AR/AL | Caryl, %* |
|----------|-------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|------------------|-----------------|-------|-----------|
| | | C _{Alk-H} | C _{CH₃-O} | C _{Alk-O} | C _{O-Alk-O} | C _{Ar-H(C)} | C _{Ar-O,N} | C _{COOH(R)} | C _{C=O} | | | |
| | | 0–45 | 45–60 | 60–95 | 95–110 | 110–145 | 145–165 | 165–185 | 185–220 | | | |
| T01 | 0–10 | 16.0 | 7.0 | 45.4 | 11.6 | 11.3 | 4.6 | 3.9 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 7.7 |
| T2руг | 10–15 | 19.1 | 5.9 | 18.0 | 6.8 | 36.4 | 8.0 | 5.0 | 0.9 | 0.6 | 0.9 | 25.2 |
| T3 | 15–30 | 39.2 | 7.4 | 21.4 | 6.3 | 14.5 | 5.3 | 4.7 | 1.1 | 1.1 | 0.3 | 10.7 |
| T4 | 30–50 | 38.3 | 7.2 | 20.4 | 6.3 | 15.9 | 5.7 | 4.7 | 1.4 | 1.1 | 0.3 | 10.6 |
| T5 | 50–70 | 36.3 | 7.2 | 18.7 | 6.4 | 17.9 | 6.8 | 5.2 | 1.5 | 1.1 | 0.4 | 13.4 |
| T6 | 70–90 | 42.5 | 7.1 | 14.7 | 5.6 | 18.5 | 6.6 | 4.6 | 0.4 | 1.5 | 0.4 | 13.9 |
| T7руг | 90–105 | 44.2 | 6.4 | 12.0 | 4.2 | 18.7 | 6.8 | 5.6 | 2.2 | 2.0 | 0.4 | 13.5 |
| T8руг | 105–115 | 34.0 | 6.9 | 13.9 | 6.0 | 24.4 | 7.9 | 7.0 | – | 1.3 | 0.5 | 3.3 |

* Рассчитано с учетом содержания углерода в отдельном горизонте, здесь и далее прочерк – ниже предела определения.

(табл. 4). В горизонтах с выраженными пирогенными признаками выявлено значительное увеличение как суммарного содержания ПАУ, так и индивидуальных соединений. Можно предположить, что пирогенное происхождение характерно для нафталина, фенантрена, флуорентена и хризена. При исследовании постпирогенных автоморфных бореальных почв увеличение содержания ПАУ преимущественно было связано с данными соединениями [6, 36]. В нижних горизонтах на глубине 90–105 см выявлено значительное возрастание доли тяжелых пятиядерных ПАУ. Высокие концентрации выявлены для бенз[к]флуорантен и дибенз[а, h]антрацен, что, вероятно, определяется биогенным фактором [40]. Суммарные запасы ПАУ в рассматриваемой почве составляют 4.7 г/м².

Канцерогенная опасность ПАУ в исследуемых почвах наиболее выражена в пирогенных горизонтах T2руг, T7руг, T8руг (табл. 4). Для выявления антропогенной эмиссии использовали отношение количеств “техногенных” ПАУ к “природным” (ПИР + БаПИР)/(ФЕН + ХРИ), где ПИР, БаПИР, ФЕН, ХРИ – модули поступления пирена, бенз[а]пирена, фенантрена, хризена соответственно. Значение данного отношения >1 свидетельствует о наличии полиаренов, поступивших из “пирогенных” источников. Согласно данным, пирогенная составляющая наиболее выделяется в горизонте T7руг (6.9), то есть преобладают полиарены, образовавшиеся в результате сгорания органических веществ.

Для ПАУ с относительной молекулярной массой 178 отношение антрацена к сумме антрацена и фенантрена (АНТ/(АНТ+ФЕН) или АНТ/178) <0.10 является индикатором “нефтяного” или природного происхождения этих соединений, в то время как отношение АНТ/178 > 0.10 указывает

на образование ПАУ в результате пирогенеза [63]. Во всех исследованных горизонтах это соотношение <0.10, что указывает на преимущественно природный характер образования ПАУ. Вычисление индикаторных соотношений ПАУ, которые показывают степень пирогенности или “природности” исследуемой ассоциации, в почвах не совсем корректно, поскольку численные значения границ природные/техногенные, могут быть совершенно отличными от тех, что представлены в литературе для других географических регионов.

Одним из наиболее широко используемых способов определения РуС является метод БПКК. Именно на основании данного метода произведены современные мировые оценки содержания РуС [48]. Содержание бензолполикарбонновых кислот (табл. 5) позволяет количественно оценить долю углерода пирогенного происхождения в составе почвенного органического вещества. В исследуемой почве суммарное содержание БПКК изменяется от 0.7 до 18.4% от массы, или в пересчете на углерод, содержащийся в молекулах кислот, – от 0.3 до 8.2%, что составляет 0.6 до 14.4% от общего содержания углерода в горизонтах почвы. Наибольшее содержание РуС выявлено в пирогенном горизонте на глубине 10–15 см, что вероятно, связано с пожаром 140-летней давности. Влияние пожаров, приведших к формированию данного торфяника, и относящихся к периоду около 9 тыс. лет до настоящей времени способствовали аккумуляции РуС в нижних горизонтах в количествах 2.4–6.9% от общего углерода. Пересчитав запасы РуС с учетом плотности сложения отдельных горизонтов, мы оценили содержание РуС в данной почве в 4.78 кг/м² (если рассчитывать по всем восьми БПКК) или 4.36 кг/м², если рассчитывать по 4–6 замещенным кислотам. Необходимо

Таблица 4. Содержание ПАУ, нг/г

| Гори-зонт | Глубина, см | 2-ядерные | | | 3-ядерные | | 4-ядерные | | | | 5-ядерные | | | | 6-ядерные | | Σ ПАУ | I | II | III | | |
|-----------|-------------|-----------|-----|--------|-----------|-----------|-----------|-----|-----------|---------|-----------|------|-------|-----------|-----------|----------|--------------|--------|-------|------|------|------|
| | | НАФТ | АЦЕ | ФЛУ | ФЕН | АНТ | ФЛА | ПИР | БААНТ | ХРИ | БФЛА | БФЛА | БАПИР | ДБААНТ | БghiПЕР | ИПир | | | | | | |
| T01 | 0–10 | 90 ± 40 | – | – | 180 ± 40 | 2.9 ± 1.5 | – | – | – | – | – | – | – | 1.8 ± 0.9 | 1.3 ± 0.7 | 7 ± 3 | 8 ± 4 | 16 ± 7 | 335 | 0.01 | 0.02 | 10 |
| T2руг | 10–15 | 650 ± 230 | – | 20 ± 8 | 260 ± 60 | 5.0 ± 2.5 | 26 ± 12 | – | 46 ± 24 | – | – | – | – | 15 ± 7 | 8 ± 4 | 60 ± 30 | – | – | 1102 | 0.03 | 0.02 | 71 |
| T3 | 15–30 | 130 ± 70 | – | 10 ± 4 | 85 ± 19 | 1.9 ± 1.0 | – | – | 6 ± 3 | – | – | – | – | 2.4 ± 1.2 | 5.4 ± 2.7 | 11 ± 5 | – | – | 265 | 0.06 | 0.02 | 17 |
| T4 | 30–50 | 209 ± 104 | – | 18 ± 7 | 111 ± 24 | 7 ± 4 | – | – | 10 ± 5 | – | – | – | – | – | – | 28 ± 13 | – | – | 400 | 0.00 | 0.06 | 29 |
| T5 | 50–70 | 160 ± 80 | – | 16 ± 6 | 97 ± 21 | 4.9 ± 2.5 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 295 | 0.00 | 0.05 | 0 |
| T6 | 70–90 | 110 ± 60 | – | 11 ± 4 | 70 ± 40 | 4.4 ± 2.2 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 10 ± 4 | – | 227 | 0.00 | 0.06 | 0 |
| T7руг | 90–105 | 100 ± 50 | – | – | 70 ± 40 | 2.2 ± 1.1 | – | – | 55 ± 28 | 67 ± 28 | – | – | – | 19 ± 9 | 860 ± 210 | 260 ± 80 | 42000 ± 9000 | – | 43642 | 6.88 | 0.03 | 1549 |
| T8руг | 105–115 | 44 ± 22 | – | – | 26 ± 13 | 1.3 ± 0.7 | – | – | 4.0 ± 2.1 | – | – | – | – | 2 ± 1.9 | 2 ± 1.5 | 15 ± 7 | 8200 ± 1800 | – | 8356 | 0.10 | 0.05 | 100 |
| G | 115–130 | 28 ± 14 | – | 11 ± 4 | 80 ± 40 | 3.9 ± 2.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 138 | 0.00 | 0.05 | 0 |

* Прочерк – ниже предела определения (для АЦЕ < 6, ФЛУ < 6, ФЛА < 20, ПИР < 20, БААНТ < 6, ХРИ < 3, БФЛА < 6, БКФЛА < 1, БАПИР < 1, ДБААНТ < 6, БghiПЕР < 6, ИПИР < 6). НАФТ – нафталин, АЦЕ – аценафтен, ФЛУ – флуорен, ФЕН – фенантрен, АНТ – антрацен, ФЛА – флуорантен, ПИР – пирен, БААНТ – бенза[а]антрацен, ХРИ – хризен, БФЛА – бенз[б]флуорантен, БКФЛА – бенз[к]флуорантен, БАПИР – бенз[а]пирен, ДБААНТ – дибенз[а, h]антрацен, БghiПЕР – бенз[ghi]перилен, ИПИР – индено[1,2,3-сд]пирен. Отношения ПАУ: I – (ПИР + БАПИР)/(ФЕН + ХРИ); II – АНТ/(АНТ + ФЕН); III – КПАУ, нг/г.

Таблица 5. Содержание бензолполикарбоновых кислот (БПКК) в исследуемой почве

| Горизонт | Глубина, см | Бк3* | | | Бк4 | | | Бк5 | Бк6 | Сумма, % | C ₁₋₆ Бк | C ₄₋₆ Бк | C ₄ Бк/C ₆ Бк | C ₃ Бк/C ₆ Бк | С _{БПКК} /С _{общ} , % | РyC запасы | |
|----------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| | | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | | | | | C ₁ -C ₆ | C ₄ -C ₆ |
| | | % | | | | | | | | | | | | | | кг/м ² | |
| Т01 | 0–10 | 0.01 | 0.06 | 0.00 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.23 | 0.21 | 0.70 | 0.32 | 0.28 | 1.00 | 1.17 | 0.65 | 0.026 | 0.022 |
| Т2руг | 10–15 | 0.45 | 0.67 | 0.00 | 0.96 | 1.82 | 1.41 | 6.58 | 6.46 | 18.36 | 8.19 | 7.61 | 0.73 | 1.07 | 14.42 | 0.78 | 0.72 |
| Т3 | 15–30 | 0.01 | 0.10 | 0.00 | 0.09 | 0.10 | 0.11 | 0.67 | 0.57 | 1.65 | 0.74 | 0.68 | 0.60 | 1.22 | 1.36 | 0.21 | 0.19 |
| Т4 | 30–50 | 0.02 | 0.17 | 0.01 | 0.18 | 0.20 | 0.20 | 1.40 | 1.19 | 3.37 | 1.50 | 1.40 | 0.56 | 1.24 | 3.05 | 0.63 | 0.59 |
| Т5 | 50–70 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.11 | 0.16 | 0.13 | 0.53 | 0.63 | 1.67 | 0.74 | 0.69 | 0.70 | 0.89 | 1.37 | 0.34 | 0.32 |
| Т6 | 70–90 | 0.01 | 0.06 | 0.00 | 0.09 | 0.14 | 0.10 | 0.46 | 0.57 | 1.44 | 0.64 | 0.60 | 0.65 | 0.85 | 1.16 | 0.33 | 0.31 |
| Т7руг | 90–105 | 0.05 | 0.15 | 0.00 | 0.27 | 0.41 | 0.38 | 0.82 | 0.71 | 2.79 | 1.27 | 1.16 | 1.67 | 1.21 | 2.39 | 1.79 | 1.64 |
| Т8руг | 105–115 | 0.08 | 0.12 | 0.00 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.71 | 0.57 | 1.58 | 0.71 | 0.61 | 0.22 | 1.32 | 6.92 | 0.67 | 0.57 |
| Сумма | | | | | | | | | | | | | | | | 4.78 | 4.36 |

Примечание. С_{БПКК} – содержание углерода бензолполикарбоновых кислот в горизонте, с учетом содержания углерода в отдельных молекулах. Запасы рассчитаны с учетом плотности и мощности горизонтов. * Цифрой указано число карбоксильных групп в составе БПКК. Даны тривиальные названия (химическое название): I – гемимеллитовая (бензол-1,2,3-трикарбоновая кислота); II – тримеллитовая (бензол-1,2,4-трикарбоновая кислота); III – тримезиновая (1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота); IV – пиромеллитовая (1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота); V – меллофаниковая (1,2,3,5-бензолтетракарбоновая кислота); VI – пренитовая (1,2,3,4-бензолтетракарбоновая кислота); VII – 1,2,3,4,5-бензолпентакарбоновая кислота; VIII – меллитовая (бензол-1,2,3,4,5,6-гексакарбоновая кислота) кислоты.

Таблица 6. Коэффициенты корреляции Пирсона некоторых исследуемых параметров

| Параметр | CAr-H(C) | AR | Saryl, % | НАФТ | ФЕН | ФЛА | ХРИ |
|-----------------------|----------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
| Гемимеллитовая | 0.93* | 0.90* | 0.76* | 0.93* | 0.73* | 0.81* | 0.61 |
| Тримеллитовая | 0.88* | 0.85* | 0.80* | 0.96* | 0.75* | 0.83* | 0.65 |
| Тримезиновая | -0.22 | -0.21 | -0.03 | -0.01 | -0.07 | 0.04 | -0.29 |
| Пиромеллитовая | 0.84* | 0.81* | 0.88* | 0.96* | 0.78* | 0.83* | 0.73* |
| Меллофаниковая | 0.86* | 0.83* | 0.88* | 0.96* | 0.78* | 0.83* | 0.70 |
| Пренитовая | 0.85* | 0.81* | 0.88* | 0.96* | 0.78* | 0.82* | 0.73* |
| Бензолпентакарбоновая | 0.88* | 0.84* | 0.82* | 0.98* | 0.77* | 0.86* | 0.60 |
| Меллитовая | 0.88* | 0.85* | 0.84* | 0.98* | 0.78* | 0.87* | 0.59 |
| Сумма, % | 0.88* | 0.84* | 0.84* | 0.98* | 0.78* | 0.86* | 0.63 |
| С _{БПКК} | 0.88* | 0.84* | 0.84* | 0.98* | 0.78* | 0.86* | 0.63 |

* Значимые величины, $p < 0.05$, $n = 8$.

отметить, что в целом публикации по содержанию БПКК на территории России редки и в основном приурочены к автоморфным почвам Сибири. Данные по содержанию РyC в торфах единичны. Нами были получены несколько большие значения по запасам и содержанию РyC по сравнению с торфяными почвами лесотундры на территории Красноярского края [44]. Это может быть связано с более южным расположением нашего участка, и как следствие, большей подверженностью пожарам как в настоящее время, так и в отдельные периоды голоцена. Результаты по концентрациям РyC для исследуемой почвы существенно больше таковых для подзолов [33].

Полученные данные позволяют сделать вывод, что большинство используемых подходов позволяет диагностировать пирогенные признаки в составе ПОВ. При этом многие показатели имеют хорошую корреляцию между собой. Наиболее значимые коэффициенты корреляций представлены в табл. 6. Суммарное содержание БПКК кислот имеет значимые коэффициенты корреляций с концентрацией нафталина ($R = 0.98$, $p < 0.05$), фенантрена ($R = 0.78$, $p < 0.05$), флуорантена ($R = 0.86$, $p < 0.05$), ароматических фрагментов (C_{Ar-H(C)}), определяемых методом ЯМР спектроскопии ($R = 0.88$, $p < 0.05$). При этом суммарное содержание ПАУ коррелирует лишь с об-

щим содержанием углерода в образце. Значимые корреляции с высоким коэффициентом выявлены для индивидуальных БПКК и ряда ПАУ. Для всех индивидуальных БПКК, за исключением тримезиновой кислоты, коэффициенты корреляции с нафталином составляют (от 0.96 до 0.98, $p < 0.05$), с фенантеном (от 0.75 до 0.78, $p < 0.05$), флуорантеном (0.82–0.86, $p < 0.05$), хризеном (0.73–0.74, $p < 0.05$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение данных, полученных с помощью ЯМР спектроскопии, и содержания ПАУ показало, что эти методы позволяют диагностировать поступление пирогенно модифицированных органических соединений. В составе молекулярных фрагментов ПОВ с пирогенными признаками существенно увеличивается доля углерода, связанного с бензольными ядрами. В составе ПАУ горизонтов увеличивается концентрация нафталина, флуорантена, фенантрена и хризена, которые, вероятно, имеют пирогенную природу. Но при этом увеличение содержания молекулярных ароматических фрагментов и ряда индивидуальных ПАУ можно использовать в качестве маркеров пирогенеза. Данные параметры могут свидетельствовать лишь об общем тренде возрастания ароматичности почвенного органического вещества. Общие запасы ПАУ крайне малы, их концентрации лишь частично характеризуют общие содержания и запасы РуС в почвах.

Более реалистичную картину по концентрациям и запасам РуС в почвах позволяет выявить метод определения БПКК. Благодаря жесткому кислотному гидролизу из почвы извлекается большее количество ароматического углерода, которое более полно отражает его концентрации. Для количественных оценок по определению углерода пирогенного происхождения он более применим.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работы выполнены в рамках проекта РФФИ № 19-29-05111мк и гранта академических обменов DAAD проект № 91760908.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атлас Республики Коми по климату и гидрологии / Под ред. А.И. Таскаева. М.: Наука, 1997. 116 с.
2. Варсанюфьева В.А. Геоморфология. Производительные силы Коми АССР. Т. 1. Геологическое строение и полезные ископаемые. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 257–270
3. Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р., Ситдииков Р.Н., Гарипов Т.Т. Пирогенная деградация осушенных торфяных почв // Почвоведение. 2005. № 6. С. 724–730.
4. Голубева Ю.В. Климат и растительность голоцена на территории Республики Коми // Литосфера. 2008. № 2. С. 124–128.
5. Дегтева С.В., Гончарова Н.Н. Проблемы охраны болот Республики Коми // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2012. № 10. С. 29–35.
6. Дымов А.А. Сукцессии почв в бореальных лесах Республики Коми. М.: ГЕОС, 2020. 336 с. <https://doi.org/10.34756/GEOS.2020.10.37828>
7. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П. Пирогенная трансформация органического вещества почв лесных болот // Почвоведение. 2006. № 12. С. 1441–1450.
8. Зайдельман Ф.Р. Минеральные и торфяные почвы Полесских ландшафтов. М.: Красанд, 2013. 440 с.
9. Инишева Л.И. Торфяные почвы: их генезис и классификация // Почвоведение. 2006. № 7. С. 781–786.
10. Красильников П.В. Устойчивые соединения углерода в почвах: происхождение и функции // Почвоведение. 2015. № 9. С. 1131–1144. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15090075>
11. Краснощекоев Ю.Н. Почвы горных лесов Прибайкалья и их трансформация под влиянием пожаров // Почвоведение. 2018. № 4. С. 387–401. <https://doi.org/10.7868/S0032180X18040019>
12. Куприянов Д.А., Новенко Е.Ю. Реконструкция динамики лесных пожаров Центральной Мещеры в голоцене (по данным палеоантракологического анализа) // Сибирский экологический журн. 2019. № 3. С. 253–263. <https://doi.org/10.15372/SEJ20190302>
13. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.
14. Новенко Е.Ю., Мазей Н.Г., Куприянов Д.А., Волкова Е.М., Цыганов А.Н. Динамика растительности и экологических условий в центре Восточно-Европейской равнины в Голоцене // Экология. 2018. № 3. С. 184–193. <https://doi.org/10.7868/S0367059718030034>
15. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Опекунова М.Г. Техногенная трансформация состава донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2017. № 4. С. 48–61.
16. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. Изд-во: Высшая школа, 2005. 561 с.
17. Пастухов А.В., Каверин Д.А. Запасы почвенного углерода в тундровых и таежных экосистемах Северо-восточной Европы // Почвоведение. 2013. № 9. С. 1084–1094. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13070083>
18. Пастухов А.В., Каверин Д.А. Экологическое состояние мерзлотных бугристых торфяников на северо-востоке Европейской России // Экология. 2016. № 2. С. 94–102. <https://doi.org/10.7868/S0367059716010108>
19. Подзолистые почвы центральной и восточной частей европейской территории СССР. Л.: Наука, 1981. С. 118–152.
20. Полевой определитель почв России. М., 2008. 182 с.

21. *Сартаков М.П.* Спектроскопия ЯМР ¹³ гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 135–139.
22. Торфяные ресурсы Республики Коми. Сыктывкар, 2000. 613 с.
23. *Фуряев В.В.* Роль пожаров в процессе лесообразования. Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1996. 253 с.
24. *Цыбарт А.С., Геннадиев А.Н.* Влияние пожаров на свойства лесных почв Приамурья (Норский заповедник) // Почвоведение. 2008. № 7. С. 783–792.
25. *Чичагова О.А.* Радиоуглеродное датирование гумуса почв. М.: Наука, 1985. 158 с.
26. *Abakumov E., Pechkin A., Chebykina (Maksimova) E., Shamilishvili G.* Effect of the Wildfires on Sandy Podzol Soils of Nadym Region, Yamalo-Nenets Autonomous District, Russia // Appl. Environ. Soil Sci. 2020. Art. 8846005. <https://doi.org/10.1155/2020/8846005>
27. *Baldock J.A., Preston C.M.* Chemistry of carbon decomposition processes in forests as revealed by solid-state carbon-¹³ nuclear magnetic resonance // Carbon Forms and Functions in Forest Soils. Madison, Wisconsin, 1995. P. 89–117.
28. *Bento-Goncalves A., Vieira A., Ubeda X., Martin D.* Fire and soils: Key concepts and recent advances // Geoderma. 2012. V. 191. P. 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.01.004>
29. *Birk J.J., Dippold M., Wiesenberger G.L.B., Glaser B.* Combined quantification of faecal sterols, stanols, stanones and bile acids in soils and terrestrial sediments by gas chromatography–mass spectrometry // J. Chromatography A. 2012. V. 1242. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.027>
30. *Bobrovsky M.V., Kupriaynov D.A., Khanina L.G.* Anthracological and morphological analysis of soils for the reconstruction of the forest ecosystem history (Meshchera Lowlands, Russia) // Quat. Int. 2019. P. 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.06.033>
31. *Brodowski S., Rodionov A., Haumaier L., Glaser B., Amelung W.* Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids // Org. Geochem. 2005. V. 36. P. 1299–1310. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.03.011>
32. *Certini G.* Fire as a soil-forming factor // Ambio. 2014. V. 43. P. 191–195. <https://doi.org/10.1007/s13280–013-0418-2>
33. *Czimczik C.I., Schmidt M.W.I., Schulze E.D.* Effects of increasing fire frequency on black carbon and organic matter in Podzols of Siberian Scots pine forests // Eur. J. Soil Sci. 2005. V. 56. P. 417–428. <https://doi.org/10.1111/j.1365–2389.2004.00665.x>
34. *Doerr S.H., Santin C.* Global trends in wildfire and its impacts: perceptions versus realities in a changing world // Philosophical Transactions of the Royal Society B. Biological Sciences. 2016. V. 371. P. 1–10. <https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0345>
35. *Dyakonov K.N., Novenko E.Y., Mironenko I.V., Kupriyanov D.A., Bobrovsky M.V.* The role of fires in the Holocene landscape dynamics of the southeastern part of Meshchera lowlands // Doklady Earth Sciences. 2017. V. 477. P. 1336–1342. <https://doi.org/10.1134/S1028334X17110125>
36. *Dymov A.A., Gabov D.N., Milanovskii E.Yu.* ¹³C-NMR, PAHs, WSOC and repellence of fire affected soils (Albic Podzols, Russia) // Environ. Earth Sci. 2017. V. 76. P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6600-2>
37. *Dymov A.A., Gabov D.N.* Pyrogenic alterations of Podzols at the North-East European part of Russia: morphology, carbon pools, PAH content // Geoderma. 2015. V. 241–242. P. 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.021>
38. *Egli M., Mastrodonato G., Seiler R., Raimondi S., Favilli F., Crimi V., Krebs R., Cherubini P., Certini G.* Charcoal and stable soil organic matter as indicators of fire frequency, climate and past vegetation in volcanic soils of Mt. Etna, Sicily // Catena. 2012. V. 88. P. 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.08.006>
39. *Forbes M.S., Raison R.J., Skjemstad J.O.* Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems // Sci. Total Environ. 2006. V. 370. P. 190–206. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.06.007>
40. *Gabov D.N., Yakovleva Ye.V., Vasilevich R.S.* Vertical distribution of PAHs during the evolution of permafrost peatlands of the European arctic zone // Appl. Geochem. 2020. V. 123. P. 104790. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104790>
41. *Glaser B.* Eigenschaften und Stabilität des Humuskörpers der ‘Indianerschwarzerde’ Amazoniens. Dissertation thesis, University of Bayreuth. Germany. Bayreuther Bodenkundliche Berichte, 1999. V. 68.
42. *Glaser B., Haumaier L., Guggenberger G., Zech W.* Black carbon in soils: The use of benzenecarboxylic acids as specific markers // Org. Geochem. 1998. V. 29. P. 811–819.
43. *Goncalves C.N., Dalmolin S.D., Dick D.P., Knicker H., Klamt E., Kögel-Knabner I.* The effect of 10% HF treatment on resolution of CPMAS ¹³C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols // Geoderma. 2003. V. 116. P. 373–392.
44. *Guggenberger G., Rodionov A., Shibistova O., Grabe M., Kasansky O.A., Fuchs H., Mikheyeva N., Zrazhevskaya G., Flessa H.* Storage and mobility of black carbon in permafrost soils of the forest tundra ecotone in Northern Siberia // Global Change Biol. 2008. V. 14. P. 1367–1381. <https://doi.org/10.1111/j.1365–2486.2008.01568.x>
45. *Hammes K., Schmidt M.W.I., Smernik R.J. et al.* Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere // Global Biogeochem. Cycles. 2007. V. 21. Art. GB3016. <https://doi.org/10.1029/2006GB002914>
46. *Higuera P.* CharAnalysis 0.9: diagnostic and analytical tools for sediment charcoal analysis. User’s Guide, Montana State University, Bozeman, MT. 2009.
47. IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
48. *Jones M.W., Coppola A.I., Santin C., Dittmar T., Jaffé R., Doerr S.H., Quine T.A.* Fires prime terrestrial organic carbon for riverine export to the global oceans // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 2791. <https://doi.org/10.1038/s41467-020–16576-z>
49. *Kuz'yakov Y., Bogomolova I., Glaser B.* Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transforma-

- tion as assessed by compound specific ^{14}C analysis // *Soil Biol. Biochem.* 2014. V. 70. P. 229–236.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.12.021>
50. *Leifeld J., Alewell C., Bader C., Krüger J.P., Mueller C.W., Sommer M., Steffens M., and Szidat S.* Pyrogenic Carbon Contributes Substantially to Carbon Storage in Intact and Degraded Northern Peatlands // *Land Degrad. Develop.* 2018. V. 29. P. 2082–2091.
<https://doi.org/10.1002/ldr.2812>
 51. *Lodygin E.D., Alekseev I.I., Vasilevich R.S., Abakumov E.V.* Complexation of lead and cadmium ions with humic acids from arctic peat soils // *Environ. Res.* 2020. V. 191.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110058>
 52. *Mooney S., Tinner W.* The analysis of charcoal in peat and organic sediments // *Mires and Peat.* 2011. V. 7. P. 1–18.
 53. *Pereira P., Cerdà A., Jordán A., Martínez-Zavala L., Mataix-Solera J., Arcenegui V., Misiune I., Keesstra S., Novara A.* Short-term vegetation recovery after a grassland fire in lithuania: The effects of fire severity, slope position and aspect // *Land Degradation Development.* 2016. V. 27. P. 1523–1534.
<https://doi.org/10.1002/ldr.2498>
 54. *Preston C.M., Schmidt M.W.I.* Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions // *Biogeosciences.* 2006. V. 3(4). P. 397–420.
 55. *Reisser M., Purves R.S., Schmidt M.W.I., Abiven S.* Pyrogenic carbon in soils: a literature-based inventory and a global estimation of its content in soil organic carbon and stocks // *Frontiers Earth Sci.* 2016. V. 4. P. 1–14.
<https://doi.org/10.3389/feart.2016.00080>
 56. *Sartakov M.P., Novikov A.A., Chukhareva N.V.* Study of humic acids in various types and kinds of peats at Khanty-mansi autonomous area – Ygra by ^{13}C spectroscopy // *Int. J. Pharmacy Technol.* 2016. V. 8. № 2. P. 14204–14213.
 57. *Santin C., Doerr S.H., Jones M.W., Merino A., Warneke C., Roberts J.M.* The relevance of pyrogenic carbon for carbon budgets from fires: Insights from the FIREX experiment // *Global Biogeochem. Cycles.* 2020. V. 34. P. e2020GB006647.
<https://doi.org/10.1029/2020GB006647>
 58. *Sirin A.A., Medvedeva M.A., Makarov D.A., Maslov A.A., Joosten H.* Multispectral satellite based monitoring of land cover change and associated fire reduction after large-scale peatland rewetting following the 2010 peat fires in Moscow Region (Russia) // *Ecological Engineering.* 2020. V. 158. 106044.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.106044>
 59. *Skjemstad J.O., Clarke P., Taylor J.A., Oades J.M., Newman R.H.* The removal of Magnetic Materials from surface soils. A solid state ^{13}C CP/MAS n. m. r. // *Aust. J. Soil Res.* 1994. V. 32. P. 1215–1229.
<https://doi.org/10.1071/SR9941215>
 60. *Van Reeuwijk L.P.* (Ed.) Procedures for soil analysis. Technical Paper, 9. ISRIC, Wageningen. 2002.
 61. *Vergnoux A., Malleret L., Asia L., Doumenq P., Theriault F.* Impact of forest fires on PAH level and distribution in soils // *Environ. Res.* 2011. V. 111. P. 193–198.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.01.008>
 62. *Wiedemeier D.B., Brodowski S., Wiesenberg G.L.B.* Pyrogenic molecular markers: Linking PAH with BPCA analysis // *Chemosphere.* 2015. V. 119. P. 432–437.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.046>
 63. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. P. 489–515.

Comparison of Methods for Determining Pyrogenically Modified Carbon Compounds

A. A. Dymov^{1,*}, V. V. Startsev¹, N. M. Gorbach¹, I. V. Pausova¹, D. N. Gabov¹, and O. Donnerhack²

¹*Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia*

²*Institute of Soil Science, Leibniz Universität Hannover, Herrenhäuser Str., 2, Hannover, 30419 Germany*

*e-mail: aadymov@gmail.com

On the example of Rheic Hemic Histosol (Lignic) located in the south of the middle taiga of the Komi Republic, a study of soil organic matter was carried out in order to search for biomarkers and features of organic matter associated with the influence of fires. It is shown that fires have a significant effect on soil organic matter. The activity of the influence of fires was determined by the content of macrocoals. The organic matter was investigated by solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy, and the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and benzeno polycarboxylic acids (BPCA) were determined. It is shown that all the considered methods make it possible to diagnose the influence of pyrogenesis on the composition of soil organic matter. In the composition of horizons with signs of pyrogenesis, the proportion of carbon represented by aromatic fragments increases, the concentration of PAHs significantly increases, while the increase occurs mainly due to naphthalene, phenanthrene, and chrysene. Based on the results of the assessment of the BPCAs content, for the first time for the Komi Republic, the PyC reserves were calculated, which are 4.4 kg/m^2 (calculated by the BPCAs with four or more carboxyl functional groups). The considered indicators correlate quite well with each other: the correlation coefficients between the content of Caryl and C_{BPCAs} are $R = 0.84$ ($p < 0.05$), with individual BPCAs $R = 0.81–0.90$ ($p < 0.05$).

Keywords: PyC, peat, Histosols, NMR, PAH, BPCAs