

# Низкомолекулярные ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ ПОЧВ СЕВЕРНОЙ И КРАЙНЕСЕВЕРНОЙ ТАЙГИ РЕСПУБЛИКИ КОМИ

**Методом хромато-масс-спектропии выявлен качественный состав водорастворимых низкомолекулярных органических кислот (НМОК) в органогенных горизонтах суглинистых почв северной и крайнесеверной тайги Республики Коми. Используются две методики – детектирование кислот без изменения их химического состава, а также в виде триметилсилированных производных (ТМС). Содержание НМОК, переведенных ТМС, определенное методом газожидкостной хроматографии, варьирует в пределах 0,9-15,8 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует 0,1-2,1 % в пересчете на углерод водорастворимых органических соединений почв.**

## Введение

Особенностью целинных биогеоценозов Европейского севера является образование значительных количеств разнообразных водорастворимых низкомолекулярных органических кислот (НМОК), которые обладают рядом экологических функций. Гидрохимические функции НМОК выражаются во влиянии на состав и свойства поверхностных вод и активном участии в транспорте различных продуктов выветривания и почвообразовании в географическом пространстве. Педогенные функции осуществляются в формировании генетического профиля почв подзолистого типа. В настоящее время изучение состава НМОК становится весьма актуальным в связи с необходимостью решения глобальных проблем загрязнения окружающей среды. Образование органоминеральных комплексных соединений и их миграция – основной, если не единственный, способ снижения концентрации тяжелых металлов, радионуклидов и других токсикантов в поверхностных горизонтах почв [1].

Цель работы – определение НМОК в водных вытяжках почв северной и крайнесеверной тайги Республики Коми.

## Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали органогенные горизонты почв: глееподзолистой (№ I), торфянисто-подзолисто-глееватой (№ II) и торфяно-подзолисто-глеевой (№ III). Первые две почвы относятся к подзоне северной, третья – крайнесеверной тайги (табл. 1).

При сходстве почвообразующих пород суглинистого состава почвы формируются в разных гидротермических условиях. Глееподзолистые почвы развиваются на хорошо дренированных участках в условиях промывного водного режима, испытывая кратковременное переувлажнение. Дополнительное увлажнение торфянисто-подзолисто-глееватых почв определяется мезорельефом через горизонтальное и боковое перераспределение влаги и веществ с поверхностным и внутрипочвенным стоком. В торфяно-подзолисто-глеевых почвах, развивающихся на плоских водоразделах и представляющих дальнейшую стадию гидроморфизма, переувлажнение связано с застоем атмосферных осадков вследствие затруднено оттока. По температурному режиму все изучаемые таежные почвы относятся к типу умеренно-холодных сезоннопромерзающих. Вместе с тем, первые две почвы заметно теплее третьей [2].

Различия гидротермических режимов вызывают изменения в составе биоты исследуемых участков – главного источника продуцируемых в почве НМОК. Преобладающим компонентом микробной биомассы всех исследуемых почв являются грибы. Они продуцируют НМОК, углекислый газ и, соответственно, угольную кислоту за счет нейтральных питательных веществ (в осо-

**Е.В. Шамрикова\***,  
кандидат биологических наук, заведующая лабораторией генезиса, географии и экологии почв отдела почвоведения, ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО Российской академии наук

**И.В. Груздев**,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник экоаналитической лаборатории, ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО Российской академии наук

\* Адрес для корреспонденции: shamrik@ib.komisc.ru

бенности углеводов). Биомасса грибов, а также их видовое разнообразие снижается от 35 видов в северной тайге до 25 в крайнесеверной. Увеличение увлажнения почв в пределах катены также определяет сужение видового разнообразия грибов. Во всех сообществах преобладают грибы рода *Penicillium*, постоянно присутствуют представители рода *Mortierella* и *Geomyces pannorum* [3]. Кислотные компоненты образуются в почве также в процессе функционирования высших растений за счет преимущественного поглощения катионов по сравнению с анионами [4]. Первые две почвы сформированы под еловым лесом, в напочвенном покрове глееподзолистой преобладают зеленые мхи, торфянисто-подзолисто-глеевой – политрихум. Растительностью торфяно-подзолисто-глеевой почвы является лесотундра (островами встречающаяся в крайнесеверной тайге [5]) – ерниковые заросли с редкими низкоствольными елями, березами и зелеными, политриховыми и сфагновыми мхами, а также осоковыми в напочвенном покрове. Появление кустарничковой тундры существенно изменяет качество и количество органического материала, включающегося в процессы минерализации и гумификации по сравнению с лесными сообществами [6]. Водные суспензии готовили при массовом отношении почвы к воде 1:25, встряхивали 15 мин на электромеханической мешалке, фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» (диаметр пор 2 мкм). Углерод органических соединений водных вытяжек из почв (Сорг) определяли фотометрическим методом по методике дихроматной окис-

**В.В. Пунегов,**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела Ботанический сад, ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО Российской академии наук

**Н.Б. Александрова,**  
студент, ФБГОУ ВПО Сыктывкарский государственный университет

ляемости проб различных вод с применением анализатора жидкости «Флюорат-02» (ПНДФ 14.1.2:4 190-03). Относительная погрешность метода  $\delta$  составляет 15 % ( $P = 0.95$ ) [7]. Значения рН вод измеряли потенциометрически (ГОСТ 26423-85), погрешность методики 0,1 ед. рН ( $P = 0.95$ ). Качественный анализ водных вытяжек выполняли методом хромато-масс-спектрометрии на спектрометре "TRACE DSQ" ("Thermo Electron") по двум методикам – детектируя кислоты без изменения их химического состава, а также в виде триметилсилированных производных [8]. Качественный анализ осуществляли только в отношении кислот, переведенных в ТМП, на хроматографе «Кристалл 2000М» с модулем для капиллярных колонок и пламенно-ионизационным детектором. Применяли капиллярную колонку с неподвижной фазой SE-54 длиной 25 м диаметром 0.2 мм. Газ-носитель – гелий с объемным расходом через колонку 0,56 см<sup>3</sup>/мин. Газо-жидкостную хроматографию (**ГЖХ**) выполняли в следующем режиме работы хроматографа: температура испарителя 280 °С, температура детектора 255 °С, температура термостата колонок начальная 130 °С, скорость подъема температуры в термостате колонок 3 °С/мин до 200 °С и 10 °С/мин далее до 280 °С. Регистрацию и обработку хроматографической информации выполняли, используя компьютерную программу «Хроматек-Аналитик» (СКБ «Хроматэк», г. Марий Эл). С помощью микрошприца МШ-1 отбирали и инжектировали в испаритель хроматографа 0,5 мкдм<sup>3</sup> анализируемого раствора. Анализ одной

**Таблица 1**

Объекты исследований

№ почвы	Название почвы	Индекс образца, глубина (см)	№ образца	рН <sub>вод</sub>	ρ, г/дм <sup>3</sup>		ω(C <sub>орг</sub> ) <sub>НМОК</sub> , %
					C <sub>орг</sub>	НМОК	
<i>Северная тайга</i>							
I	Глееподзолистая	A0 (0-5)	1	4,50	0,344	0,0135	1,6
II	Торфянисто-подзолисто-глееватая	O1 (0-10)	2	4,15	0,354	0,0064	0,6
		O2 (10-18)	3	3,94	0,429	0,0014	0,1
<i>Крайнесеверная тайга</i>							
III	Торфяно-подзолисто-глеевая	O1 (0-15)	4	3,98	0,298	0,0158	2,1
		O2 (15-23)	5	3,91	0,174	0,0043	0,9
		O3 (23-28)	6	3,95	0,137	0,0009	0,3

Примечание: ρ(C<sub>орг</sub>) – массовая концентрация углерода органических соединений водных вытяжек, рНМОК – массовая концентрация НМОК, ω(C<sub>орг</sub>)<sub>НМОК</sub> – массовая доля углерода НМОК от C<sub>орг</sub>

и той же аналитической пробы повторяли два раза. Обеими методиками определяли НМОК, находящихся в водных вытяжках как форме кислот, так и в форме солей. Относительная погрешность измерения содержания НМОК составляет  $+δ < 3\%$ . Химический анализ объектов проводили в аккредитованной лаборатории «Экоаналит», отдела почвоведения и Ботанический сад Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

## Результаты и их обсуждение

### Качественный анализ НМОК в водных вытяжках почв

Все водные вытяжки имеют кислую реакцию среды ( $pH_{\text{вод}} 3,91-4,32$ ) (табл. 1). Как было показано, две используемые методики качественного определения НМОК дают результаты, дополняющие друг друга, так как идентифицированные органические соединения практически не дублируются. Связано это с различной диэлектрической проницаемостью экстрагентов. Бутилацетат, используемый при детектировании НМОК в виде

эфиров, имеет  $\epsilon_1 \approx 6$ ; этиловый спирт, применяемый при определении кислот в виде их ТМП –  $\epsilon_2 \approx 25$ . Разница  $\epsilon$  определяет перечень НМОК и степень их перехода (эффективность экстракции) из водной фазы в органическую, которая затем анализируется методами хромато-масс-спектрологии и ГЖХ [8].

Среди объединенного массива НМОК, как и для почв средней тайги [9], выделены два класса – алифатические и ароматические. Каждый класс дополнительно разбит на две группы – незамещенные (одно- и двухосновные кислоты) и замещенные – в основном оксикислоты (одно-, двух- и трехосновные кислоты, содержащие в составе одну или несколько –ОН-групп). Состав водных вытяжек изучаемых почв выявил общие черты, вместе с тем разница условий формирования почв определяет некоторые различия в составе НМОК (табл. 2).

1. От почвы № I к почве № II и III последовательно снижается разнообразие кислот (24, 20 и 16, соответственно) Это может быть обусловлено снижением видового разнообразия и численности кислотообразующих

Таблица 2

Низкомолекулярные органические кислоты водных вытяжек органогенных горизонтов почв, идентифицированные методом хромато-масс-спектрологии по двум методикам: определение в виде триметилсилированных производных (выделено курсивом) и без изменения химического состава

Классы соединений		Почвы			
		Глееподзолистая	Торфянисто-подзолисто-глееватая	Торфяно-подзолисто-глеевая	
Карбоновые кислоты	Алифатические	Незамещенные	2-этилгексановая (2-этилкапроновая), <i>пентановая (валериановая)</i>	<i>этандиовая (щавелевая)</i>	
			октандекановая (стеариновая)		
		<i>бутандионовая (янтарная), 2,4-гексадионовая (сорбиновая), тетрадекановая (миристиновая), гександекановая (пальмитиновая)</i>			
	Замещенные	2-оксигексановая (2-оксикапроновая)		–	
		2-оксипропановая (молочная), 2-оксиэтановая (2-оксиуксусная, гликолевая), 1-оксипропан-1, 2, 3-трикарбоновая (изолимонная), 2,3,4,5,6-пентаоксигексановая (галактоновая), 1,2-диоксипропионовая (глицериновая), оксипутандиовая (яблочная), 3-оксипутановая (3-оксимасляная), глюконовая (сахарная)			
	Ароматические	Незамещенные	бензойная (бензолкарбоновая), фенилуксусная (–толуиловая)	–	–
			о-оксибензойная (салициловая), 4-окси-3,5-диметоксибензойная (3,5-диметилгалловая)	–	–
		Замещенные	бензол-1,2-дикарбоновая (о-фталевая), 4-окси-3-метоксибензойная (ванилиновая), 2,6-дихлорбензойная		–
3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)			–		

микроорганизмов в связи с повышением влажности, а в почве № III еще и более жесткими температурными условиями, а также изменением растительности. Указанные обстоятельства сближают факторы образования НМОК почвы № III с почвами тундры, отдаляя их от глееподзолистых. Именно по этой причине набор НМОК в третьей (торфяно-подзолисто-глеевой почве), сформированной в крайнесеверной тайге, совпадает с таковым для тундровой автоморфной суглинистой почвы. Исключение составляет лишь присутствующая здесь двухосновная незамещенная щавелевая кислота ( $pK_{a1} = 1,27$ ) [9], обнаруженная также и почве № II. Разнообразие кислот в почвах № II и III снижается с глубиной (т.е. с увеличением степени разложения органического субстрата).

2. Около половины от общего набора кислот – оксикислоты (14, 12 и 8, соответственно). Диапазон значений  $pK_a$  карбоксильных групп идентифицированных алифатических оксикислот (либо  $pK_{a1}$  для двух- и трехосновных оксикислот), в основном, 3,2-4,0.

3. Все почвы характеризуются близким разнообразием алифатических кислот (15-17). Большой перечень ароматических кислот отмечен в глееподзолистой почве (8), в более влажных почвах он существенно ниже (1-3). Карбоксильные группы незамещенных ароматических кислот характеризуются  $pK_a > 4,2$ . Кислотность –СООН-групп замещенных ароматических кислот существенно варьирует в зависимости от природы заместителя и его положения в кольце. Так, карбоксильная группа пара-замещенной оксибензойной кислоты имеет  $pK_a = 4,6$ , ее мета-изомер –  $pK_a = 4,1$ , орто-изомер (салициловая кислота, идентифицированная только в почве № I) –  $pK_a = 3,0$ . Ароматические оксикислоты (фенолкарбоновые кислоты) содержат в своем составе –

**Ключевые слова:**  
водорастворимые  
низкомолекулярные  
органические  
кислоты,  
физико-химические  
методы исследований

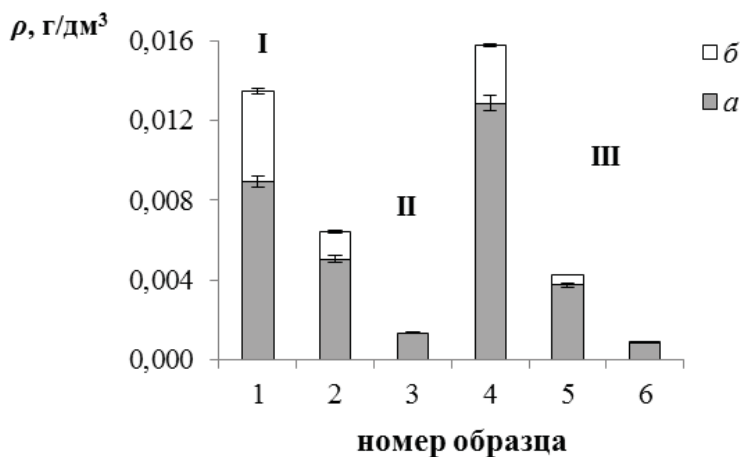
ОН-группу с  $pK_a \approx 10$ , обладающую весьма слабокислотными свойствами [10]. По мнению содержание фенольных соединений определяет степень увлажнения, проявляющаяся через биологический фактор – интенсивность деятельности микроорганизмов, которые способны как усиливать, так и замедлять разложение ароматических структур [11].

4. Изучаемые почвы по сравнению с более южными почвами средней тайги имеют существенно меньший перечень алифатических незамещенных предельных и непредельных одно- и двухосновных кислот [12]. Связано это с наличием более благоприятных термических условий, меньшей увлажненностью почв и большим разнообразием и количеством микроорганизмов по сравнению с изучаемыми почвами [3]. Указанные обстоятельства способствуют окислению оксикислот до многоосновных и дегидратации оксикислот до непредельных [12]. Диапазон значений  $pK_a$  данных кислот равен 4,5-6,0.

#### *Количественный анализ НМОК и углерода органических соединений в водных вытяжках почв*

Поскольку количественные характеристики по содержанию НМОК получены лишь для той части кислот, которая идентифицирована в виде ТМП, то следует учитывать, что масса части кислот (алифатические одно- и двухосновных кислот, табл. 2) не учтена при проведении количественного анализа в виду ограничения возможностей данной методики. Количественный анализ органических соединений, идентифицированных без изменения состава, проведен не был. Таким образом, выводы, полученные по закономерностям содержания НМОК в почвах, существенно зависят от способа пробоподго-





**Рис. 1.** Массовые концентрации НМОК в водных вытяжках образцов почв: а –  $pK_a$  ( $pK_{a1}$ ) < 4,0, б –  $pK_a$  ( $pK_{a1}$ ) > 4,2.

товки объектов исследования, т.к. идентифицируются узкие группы НМОК со специфическими свойствами, что подтверждают низкие значения массовых долей углерода определенных нами кислот (0,1-2,1 % от общего содержания углерода органических соединений). Общее содержание НМОК в образцах равно 0,90-15,86 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1). Содержание углерода органических соединений и НМОК в почвах II и III снижается с глубиной (рис. 1), что согласуется с ранее полученными результатами [12] и связано с разложением и трансформацией (полимеризацией) новообразованных органических соединений [13].

С увеличением степени увлажненности почв, принадлежащих одной катене (почвы № I и II), отмечено не только уменьшение разнообразия НМОК, но и снижение их содержания. Напротив, в почве № III (ее верхнем слое) на фоне дальнейшего снижения разнообразия кислот их массовая концентрация увеличивается по сравнению с более южными почвами, равно как и по сравнению с тундровыми автоморфными [9]. Возможно, их накопление связано с застоем влаги, в отличие от двух других почв, что препятствует миграции новообразованных кислот в более низкие позиции рельефа и, соответственно, способствует их аккумуляции.

Набор и соотношение НМОК разной силы в составе общего количества кислот в разных образцах неодинаковы (рис. 1). Наиболее сильная из органических кислот – щавелевая ( $pK_{a1} = 1,27$ ) обнаружена в образцах №№ 2, 3, 5, 6, причем в образцах 2 и 5 ее содержание равно 1,2-1,5, в образцах 3 и 6 – 0,2-0,4 мг/дм<sup>3</sup>, что составляет более 20 % от общей массы НМОК в этих образцах и существенно выше по сравнению с ее количест-

вом в почвах средней тайги [12]. Изолимонная ( $pK_{a1} \approx 3$ ) и яблочная ( $pK_{a1} \approx 3,46$ ) кислоты встречается в почве № I в количестве около 1 мг/дм<sup>3</sup> каждая (по 8 %), а также в образце № 4 (почва № III) – 3-4 мг/дм<sup>3</sup> (около 20 % каждая). В заметных количествах во всех почвах встречаются молочная (11-45 %) и глицериновая (5-25 %) кислоты.

## Заключение

Общая массовая концентрация углерода органических соединений в водных вытяжках почв северной и крайнесеверной тайги Республики Коми равна 0,9-15,8 мг/дм<sup>3</sup>. Массовая доля углерода идентифицированных органических соединений составляет 0,1-2,1 %.

Разнообразие и количество водорастворимых НМОК в почвах весьма динамично и зависит от особенностей биоты, степени разложенности органического субстрата, а также рельефа участка, определяющего миграцию (аккумуляцию) новообразованных НМОК.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 12-Т-4-1006 «Экологические качества эталонных почв Европейского Северо-Востока России, их биоорганический потенциал как критерий продуктивности и охраны в свете подготовки Красной книги почв Республики Коми».*

## Литература

1. Кауричев И.С. Теория и практика метода сорбционных лизиметров в экологических исследованиях / И.С. Кауричев, И.М. Яшин, В.А. Черников. М.: Изд-во МСХА, 1996. С. 37-120.
2. Атлас почв Республики Коми / Под ред. Г.В. Добровольского, А.И. Таскаева, И.В. Забоевой. Сыктывкар: Изд-во КРТ, 2010. С. 105-112 с.
3. Хабибуллина Ф.М. Почвенная микобиота естественных и антропогенно нарушенных экосистем северо-востока Европейской части России. Автореф. дисс.... д-ра биол. наук. Сыктывкар. 2009. 40 с.
4. Abrahamsen G. Effect of acid deposition on properties and leaching of gley district brunisolic soil in Norway | Abrahamsen G., Stuanes A.O. // Water, air and soil pollution, 1986. V. 31. P. 865-878.
5. Производительные силы Коми АССР. Т. III. Ч. I. Растительный мир. М.: Изд-во АН СССР. 1954. 377 с.

6. Барановская А.В. особенности гумусонакопления и состава гумуса в почвах Коми АССР // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. географическая. 1952. Вып. 1. С. 139-171.
7. Ванчикова В.А. О новой методике определения содержания углерода водорастворимых органических соединений в почвах / В.А. Ванчикова, Е.В. Шамрикова, Т.С. Сытарь, В.Г. Казаков // Почвоведение, 2006. № 10. С. 1200-1204.
8. Шамрикова Е.В. Идентификация водорастворимых органических соединений почв северной тайги республики Коми методом хромато-масс-спектрологии / Е.В. Шамрикова, И.В. Груздев, В.В. Пунегов, Е.В. Ванчикова, А.А. Ветошкина // Вода: химия и экология, 2011. № 10. С. 58-63.
9. Шамрикова Е.В. Особенности образования водорастворимых низкомолекулярных органических кислот в автоморфных суглинистых почвах тундры и тайги Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В, Ванчикова Е.В. // Тез. VI съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева. 2012. (в печати).
10. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. М.: Изд-во Мир, 1974. 1131 с.
11. Малинина М.С. Фенольные соединения в растворах различных типов почв Центрального лесного заповедника / М.С. Малинина, С.В. Иванилова // Почвоведение. 2008. № 4. С.421-430.
12. Шамрикова Е.В. Исследование водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми на содержание индивидуальных органических соединений / Е.В. Шамрикова, В.В. Пунегов, И.В. Груздев, Е.В. Ванчикова, А.А. Ветошкина // Почвоведение, 2012. № 8. (в печати)
13. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ. 1992. 399 с.
14. Шамрикова Е.В. Кислотность КСI-вытяжек из органогенных горизонтов подзолистых почв: источники, возможные равновесия // Почвоведение, 2010. № 7. С. 1-8.



E.V. Shamrikova, I.V. Gruzdev, V.V. Punegov, N.B. Alexandrova

## LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC ACIDS IN SOIL OF THE NORTH AND ARCTIC TAIGA OF KOMI REPUBLIC

The method of chromatographic mass spectroscopy was used to establish the qualitative composition of the water-soluble low molecular weight organic acids (LMWOA) in organogenic horizons of the loamy soil in the north and arctic taiga of the Komi Republic. Two methods were used, namely the detection of acids as ethers and as a trimethylsilyl derivatives (TMS). The content of LMWOA reduced to TMS was estimated using gas liquid chromatography. It was shown to vary between 0.9 and 15.8 mg/dm<sup>3</sup>, which complied with 0.1-2.1 % carbon concentration in water-soluble organic compounds in soil.

**Key words:** water-soluble low molecular weight organic acids, physics and chemical studies