
**ПРИРОДНЫЕ
И ТЕХНОПРИРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ**

УДК 543.635.62;631.423.4

**АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В БУГРИСТЫХ ТОРФЯНИКАХ
КРИОЛИТОЗОНЫ**

© 2017 г. Д. Н. Габов, Р. С. Василевич, Е. В. Яковлева, О. М. Зуева

*Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия
E-mail: gabov@ib.komisc.ru*

Поступила в редакцию 02.11.2016 г.

По профилям в тундровых бугристых торфяниках идентифицирован качественный и количественный состав фенола, полициклических ароматических углеводородов, выявлены особенности их распределения. В сезонно-оттаивающих горизонтах накопление фенола и полиаренов объясняется как изменением степени разложения растительности, так и ее видовым составом, а также следствием криогенных процессов. В слоях многолетней мерзлоты торфяников исследуемые соединения связаны с определенными группами растительных остатков. Обнаружена тесная взаимосвязь накопления 5,6-ядерных полиаренов с составом фульвокислот в стратифицированных слоях торфа. Информация о накоплении ароматических соединений в комплексе с палеоботаническим анализом торфяников может быть использована как для индикации растительности по периодам торфообразования в голоцене, так и быть точкой отсчета фонового содержания исследуемых компонентов для оценки воздействия на почвы и почвенный покров в зонах загрязнения в различных типах ландшафтов при проведении локального мониторинга.

Ключевые слова: фенол, полициклические ароматические углеводороды, гумусовые вещества, лесотундра, бугристые торфяники, индикаторы.

ВВЕДЕНИЕ

Фенольные соединения относятся к классу ароматических соединений, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных с ароматическим ядром. Фенолы – необходимые компоненты биологических и биокосных систем [5, 12], принимают участие в гумусообразовании и в почвообразовательном процессе в целом, являясь одновременно и продуктом деструкции гумусовых веществ почвы, и исходным веществом в процессах гумификации. Определение фенола в почве обязательно при проведении экологического мониторинга, что отражено в ряде нормативных документов¹. Основные естественные поставщики

фенола и его производных – лигнин и гуминовые вещества, входящие в состав органического вещества почвы [19]. Фенолы могут накапливаться в почвах в значительном количестве в ходе естественных процессов почвообразования как фенольные метаболиты некоторых растений [13]. С другой стороны, фенол является высокотоксичным компонентом, способным оказывать ингибирующее действие на микрофлору и растительность. Подобное накопление может приводить к деформации процесса почвообразования. На деструкцию фенолов значительное влияние оказывают микробиологическая активность почв, их минералогический состав и содержание органического вещества, характер увлажнения и другие факторы. В анаэробных условиях окислительные процессы подавлены, поэтому фенол сохраняется более продолжительное время. В хорошо аэрируемых почвах скорость окислительной деструкции значительно возрастает. Вследствие этого в природных объектах в существенных концентрациях фенол может наблюдаться лишь при дефиците кислорода, а также при низких температурах, поэтому представляет особый интерес исследование

¹ГОСТ 17.4.2.01-81. Охрана природы. Почвы. М.: 1994. 12 с.
МУ № 2.1.7.730-99. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзор, 1999. 8 с.

СанПиН 2.1.7.1287-03. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. М.: Министерство здравоохранения Российской Федерации, 2003. 24 с.

накопления фенола в тундровых торфяниках, образующихся при накоплении неразложившихся или полуразложившихся растительных остатков в результате плохо выраженных процессов гумификации и минерализации растительности, благодаря слабой аэрации субстрата, обусловленной избыточной увлажненностью, геоморфологическими и геокриологическими факторами [17].

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) принадлежат к гомологическому ряду бензола и различаются числом бензольных колец в структуре молекулы. ПАУ обладают канцерогенными, мутагенными и токсическими свойствами² и внесены в список приоритетных загрязнителей Агентством по охране окружающей среды США (US EPA). Аккумуляция различных ПАУ в торфяниках может быть связана с биогеохимической трансформацией исходного биогенного материала при разложении органического вещества [8, 9] и с процессами синтеза в организмах и биокосных системах, а также с геохимическим фоном, что способствует постоянному присутствию данных соединений в объектах окружающей среды. В почвах полиарены вовлечены в процессы миграции и трансформации и часто являются непосредственными участниками гумусообразовательного процесса [1], поэтому в естественных условиях система накопления, биодegradации и миграции полиаренов находится в равновесном состоянии [11]. Накопление полиаренов в верхних сезонно-оттаивающих слоях торфа также обусловлено антропогенными факторами: сжиганием ископаемого топлива, разливами нефти и другими видами техногенеза [21, 24].

В жестких условиях промерзания и слабой интенсивности микробиологической деятельности тундровых торфяников протекают процессы, связанные с криогенной денатурацией и трансформацией дисперсных гумусовых веществ (ГВ). В результате промораживания почв происходят изменения как во фракционно-групповом, так и в качественном состоянии гумуса, изменяются его коллоидно-химические свойства [2, 3]. Еще в работах [1] и модельных экспериментах [16] показано, что помимо одиночных бензольных колец ароматическое ядро гуминовых кислот включает конденсированные полисопряженные системы: нафталин, антрацен, перилен, флуорантен, фенантрен и др. Гумусовые вещества способны

к уменьшению миграционной способности и биодоступности ПАУ за счет гидрофобного химического связывания [18, 27]. Из вышесказанного вполне очевидно, что структуры типа ПАУ являются как промежуточными звеньями, формирующими поликонденсированные структуры ГВ (возможно их гидрофобное связывание ароматическими структурами ГВ), так и структурами, образованными вследствие трансформации молекул ГВ в специфических анаэробных и криогенных условиях в торфяных болотах криолитозоны.

Количественный и качественный состав полиаренов в тундровых бугристых торфяниках может быть использован в качестве возможных химических маркеров прошлых растительных сообществ в слоях торфа и отражать интенсивность торфообразования, мерзлотные процессы, темпы гумусонакопления и минерализации органического вещества, биологическую активность почв, наличие геохимических барьеров [15, 22]. На основании трансформации ПАУ в торфяниках можно реконструировать экологические и климатические условия прошлого, выявить особенности накопления полиаренов и трансформации их в зоне криогенеза [25, 26, 28].

Цель работы – изучение закономерностей количественного и качественного состава ароматических соединений (фенола и ПАУ), оценка особенностей аккумуляции, трансформации и профильного распределения в тундровых бугристых торфяниках Европейского северо-востока России в связи с составом гумусовых веществ, использование исследуемых соединений для индикации растительных сообществ-торфообразователей.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объекты исследования. Район исследования расположен в лесотундровой зоне (бассейн р. Сейда) Республики Коми, в области распространения массивно-островной многолетней мерзлоты. Территория представляет полого-увалистую равнину (предтундровое редколесье), покрытую чехлом покровных пылеватых суглинков мощностью менее 10 м [14].

Бугристые торфяники широко распространены в тундре и лесотундре и образуют обширные контуры на плоскоравнинных водоразделах, в обширных депрессиях ледникового происхождения. Болотные почвы крайнего севера реликтовые, образовавшиеся в голоцене в период климатического оптимума, когда торфонакопление протекало

²ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 15 с.

Таблица 1. Ботанический состав торфа сухоторфяной мерзлотной почвы бугров (разрез 2014–1)

Тип/вид торфа	Горизонт, глубина, см	Степень разложения, %	Ботанический состав торфа, %
Политриховый	T1, 0–5	20–25	Кустарники (<i>Betula nana</i>) – ед., кустарнички (<i>Ledum</i> , <i>Empetrum</i> , <i>Rubus chamaemorus</i>) – 20, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i>) – ед., зеленые мхи (<i>Polytrichum</i> , <i>Dicranum</i> , <i>Scapania</i>) – 80, присутствуют остатки лишайников и мицелий грибов
Политриховый	T1, 5–10	20–25	Кустарники (<i>Betula nana</i>) – 5, кустарнички (<i>Ledum</i> , <i>Empetrum</i> , <i>Rubus chamaemorus</i> , неопред.) – 40, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i>) – ед., зеленые мхи (<i>Polytrichum</i> , <i>Dicranum</i>) – 50, опад – 5, присутствуют остатки лишайников и мицелий грибов
Кустарничковый верховой	T2, 15–20	35–40	Кустарники (<i>Salix</i> , <i>Betula nana</i>) – 30, кустарнички (<i>Ledum</i> , <i>Empetrum</i> , <i>Rubus chamaemorus</i> , неопред.) – 45, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i>) – 5, зеленые мхи (<i>Polytrichum</i> , <i>Dicranum</i>) – 20
Осоково-пушицевый низинный	T3, 25–30	35–40	Кустарники (<i>Salix</i> , <i>Betula nana</i>) – 20, кустарнички (неопред.) – 5, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i>) – 75, зеленые мхи (<i>Polytrichum</i> , <i>Dicranum</i> , <i>Mnium</i> sp.) – ед.
Осоковый низинный	T3, 35–40	30–40	Кустарники (<i>Salix</i> , <i>Betula nana</i>) – 15, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i>) – 80, зеленые мхи (<i>Warnstorfia</i> , <i>Polytrichum</i>) – 5
Берёзовый низинный	T4, 40–60, мерзлота	30–35	Древесные остатки (<i>Betula</i> sp. (древ.+ кора)) – 55, кустарники (<i>Salix</i>) – 5, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i>) – 40
Вахтово-осоковый низинный	T5, 60–80, мерзлота	30–35	Кустарники (<i>Salix</i> , <i>Betula nana</i>) – 5, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes Comarum</i> , неопред.) – 95
Древесно-осоковый	T6, 80–100, мерзлота	35–40	Древесные остатки (<i>Betula</i> sp. (древ.+ кора)) – 25, кустарники (<i>Salix</i>) – 5, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i>) – 70, зеленые мхи (<i>Limprichtia</i> , <i>Mnium</i> sp.) – ед.
Древесно-осоковый	T7, 100–125, мерзлота	35–40	Древесные остатки (<i>Betula</i> sp. (древ.+ кора), <i>Picea</i>) – 25, кустарники (<i>Salix</i>) – 10, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex limosa</i> , <i>Carex rotundata</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i>) – 65, зеленые мхи (<i>Limprichtia</i>) – ед.
Осоковый низинный	T7, 125–150, мерзлота	30–35	Древесные остатки (<i>Betula</i> sp. (древ.+ кора)) – 10, кустарники (<i>Salix</i>) – 5, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex limosa</i> , <i>Carex rariflora</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i>) – 80, зеленые мхи (<i>Mnium</i> sp.) – 5
Древесно-осоковый	T8, 150–175, мерзлота	35–40	Древесные остатки (<i>Betula</i> sp. (древ.+ кора), <i>Picea</i>) – 25, кустарники (<i>Salix</i>) – 5, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex rariflora</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i> , неопред.) – 70
Древесно-травяной. Глина. (мало растит. остатков)	T9, 175–200, мерзлота	>50	Древесные остатки (<i>Betula</i> sp. (древ.+ кора), <i>Picea</i>) – 25, кустарники (<i>Salix</i>) – 15, травянистые остатки (<i>Carex cespitosa</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i> , <i>Calla palustris</i> , <i>Comarum</i> , неопред.) – 60

Таблица 2. Ботанический состав торфа почвы оголенных торфяных пятен (разрез 2014–2)

Тип/вид торфа	Глубина, см	Степень разложения, %	Ботанический состав торфа, %
Политриховый верховой	Ткриог, 5–0	20–25	Кустарнички (<i>Empetrum</i> , неопред.) – 10, зеленые мхи (<i>Polytrichum</i> , <i>Dicranum</i> , <i>Scapania?</i>) – 80, остатки лишайников – 10
Кустарничковый верховой	T1, 0–5	40–45	Кустарники (<i>Betula nana</i>) – 55, кустарнички (неопред.) – 5, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i>) – 35, зеленые мхи (<i>Polytrichum</i>) – 5
Кустарничково-пушицевый переходный	T1, 5–10	40–45	Кустарники (<i>Betula nana</i>) – 25, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i>) – 65, зеленые мхи (<i>Sphagnum sect. Cuspidata (S. balticum?)</i> , <i>Polytrichum</i>) – 10
Пушицево-осоковый низинный	T1, 15–20	35–40	Кустарники (<i>Salix</i> , <i>Betula nana</i>) – 20, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i>) – 80
Кустарничково-осоковый	T2, 25–30	35	Древесные остатки (<i>Betula</i>) – 15, кустарники (<i>Salix</i>) – 15, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i>) – 65, зеленые мхи (<i>Warnstorfia</i>) – 5
Осоковый	T2, 35–40	30–35	Древесные остатки (<i>Betula</i>) – 10, кустарники (<i>Salix</i>) – 10, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i>) – 75, зеленые мхи (<i>Calliergon</i>) – 5
Гипново-осоковый	T3, 45–50, мерзлота	45–50	Древесные остатки (<i>Betula</i>) – 5, кустарники (<i>Salix</i>) – ед., травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex rostrata</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i> , <i>Comarum</i>) – 60, зеленые мхи (<i>Calliergon</i>) – 35
Осоковый	T3, 50–60, мерзлота	30–35	Кустарники (<i>Salix</i> , <i>Betula nana</i>) – 10, травянистые остатки (<i>Eriophorum</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Carex rotundata</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i> , <i>Calamagrostis</i> , <i>Comarum</i>) – 85, зеленые мхи (<i>Mnium</i> sp.) – 5
Кустарничково-осоковый	T4, 60–80, мерзлота	35–40	Древесные остатки (<i>Betula</i>) – 15, кустарники (<i>Salix</i>) – 20, травянистые остатки (<i>Carex rariflora</i> , <i>Carex rostrata</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i> , неопред.) – 60, зеленые мхи (<i>Sphagnum sect. Palustre</i> , <i>Helodium</i> , <i>Mnium</i> sp.) – 5
Осоковый	T5, 80–100, мерзлота	35	Древесные остатки (<i>Betula</i> , <i>Picea</i>) – 5, кустарники (<i>Salix</i>) – 10, травянистые остатки (<i>Carex rariflora</i> , <i>Carex rostrata</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i> , <i>Comarum</i>) – 85
Древесно-осоковый	T6, 100–125, мерзлота	35–40	Древесные остатки (<i>Betula</i> , <i>Picea</i>) – 35, кустарники (<i>Salix</i>) – 10, травянистые остатки (<i>Carex rostrata</i> , <i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i> , <i>Calla palustris</i>) – 55
Древесно-осоковый. Мелкий песок	T6, 125–150, мерзлота	35–40	Древесные остатки (<i>Betula</i> , <i>Picea</i>) – 40, кустарники (<i>Salix</i>) – 5, травянистые остатки (<i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i> , неопред.) – 50, зеленые мхи (<i>Warnstorfia</i>) – 5
Древесно-осоковый. Мелкий песок	T7, 150–175, мерзлота	40–45	Древесные остатки (<i>Betula</i> , <i>Picea</i>) – 35, кустарники (<i>Salix</i>) – 10, травянистые остатки (<i>Carex cespitosa</i> , <i>Carex aquatilis</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i> , неопред.) – 50, зеленые мхи (<i>Warnstorfia</i>) – 5
Древесный (с хвощом). Глина + песок, растит. остатков мало	T8, 175–200, мерзлота	>50	Древесные остатки (<i>Betula</i> , <i>Picea</i>) – 40, кустарники (<i>Salix</i>) – 10, травянистые остатки (<i>Carex cespitosa</i> , <i>Equisetum</i> , <i>Menyanthes</i> , неопред.) – 50

Таблица 3. Температурные режимы тундровых бугристых торфяников

Глубина, см	Сумма положительных среднесуточных температур, °С · сут/кол-во сут		Сумма отрицательных среднесуточных температур, °С · сут/кол-во сут	Среднегодовая температура, °С
	> 0 °С	> 10 °С		
Сезон 2014/2015				
Разрез 2014–1 под растительностью				
0	1326/149	859/63	–1895/210	–1.63
10	322/129	0	–522/230	–0.57
20	122/98	0	–455/261	–0.94
50	33/79	0	–403/280	–1.04
Разрез 2014–2 на оголенном пятне				
0	1299/146	821/58	–1998/213	–1.81
10	765/147	167/15	–1160/212	–1.39
20	612/135	33/3	–1099/224	–1.14
50	48/75	0	–694/284	–2.00
Данные метеостанции «Воркута»				
Метео	1150/144	630/47	–2584/215	–4.0
Сезон 2015/2016				
Разрез 2014–1 под растительностью				
T _{возд}	1584/149	1249/73	–1809/209	–0.66
10	387/116	0	–422/242	–0.11
20	204/95	0	–377/263	–0.50
50	98/87	0	–326/271	–0.64
Разрез 2014–2 на оголенном пятне				
T _{возд}	1577/155	1220/73	–2206/203	–1.79
10	1145/148	685/46	–1039/210	0.27
20	789/134	398/32	–854/224	–0.21
50	127/78	0	–559/280	–1.21
Данные метеостанции «Воркута»				
Метео	1387/140	991/60	–2113/218	–2.0

по низинному типу [20]. В последующие эпохи массивы торфяников под влиянием водной эрозии и термокарстовых процессов превратились в характерные мочажинно-бугристые торфяники. Верхняя граница многолетней мерзлоты в летнее время находится на глубине 40–60 см. На буграх либо присутствует растительный покров (политрихум, дикранум, лишайники, багульник, водяника, андромеда, брусника, голубика, морошка, по склону бугров-карликовая березка), либо он часто бывает нарушен под влиянием ветровой и морозной коррозий [4].

Объекты исследования – сухоторфяная мерзлотная почва бугров (разрез 2014–1) и почва оголенных торфяных пятен (разрез 2014–2). Разрезы заложены в 7 км к юго-западу от ст. Сейда. Отбор и пробоподготовка торфа проведены согласно ГОСТ 17644–83, ГОСТ 11306–2013. Послойный отбор проб проведен с интервалом 5 см до глубины 40–50 см и 20–25 см до глубины 2 м.

Разрез 2014–1. Координаты: N67°03', E62°56'/ Моренная пониженная равнина. Разрез заложен

на бугре (диаметр 5–6 м). В покрове – водяника, брусника, голубика, морошка, ксерофильный политрихум, карликовая береза по краям бугра (табл. 1).

Разрез 2014–2. Координаты: N67°03', E62°56'/ Пятно пучения диаметром 5 м на восточной части плоского торфяного бугра без растительности. На поверхности – криогенное растрескивание и пучение верхнего горизонта, фрагменты коры карликовой березы. Край пятна покрыт лишайниками и зелеными мхами (табл. 2). Наиболее полное описание объектов исследования представлено в работе [7].

Анализ температурных режимов исследуемых торфяников показал накопление большего запаса холода в осенне-зимние периоды почвами оголенных торфяных пятен по сравнению с сухоторфяными мерзлотными почвами бугров под растениями, обладающими термоизолирующими свойствами (табл. 3). Сумма отрицательных температур (2014–2016 гг.) почв оголенных торфяных пятен

существенно ниже (на глубине 10 см: от -1160 до -1039 °С · сут; 20 см: от -1099 до -854 °С · сут), чем почв, сформированных под моховой и другой растительностью (на глубине 10 см: от -522 до -422 °С · сут; 20 см: от -455 до -377 °С · сут). В весенне-летние периоды оголенные торфяные пятна сильнее прогреваются, поглощая солнечную энергию, сумма положительных температур для слоев почвы оголенных торфяных пятен по сравнению с сухоторфяной мерзлотной почвой бугров на глубине 10 см выше в 2–3 раза: $765-1145$ °С · сут и $322-387$ °С · сут соответственно; на глубине 20 см выше в 4–5 раз: $612-789$ С · сут и $122-204$ °С · сут соответственно.

Методика исследований. Определение фенола в образцах торфа проводили в ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН (ИБ КНЦ УрО РАН). Фенол из почвы извлекали водой для лабораторного анализа в режиме настаивания в течение 24 часов. Гумусовые вещества, как сопутствующие примеси, удаляли из экстракта на колонке с оксидом алюминия в присутствии сульфата меди (II). Подготовка элюата к измерениям массовой концентрации фенола включает получение его бромпроизводного – 2,4,6-трибромфенола, жидкостную экстракцию толуолом и анализ на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000» с детектором электронного захвата.

Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в образцах торфа осуществляли методом обращенно-фазовой ВЭЖХ в градиентном режиме и спектрофлуориметрическом детектировании на жидкостном хроматографе «Люмахром» в ЦКП «Хроматография» ИБ КНЦ УрО РАН по аттестованной методике количественного химического анализа³.

Препараты гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) выделены из образцов торфа по методике, рекомендованной Международным обществом по изучению гумусовых веществ IHSS [30]. Спектры ¹³C-ЯМР воздушно-сухих препаратов ГК и ФК регистрировали на ЯМР-спектрометре JNM-ECA 400 (JEOL, Япония) с рабочей частотой 100.53 МГц с использованием твердофазной методики CP-MAS (кросс-поляризация с вращением под «магическим» углом). Статистическая обработка результатов проведена с использованием программного пакета Statistica 6.1.

³ ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и в отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Федеральная служба по экологическому и атомному надзору, 2009. 23 с.

Инструментальные измерения температур торфяных горизонтов проводили в период 2014–2016 гг. с помощью цифровых логгеров НОВО, установленных на глубине 0, 10, 20, 50 см и запрограммированных на 24 измерения в сутки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифференциация фенола в тундровых торфяниках. Проведен анализ накопления и детальное исследование профильного распределения водорастворимого фенола в тундровых торфяниках (рис. 1). Можно отметить, что по профилю торфяников вертикальное распределение фенола имеет сходные закономерности – в сезонно-талых слоях 25–40 см и слоях многолетней мерзлоты 60–125(150) см наблюдается некоторое увеличение его массовой доли. Общее содержание водорастворимого фенола в сухоторфяной мерзлотной почве бугров варьирует от 0.36 ± 0.09 до 15 ± 4 мг/кг, в почве оголенных торфяных пятен – от 0.24 ± 0.06 до 2.7 ± 0.7 мг/кг.

В сезонно-оттаивающих горизонтах 0–40 см фенолы как естественного, так и, возможно, техногенного происхождения более подвержены химической и биохимической трансформации, что обуславливает их пониженные концентрации. В сезонно-оттаивающих горизонтах диагностированы максимумы фенола 3.1 ± 0.8 мг/кг в слое Т3 (35–40 см) сухоторфяной мерзлотной почвы бугров и 1.7 ± 0.4 мг/кг в слое Т2 (25–30 см) почвы оголенных торфяных пятен, что объясняется как изменением степени разложения растительности, так и ее видовым составом, а также следствием криогенных процессов. Слой многолетней мерзлоты является водоупорным горизонтом, способствует застою влаги в нижней части сезонно-оттаивающих слоев торфа и накоплению в них мигрирующих вниз по профилю водорастворимых фенолов.

В мерзлотных горизонтах 60–125(150) см, сформированных в период атлантического климатического оптимума в голоцене, содержание фенола существенно повышается до 2.7–15.0 мкг/г. Обнаружены корреляционные зависимости между содержанием фенола и изменением доли отдельных растений в ботаническом составе торфа (табл. 4). Значимые коэффициенты корреляции между массовой долей фенола и растительными остатками выявлены только для травянистых видов *Carex cespitosa*, *Carex rariflora*, *Carex limosa* ($r = 0.67-0.85$), кустарника *Salix* ($r = 0.83$).

Выявленные тенденции указывают на преимущественно природное происхождение фенола, образовавшегося в прошлых периодах при

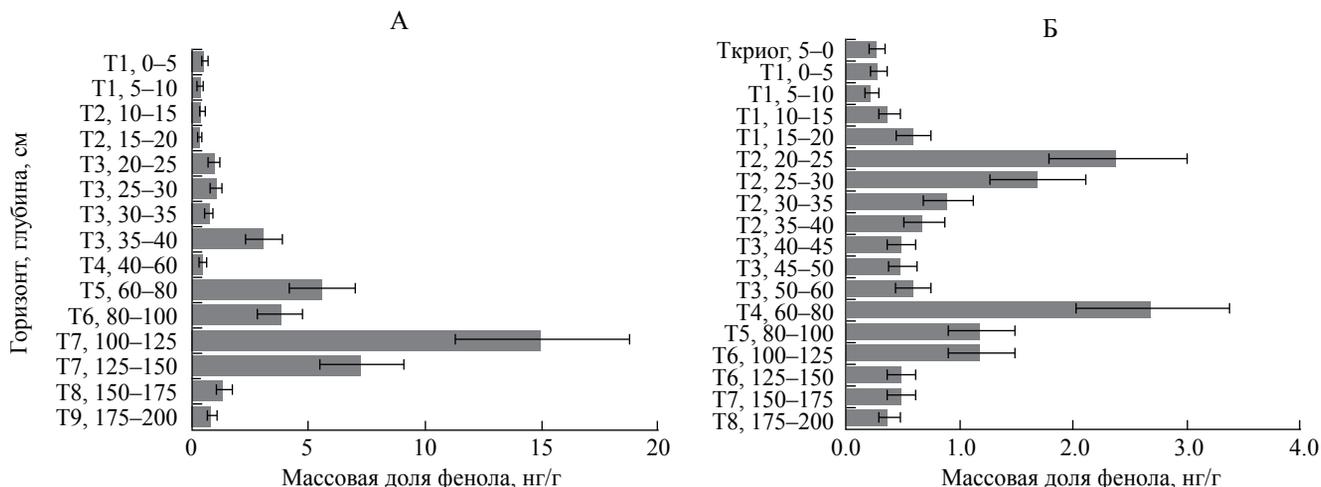


Рис. 1. Массовая доля фенола в тундровых бугристых торфяниках: А – сухоторфяная мерзлотная почва бугров, Б – почва оголенных торфяных пятен.

разложению остатков преобладающей в то время травянистой (*Carex*) и кустарниковой (*Salix*) растительности и трансформации высокомолекулярных гумусовых веществ [6] и законсервированно в слое многолетней мерзлоты.

Дифференциация полициклических ароматических углеводородов в лесотундровых торфяниках. Общее содержание суммы ПАУ широко варьирует по профилям торфяников в диапазоне 160–8500 нг/г в сухоторфяной мерзлотной почве бугров и 210–5400 нг/г в почве оголенных торфяных пятен (рис. 2). Анализируя полученные материалы, можно отметить, что по профилю торфяников вертикальное распределение полиаренов имеет сходные закономерности – в слоях многолетней мерзлоты 150–175 см и на границе сезонно-талого слоя 35–50(60) см наблюдается увеличение массовой доли ПАУ. В сезонно-талом слое суммарное содержание полиаренов практически не изменяется для сухоторфяной мерзлотной почвы бугров под моховой растительностью, обладающей термоизолирующими свойствами. В то же время в почве оголенных торфяных пятен, в которой поверхность и прилегающие к ней торфяные горизонты сильнее прогреваются в летний период, диагностировано увеличение суммы ПАУ, продуцируемых при более интенсивном разложении растительных остатков торфа.

В образцах сухоторфяной мерзлотной почвы бугров массовая доля «легких» 2–4-ядерных полиаренов варьирует в пределах 250–350 нг/г как в сезонно-оттаивающих, так и мерзлотных горизонтах (рис. 3). В сезонно-оттаивающих горизонтах диагностирован минимум 2–4-ядерных ПАУ 100 нг/г в горизонте Т1 (5–10 см) и максимум 540 нг/г в горизонте Т3 35–40 см, что

объясняется как изменением степени разложения растительности, так и ее видовым составом. Ранее было обнаружено [23], что содержание легких полиаренов в составе травянистых видов превышало значения, характерные для политриховых мхов и кустарничков в 2–3 раза. Торфяник оголенных мерзлотных пятен отличается повышенным содержанием низкомолекулярных ПАУ в сезонно-оттаивающих горизонтах (270–450 нг/г), по сравнению с сухоторфяной мерзлотной почвой бугров, вследствие более интенсивного прогревания в летний период прилегающих к поверхности торфяных горизонтов, степень разложения которых увеличена. Выявлены корреляции между изменением доли отдельных растений в ботаническом составе торфа и изменением массовой доли разных фракций полиаренов (табл. 5): увеличение массовой доли 2–4-ядерных ПАУ происходит при увеличении доли травянистых растений (осок) ($r = 0.58$) и при уменьшении доли кустарничков, мхов и древесных остатков ($r = -0.58, -0.59, -0.68$ соответственно), а повышение содержания 5–6-ядерных полиаренов связано с увеличением доли древесных остатков ($r = 0.66$).

В мерзлотных горизонтах содержание 2–4-ядерных ПАУ уменьшается до 90–150 нг/г вследствие того, что при разложении преобладающей в атлантический период травянисто-древесной растительности либо были продуцированы меньшие количества низкомолекулярной фракции полиаренов, либо большинство этих структур были вовлечены в качестве ядер поликонденсации в процесс образования высокомолекулярных

Таблица 4. Корреляционная матрица между изменением доли отдельных растений в ботаническом составе торфа и массовой доли фенола в сухоторфяной мерзлотной почве бугров ($n = 12$, $P = 0.95$, $r_{(кр.)} = 0.58$) и в почве оголенных торфяных пятен ($n = 14$, $P = 0.95$, $r_{(кр.)} = 0.53$)

Ботанический состав	Разрез 2014–1	Разрез 2014–2
<i>Betula sp.</i>	0.11	0.23
<i>Picea</i>	–0.18	–0.13
<i>Salix</i>	0.16	0.83
<i>Betula nana</i>	–0.30	–0.33
<i>Eriophorum</i>	0.03	–0.32
<i>Carex limosa</i>	0.85	–
<i>Carex rariflora</i>	0.21	0.83
<i>Carex rostrata</i>	–	0.13
<i>Carex cespitosa</i>	0.67	0.31
<i>Carex aquatilis</i>	0.24	0.19
<i>Carex rotundata</i>	0.47	–0.43
<i>Equisetum</i>	0.25	0.18
<i>Menyanthes</i>	0.03	0.23
<i>Calliergon</i>	–	–0.16
<i>Polytrichum</i>	–0.34	–0.26
<i>Dicranum</i>	–0.36	–0.23
<i>Warnstorfia</i>	–	0.06

гумусовых соединений, а в суббореальный период произошла их мерзлотная консервация.

Фракция «тяжелых» 5–6-ядерных ПАУ в сезонно-талых слоях торфяников 0–30 см и продукты

трансформации природных органических полимеров более подвержены различной химической трансформации в низкомолекулярные органические соединения: массовая доля «тяжелых» полиаренов составляет 8–30 нг/г (разрез 2014–1) и 22–80 нг/г (разрез 2014–2), что на 1–2 порядка меньше содержания 2–4-ядерных ароматических структур (рис. 4). Мерзлые торфяные горизонты 125–175 см характеризуются повышенным содержанием массовой доли «тяжелых» ПАУ, образованных при разложении травянисто-древесных остатков в период атлантического климатического оптимума и законсервированных в слое многолетней мерзлоты в суббореальный период. В сезонно-оттаивающих 35–40 см и мерзлотных 40–60 (80) см горизонтах происходит существенное увеличение содержания высокомолекулярных 5–6-ядерных ПАУ. Это связано с динамическими процессами оттаивания и промерзания на границе многолетней мерзлоты, которые приводят к дальнейшей трансформации законсервированной в суббореальный период травянистой (*Carex*) и древесной (*Betula sp.*) растительности и высокомолекулярных гумусовых веществ [6, 10].

Дифференциация структурно-функциональных параметров гуминовых и фульвокислот в торфяниках лесотундры. Распределение конденсированных структур в составе гумусовых веществ бугристых торфяников определяется как ботаническим составом, так и степенью разложения торфа [7]. Из рис. 5 видно, что в верхней части сезонно-талого слоя в составе моховых

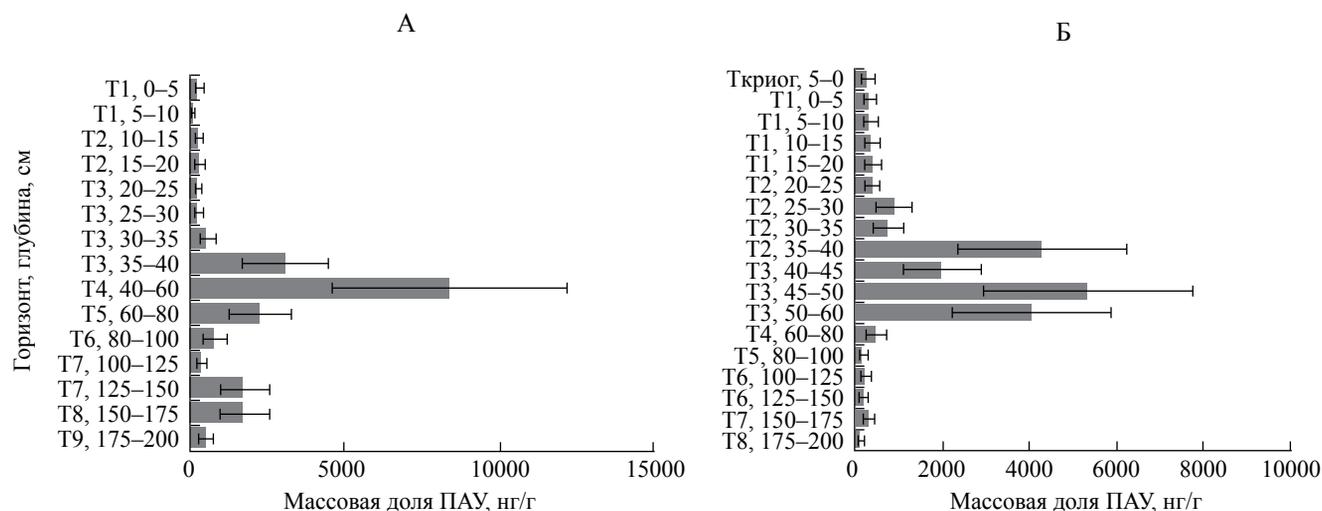


Рис. 2. Суммарная массовая доля ПАУ в тундровых бугристых торфяниках: А – сухоторфяная мерзлотная почва бугров, Б – почва оголенных торфяных пятен.

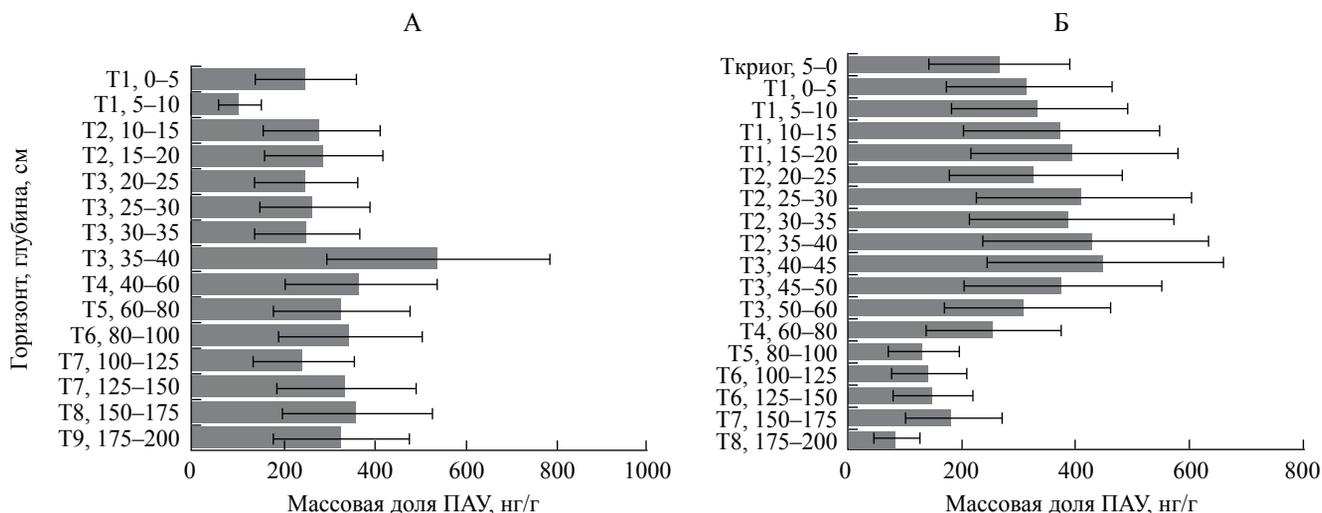


Рис. 3. 2–4-ядерные ПАУ в тундровых бугристых торфяниках: А – сухоторфяная мерзлотная почва бугров, Б – почва оголенных торфяных пятен.

видов торфа доля **ароматических фрагментов ГК** заметно ниже. Для почв, сформированных под мохово-лишайниковым покровом, доля ароматических фрагментов увеличивается вниз по стратифицированному торфяному профилю. Состав **фульвокислот** наиболее восприимчив к климатическим параметрам периода их формирования, что отражается в высокой вариабельности их состава (рис. 6). Для всех исследованных ГВ наблюдается интенсивный максимум накопления конденсированных структур на глубине 150–175 см.

Для почв оголенных торфяных пятен наблюдается значительное увеличение доли ароматических фрагментов на границе многолетней мерзлоты. Это в первую очередь связано с более высокой степенью разложения торфа. Длительное воздействие низких температур приводит к отщеплению

от наименее прочносвязанных в молекулах ГК гидрофильных молекулярных фрагментов, за счет чего происходит рост доли **ФК** на границе сезонно-талого слоя по данным фракционно-группового состава гумуса. Эти процессы также могут служить источником ПАУ в результате их десорбции как в результате гидрофобного взаимодействия с поликонденсированными структурными фрагментами ГВ, так и вследствие денатурации ГВ, что частично подтверждается количественным анализом препаратов ГК и **ФК** на содержание структур ПАУ. В препаратах ГК обнаружены структуры «легких» полиаренов: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, в то же время в препаратах **ФК** полициклические ароматические углеводороды отсутствуют.

Для оценки связи этих факторов проведен их статистический анализ. Корреляционный анализ

Таблица 5. Корреляционная матрица между изменением доли различных групп растений в ботаническом составе торфа и массовой долей фракций ПАУ в сухоторфяной мерзлотной почве бугров ($n = 12, P = 0.95, r_{(кр.)} = 0.58$) и в почве оголенных торфяных пятен ($n = 14, P = 0.95, r_{(кр.)} = 0.53$)

Ботанический состав	Разрез 2014–1		Разрез 2014–2	
	2–4-ядерные ПАУ	5–6-ядерные ПАУ	2–4-ядерные ПАУ	5–6-ядерные ПАУ
Древесные растения	0.20	0.66	-0.68	-0.30
Кустарники	0.11	-0.24	0.21	-0.33
Кустарнички	-0.59	-0.35	0.04	-0.22
Осоки/травянистые растения	0.58	0.13	0.22	0.35
Мхи	-0.58	-0.33	0.13	0.12

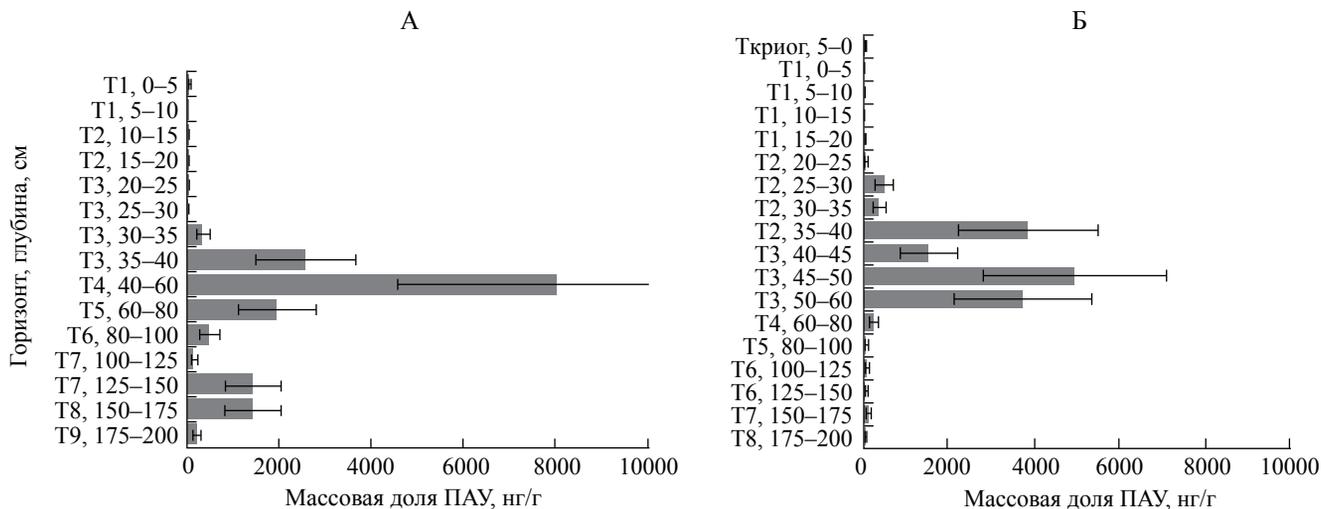


Рис. 4. 5–6-ядерные ПАУ в тундровых бугристых торфяниках: А – сухоторфяная мерзлотная почва бугров, Б – почва оголенных торфяных пятен.

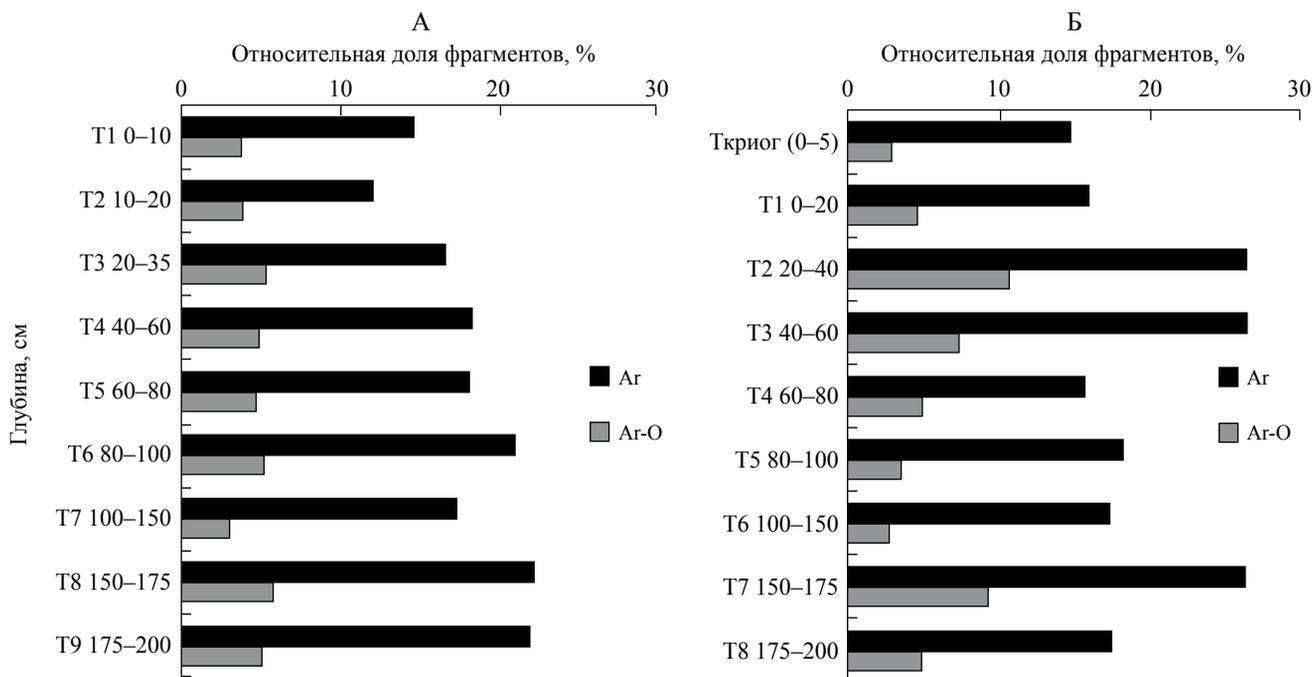


Рис. 5. Распределение ароматических фрагментов ГК (¹³С-ЯМР): А – сухоторфяная мерзлотная почва бугров, Б – почва оголенных торфяных пятен

проводили с использованием критерия Пирсона. Значимость влияния фактора ароматичности гуминовых и фульвокислот на накопление полиаренов в стратифицированных торфяных горизонтах оценена с использованием однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) с использованием критерия Фишера для пар со значимой корреляцией (табл. 6). В качестве основных факторов были выбраны: относительная доля С,

Н-замещенных ароматических фрагментов (Ar-H) и доля О-замещенных ароматических фрагментов ароматических фрагментов (Ar-O). Все статистические расчеты осуществляли при заданном уровне значимости $p \leq 0.05$.

Из данных табл. 6 следует влияние степени ароматичности ФК на распределение 5–6-ядерных ПАУ. На основании корреляционного и дисперсионного анализов обнаруживается наиболее

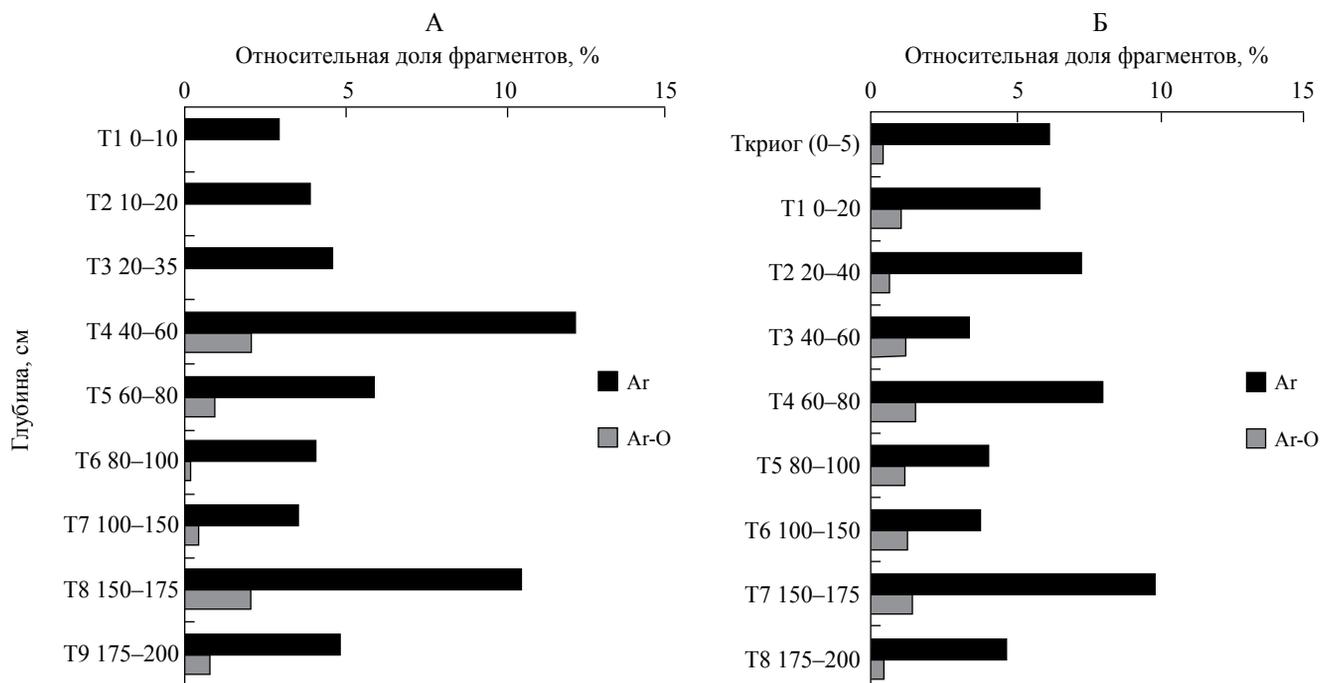


Рис. 6. Распределение ароматических фрагментов ФК (¹³С-ЯМР) в сухоторфяной мерзлотной почве бугров (А) и почве оголенных торфяных пятен (Б)

тесная взаимосвязь с содержанием бенз[б]флуорантена, бенз[к]флуорантена, индено[1,2,3-сd]пирена. Достоверная связь наблюдается также при использовании выборок показателей для каждого разреза в отдельности. Для ГК связь степени ароматичности с количеством ПАУ менее выраженная. Коэффициенты корреляции доли ароматических фрагментов ГК для разрезов 2014–1, 2014–2 с долей 5–6-ядерных ПАУ ($r = 0.18–0.66$), бенз[к]

флуорантена ($r = 0.65–0.70$), бенз[а]пирена ($r = 0.43–0.50$), бенз[ghi]перилена ($r = 0.16–0.65$, $n = 18$, $P = 0.95$, $r_{(кр.)} = 0.67$). Эти данные не свидетельствуют об образовании ПАУ из структур ГВ, однако можно говорить о единой системе почвенных процессов, приводящих к накоплению в торфяных слоях на границе сезонно-талого слоя и слоях на глубине 150–175 см «тяжелых» полиаренов и трансформации ГВ.

Таблица 6. Значения коэффициентов корреляции (r) массовой доли ПАУ с относительной долей ароматических фрагментов фульвокислот ($n = 18$, $p \leq 0.05$, $r_{(кр.)} = 0.47$) корреляционного анализа, F-критерия Фишера, фактический уровень значимости (p) дисперсионного анализа

Показатель	Ar-H			Ar-O		
	r	F-критерий	p	r	F-критерий	p
Сумма ПАУ	0.54	5.32	0.014	0.54	6.50	0.009
2–4-ядерные ПАУ	0.24	0.51	0.80	0.07	1.29	0.303
5–6-ядерные ПАУ	0.54	5.99	0.010	0.55	6.55	0.009
Пирен	0.42	1.67	0.240	0.55	5.51	0.016
Бенз[б]флуорантен	0.68	16.65	0.000	0.61	13.05	0.001
Бенз[к]флуорантен	0.64	16.05	0.000	0.61	9.21	0.002
Бенз[а]пирен	0.50	10.90	0.001	0.60	7.22	0.006
Дибенз[а, h]антрацен	0.51	24.29	0.000	0.69	8.89	0.003
Бенз[ghi]перилен	0.52	5.93	0.010	0.53	5.76	0.014
Индено[1,2,3-сd]пирен	0.60	48.70	0.000	0.52	6.50	0.009

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием современных физико-химических методов анализа выявлены особенности вертикального распределения водорастворимого фенола и полициклических ароматических углеводов в торфяниках лесотундровой зоны Республики Коми. В сезонно-оттаивающих горизонтах накопление фенола объясняется как изменением степени разложения растительности, так и ее видовым составом, а также следствием криогенных процессов. Фенол в слоях многолетней мерзлоты торфяников связан с определенными группами растительных остатков, как правило, осок (*Carex*) и ивы (*Salix*), находится в законсервированном состоянии и не подвержен трансформации по сравнению с сезонно-оттаивающими слоями.

В сезонно-талом слое суммарное содержание ПАУ практически не изменяется для сухоторфяной мерзлотной почвы бугров под моховой растительностью, обладающей термоизолирующими свойствами, и увеличивается в почве оголенных торфяных пятен, которая прогревается в летний период и продуцирует полиарены при более интенсивном разложении растительных остатков торфа. На границе мерзлоты в сезонно-оттаивающих (35–40 см) и мерзлотных (40–60 (80) см) горизонтах происходит значительный прирост ПАУ, в основном высококонденсированных 5–6-ядерных полиаренов. Полициклические ароматические углеводороды бугристых торфяников в мерзлотных горизонтах находятся в законсервированном состоянии и не подвержены трансформации по сравнению с сезонно-оттаивающими слоями. В результате динамических процессов оттаивания–замерзания на границе многолетней мерзлоты происходит взаимная трансформация законсервированных растительных остатков, гумусовых веществ и неспецифических органических соединений, приводящих к накоплению «тяжелых» структур ПАУ.

Таким образом, количественное содержание фенола и ПАУ можно использовать в качестве маркера остатков растительности в органическом веществе почв в разные периоды голоцена. Полученные результаты по фоновому содержанию ароматических соединений также могут использоваться для оценки воздействия их на торфяники в зонах загрязнения при проведении экологического мониторинга регионального уровня.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № Гр. 115020910065, гранта РФФИ МОЛ_А_16-35-00218.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 287 с.
2. *Арчегова И.Б.* Влияние промораживания на сорбцию, состав, свойства гумусовых веществ // Почвоведение. 1979. № 11. С. 39–49.
3. *Арчегова И.Б.* Воздействие промораживания на состав новообразованного гумуса в модельном опыте // Известия сибирского отделения АН СССР. Сер. биологических наук. 1983. № 15. Вып. 3. С. 20–24.
4. Атлас почв Республики Коми / Коллектив авторов. Под ред. Г.В. Добровольского, А.И. Таскаева, И.В. Забоевой. Сыктывкар: ООО «Коми республиканская типография», 2010. 356 с.
5. *Блажей А., Шутый Л.* Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 1977. 239 с.
6. *Василевич Р.С., Габов Д.Н., Безносиков В.А., Груздев И.В., Лодыгин Е.Д.* Высоко- и низкомолекулярные органические соединения в тундровых торфяниках // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 1. С. 53–61.
7. *Василевич Р.С., Безносиков В.А.* Влияние изменения климата в голоцене на профильное распределение состава гумусовых веществ бугристых торфяников лесотундры // Почвоведение. 2017. в печати.
8. *Габов Д.Н., Безносиков В.А.* Полициклические ароматические углеводороды в тундровых почвах Республики Коми // Почвоведение. 2014. № 1. С. 30–38.
9. *Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М., Яковлева Е.В.* Закономерности формирования полициклических ароматических углеводородов в почвах северной и средней тайги // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1334–1343.
10. *Габов Д.Н., Безносиков В.А., Яковлева Е.В.* Трансформация неспецифических органических соединений в бугристых торфяниках // Почвоведение – продовольственной и экологической безопасности страны: матер. докл. VII съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева. Ч. 1. М., Белгород: Издательский дом «Белгород», 2016. С. 409–410.
11. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Флоровская В.Н., Алексеева Т.А., Козин И.С., Оглоблина А.И., Раменская М.Е., Теплицкая Т.А., Шурубор Е.И.* Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / Под ред. А.Н. Геннадиева, Ю.И. Пиковского. М.: МГУ, 1996. 196 с.
12. *Елин Е.С.* Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 392 с.
13. *Загоскина Н.В., Николаева Т.Н., Лапшин П.В., Заварзин А.А., Заварзина А.Г.* Водорастворимые фенольные соединения у лишайников // Микробиология. 2013. Т. 82. № 4. С. 434–441.

14. Енокян В.С. Карта четвертичных отложений, Серия Северо-Уральская. Q-41-V. Масштаб 1:200000. Министерство геологии и охраны недр СССР. 1959.
15. Каширцев В.А., Гайдук В.В., Чалая О.Н., Зуева И.Н. Геохимия биомаркеров и катагенез органического вещества меловых и кайнозойских отложений индигиро-зырянского прогиба (Северо-Восточная Якутия) // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 8. С. 1027–1039.
16. Кухаренко Т.А., Беликова В.А., Мотовилова Л.В. Окисление фракций и производных гуминовых кислот перманганатом калия в щелочной среде // Почвоведение. 1971. № 5. С. 84–94.
17. Максимова Л.Н., Оспенников Е.Н. Эволюция болотных систем и мерзлотных условий большеземельской тундры в голоцене // Криосфера Земли. 2012. Т. XVI. № 3. С. 53–61.
18. Нечаев Л.В. Взаимодействие гуминовых кислот верхового торфа и их фракций с нафталином в водных средах // Автореф. дис. ... уч. ст. канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 2014. 111 с.
19. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 2. С. 56–63.
20. Пьявченко Н.И. Бугристые торфяники. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 278 с.
21. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
22. Шанина С.Н., Голубев Е.А., Бурдельная Н.С. Углеводороды биомаркеры в шунгитах Карелии // Геохимия. 2013. № 9. С. 842–848.
23. Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в почвах и растениях нижнего яруса южной кустарниковой тундры в условиях техногенеза // Почвоведение. 2014. № 6. С. 685–696.
24. Dahle S., Savinov V., Petrova V., Klungsøyr J., Savinova T., Batova G., Kursheva A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: Concentrations, geographical distribution and sources // Norsk Geologisk Tidsskrift. 2006. V. 86. № 1. P. 41–50.
25. Ortiz J.E., Torres T., Delgado A., Julià R., Lucini M., Llamas F.J., Reyes E., Soler V., Valle M. The palaeoenvironmental and palaeohydrological evolution of Padul Peat Bog (Granada, Spain) over one million years, from elemental, isotopic and molecular organic geochemical proxies // Organic Geochemistry. 2004. V. 35. P. 1243–1260.
26. Pancost R.D., Baas M., Geel van B., Sinninghe Damsté J.S. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog // Organic Geochemistry. 2002. V. 33. P. 675–690.
27. Plaza C., Xing B., Fernandez J.M., Senesi N., Polo A. Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by humic acids formed during composting // Environmental Pollution. 2009. V. 157. P. 257–263.
28. Routh J., Hugelius G., Kuhry P., Filley T., Tillman P.K., Becher M., Crill P. Multi-proxy study of soil organic matter dynamics in permafrost peat deposits reveal vulnerability to climate change in the European Russian Arctic // Chemical Geology. 2014. V. 368. P. 104–117.
29. Swift R.S. Methods of Soil Analysis // Soil Sci. Soc. Amer. 1996. V. 3. P. 1018–1020.

REFERENCES

1. Aleksandrova, L.N. *Organicheskoe veshchestvo pochvy i protsessy ego transformatsii* [Organic matter in soil and the processes of its transformation]. Leningrad, Nauka, 1980, 287 p. (in Russian).
2. Archegova, I.B. *Vliyanie promorazhivaniya na sorbtitsiyu, sostav, svoistva gumusovykh veshchestv* [Influence of freezing on the sorption, structure and properties of humic substances]. *Pochvovedenie*, 1979, no. 11, pp. 39–49 (in Russian).
3. Archegova, I.B. *Vozdeistvie promorazhivaniya na sostav novoobrazovannogo gumusa v model'nom opyte* [Influence of freezing on composition of newly formed humus during the model experiment]. *Izvestiya sibirskogo otdeleniya AN SSSR, ser. biologicheskikh nauk*. 1983, no. 15, vyp. 3, pp. 20–24 (in Russian).
4. *Atlas pochv Respubliki Komi* [Soil atlas of the Komi Republic]. G.V. Dobrovolskii, A.I. Taskaev, I.V. Zaboeva, Eds. Syktyvkar, 2010, 356 p. (in Russian).
5. Blazhei, A., Shutyi, L. *Fenol'nye soedineniya rastitel'nogo proiskhozhdeniya* [Phenol compounds of plant origin]. Moscow, Mir, 1977, 239 p. (in Russian).
6. Vasilevich, R.S., Gabov, D.N., Beznosikov, V.A., Gruzdev, I.V., Lodygin, E.D. *Vysoko- i nizkomolekulyarnye organicheskie soedineniya v tundrovyykh torfyanikakh* [High- and low-molecular organic compounds in tundra peat bogs]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2015, no. 1, pp. 53–61 (in Russian).
7. Vasilevich, R.S., Beznosikov, V.A. *Vliyanie izmeneniya klimata v golotsene na profil'noe raspredelenie sostava gumusovykh veshchestv bugristykh torfyanikov lesotundry* [Influence of climate change in Holocene on the profile distribution of humus substance composition in hummocky peat bogs of the forest tundra]. *Pochvovedenie*, 2017, in press (in Russian).
8. Gabov, D.N., Beznosikov, V.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in tundra soils of the Komi Republic. *Eurasian Soil Science*, 2014, vol. 47, issue 1, pp. 18–25. doi: 10.1134/S1064229313110033
9. Gabov, D.N., Beznosikov, V.A., Kondratenok, B.M., Yakovleva, E.V. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in northern and middle taiga soils.

- Eurasian Soil Science*, 2008, vol. 41, issue 11, pp. 1180–1188. doi: 10.1134/S1064229308110069.
10. Gabov, D.N., Beznosikov, V.A., Yakovleva, E.V. *Transformatsiya nespetsificheskikh organicheskikh soedinenii v bugristykh torfyanikakh* [Transformation of oil organic compounds in cryoturbated peat bogs]. *Pochvovedenie – prodovol'stvennoi i ekologicheskoi bezopasnosti strany: materialy dokladov VII s'ezda Obshchestva pochvovedov im. V.V. Dokuchaeva. Chast' I*. [Soil science – to food and ecological safety of the Russia. Proc. VII symposium of Dokuchaev Russian Soil Sci. Society. Part I]. Moscow, Belgorod, Izd. «Belgorod», 2016, pp. 409–410 (in Russian).
 11. Gennadiev, A.N., Pikovskii, Yu.I., Florovskaya, V.N., Alekseeva, T.A., Kozin, I.S., Ogloblina, A.I., Ramenskaya, M.E., Teplitskaya, T.A., Shurubor, E.I. *Geokhimiya politsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov v gornykh porodakh i pochvakh* [Geochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in rocks and soils]. A.N. Gennadiev, Yu.I. Pikovskii, Eds Moscow, Izd. Mosk. univ., 1996, 196 p. (in Russian).
 12. Elin, E.S. *Fenol'nye soedineniya v biosfere* [Phenol compounds in the biosphere]. Novosibirsk, Izd-vo SO RAN, 2001 392 p. (in Russian).
 13. Zagorskina, N.V., Nikolaeva, T.N., Lapshin, P.V., Zavarzin, A.A., Zavarzina, A.G. Water-soluble phenolic compounds in lichens. *Microbiology*, 2013, vol. 82, issue 4, pp. 445–452. doi: 10.1134/S0026261713030132.
 14. Enokyan, V.S. *Karta chetvertichnykh otlozhenii, Seriya Severo-Ural'skaya. Q-41-V. Masshtab 1:200000*. [Map of Quaternary deposits, Northern Urals series. Q-41-V. Scale 1:200000]. Ministerstvo geologii i okhrany nedr SSSR, 1959 (in Russian).
 15. Kashirtsev, V.A., Gaiduk, V.V., Chalaya, O.N., Zueva, I.N. Geochemistry of biomarkers and catagenesis of organic matter of Cretaceous and Cenozoic deposits in the Indigirka–Zyryanka basin (northeastern Yakutia). *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, issue 8, pp. 787–797. doi:10.1016/j.rgg.2012.06.006
 16. Kukhareno, T.A., Belikova, V.A., Motovilova, L.V. *Okislenie fraktsii i proizvodnykh guminovykh kislot permanganatom kaliya v shchelochnoi srede* [Oxidation of fractions and derivatives of humic acids with potassium permanganate in the alkaline environment]. *Pochvovedenie*, 1971, no. 5, pp. 84–94 (in Russian).
 17. Maksimova, L.N., Ospennikov, E.N. *Evolutsiya bolotnykh sistem i merzlotnykh uslovii bol'shezemel'skoi tundry v golocene* [Evolution of mire systems and permafrost of bolshezemel'skaya tundra in Holocene]. *Kriosfera Zemli*, 2012, vol. XVI, no. 3, pp. 53–61 (in Russian).
 18. Nechaev, L.V. *Vzaimodeistvie guminovykh kislot verkhovogo torfa i ikh fraktsii s naftalinom v vodnykh sredah* [Interaction of humic acids from high peat and their fractions with naphthalene in aqueous environments]. Extended abstract of Cand. Sci. Dissertation (Chem.). Tomsk, 2014, 111 p. (in Russian).
 19. Orlov, D.S. *Guminovye veshchestva v biosfere* [Humic substances in the biosphere]. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*. 1997, no. 2, pp. 56–63 (in Russian).
 20. P'yavchenko, N.I. *Bugristye torfyaniki* [Tuberous peatlands]. Moscow, Izd. AN SSSR, 1955, 278 p. (in Russian).
 21. Rovinskii, F. Ya., Teplitskaya, T.A., Alekseeva, T.A. *Fonovyi monitoring politsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov* [Background monitoring of polycyclic aromatic compounds]. Leningrad, Gidrometeoizdat, 1988, 224 p. (in Russian).
 22. Shanina, S.N., Golubev, E.A., Burdelnaya, N.S. Hydrocarbon biomarkers in shungites from Karelia. *Geochemistry International*, 2013, vol. 51, issue 9, pp. 758–763. doi: 10.1134/S0016702913080041.
 23. Yakovleva, E.V., Gabov, D.N., Beznosikov, V.A., Kondratenok, B.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and lower-layer plants of the southern shrub tundra under technogenic conditions. *Eurasian Soil Science*, 2014, vol. 47, issue 6, pp. 562–572. doi: 10.1134/S1064229314060106.
 24. Dahle, S., Savinov, V., Petrova, V., Klungsøyr, J., Savinova, T., Batova, G., Kursheva, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: Concentrations, geographical distribution and sources. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 2006, vol. 86, no. 1, pp. 41–50.
 25. Ortiz, J.E., Torres, T., Delgado, A., Julià, R., Lucini, M., Llamas, F.J., Reyes, E., Soler, V., Valle M. The palaeoenvironmental and palaeohydrological evolution of Padul Peat Bog (Granada, Spain) over one million years, from elemental, isotopic and molecular organic geochemical proxies. *Organic Geochemistry*, 2004, vol. 35, pp. 1243–1260. doi: 10.1016/j.orggeochem.2004.05.013.
 26. Pancost, R.D., Baas, M., Geel, van B., Sinninghe Damsté, J.S. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Organic Geochemistry*, 2002, vol. 33, pp. 675–690. doi: 10.1016/S0146–6380(02)00048–7.
 27. Plaza, C., Xing, B., Fernandez, J.M., Senesi, N., Polo, A. Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by humic acids formed during composting. *Environmental Pollution*, 2009, vol. 157, pp. 257–263. doi:10.1016/j.envpol.2008.07.016.
 28. Routh, J., Hugelius, G., Kuhry, P., Filley, T., Tillman, P.K., Becher, M., Crill, P. Multi-proxy study of soil organic matter dynamics in permafrost peat deposits reveal vulnerability to climate change in the European Russian Arctic. *Chemical Geology*, 2014, vol. 368, pp. 104–117. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.12.022.
 29. Swift, R.S. Methods of soil analysis. *Soil Sci. Soc. Amer.*, 1996, vol. 3, pp. 1018–1020.

AROMATIC COMPOUNDS IN TUBEROUS PEATLANDS OF THE PERMAFROST AREA

D.N. Gabov, R.S. Vasilevich, E.V. Yakovleva, O.M. Zueva

*Institute of Biology, Komi Scientific Centre, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
ul. Kommunisticheskaya 28, Syktyvkar, Komi Republic, 167982 Russia. E-mail: gabov@ib.komisc.ru*

Qualitative and quantitative composition of phenol and polycyclic aromatic hydrocarbons was identified. Features of phenol and PAH distribution profiles in tundra tuberous peatlands were revealed. Accumulation of phenol and PAH in seasonally thawing horizons depends on vegetation decomposition level and species composition as well as on cryoturbation processes. In the permafrost horizons, the studied compounds are apparently related to the certain groups of plant residues. We found close relation between 5,6-nuclear PAH accumulation and composition of fulvic acids in the stratified peat layers. The data on PAH accumulation in conjunction with peatland paleobotanical analysis can be used to indicate vegetation using the Holocene peat formation periods. It also can be the starting point for the control content of the studied compounds to assess the changes in soils and vegetation in different types of landscapes during the local monitoring.

Key words: *phenol, polycyclic aromatic hydrocarbons, humic substances, forest-tundra, peatlands, indicators.*