

ОРИГИНАЛЬНЫЕ  
СТАТЬИ

УДК 630\*114.2

**НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ  
В ПОЧВЕННЫХ ВОДАХ ЛЕСОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА  
В УСЛОВИЯХ ВОЗДУШНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ\***

© 2011 г. Н. А. Артемкина<sup>1</sup>, Т. Т. Горбачева<sup>1</sup>, Н. В. Лукина<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН, 184200, Апатиты,  
Мурманская обл., ул. Академгородок 14а

E-mail: artemkina@inep.ksc.ru, gorbacheva@inep.ksc.ru

<sup>2</sup> Центр по проблемам экологии и продуктивности лесов РАН,  
117997, Москва, ул. Профсоюзная, д. 84/32

E-mail: lukina@cepl.rssi.ru

Поступила в редакцию 1.04.2011 г.

В водах Al-Fe-гумусовых подзолов еловых и сосновых лесов Кольского п-ова, подверженных воздушно-промышленному загрязнению, установлен качественный и количественный состав низкомолекулярных органических кислот. Среди кислот, идентифицированных в почвенных водах, преобладает лимонная кислота (ЛК). Значения ее концентраций составляют 7–315 мкмоль л<sup>-1</sup> (50–100% от общей суммы определяемых кислот). Определены внутрипрофильные и парцеллярные различия, сезонная динамика ЛК в условиях воздушного промышленного загрязнения. Концентрации ЛК и значения массовых ее потоков претерпевают существенные изменения на разных стадиях техногенной сукцессии.

*Низкомолекулярные органические кислоты, водорастворимое органическое вещество, почвенные воды, лимонная кислота, Кольский п-ов, аэротехногенное загрязнение.*

Органические моно-, ди- и трикарбоксильные кислоты, входящие в состав водорастворимого органического вещества различных типов почв, участвуют во многих химических реакциях в зоне ризосферы [14] и процессах почвообразования [11, 15, 17].

Исследования вод подзолов фоновых старовозрастных ельников и сосняков Кольского п-ова выявили наличие широкого ряда моно-, ди- и трикарбоновых кислот с доминированием ЛК. Винная, щавелевая, шикимовая, яблочная, малоновая, фумаровая, муравьиная и уксусная кислоты были идентифицированы на аналитическом уровне преимущественно в подстилочных водах. Расчет массовых потоков показал, что важным источником поступления низкомолекулярных алифатических кислот (НАК) в почвенные воды является выщелачивание из древесного полога,

однако в середине вегетационного периода крона может выполнять барьерные функции. В процессе миграции вод по органогенному горизонту почв происходит их обогащение органическими кислотами. Воды подзолов характеризуются биогеоценологической, парцеллярной и сезонной изменчивостью содержания НАК [1].

На Кольском п-ове функционируют самые крупные в Северной Европе источники выбросов загрязняющих веществ в атмосферу - комбинаты "Североникель" и "Печенганикель". Воздушное промышленное загрязнение соединениями серы и тяжелых металлов оказывает влияние на состав и количество НАК в почвенных водах, однако эта проблема в литературе практически не рассматривалась.

Цель данной работы – исследование качественного и количественного состава НАК в водах подзолов ельников и сосняков Кольского п-ова в условиях атмосферного загрязнения выбросами медно-никелевого комбината "Североникель".

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (10-04-00213-а) и Программы Президиума РАН "Биологическое разнообразие", подпрограммы "Разнообразие и мониторинг лесных экосистем".

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований послужили Al-Fe-гумусовые подзолы ельников и сосняков на Кольском п-ове на разных стадиях дигрессии биогеоценозов, обусловленной воздушным промышленным загрязнением выбросами медно-никелевого комбината “Североникель”. Фоновые объекты представлены ельником зеленомошно-черничным, формирующимся на морене, и ельником зеленомошным на флювиогляциальных отложениях (250 и 260 км от комбината, соответственно) и сосняками кустарничково-зеленомошным и кустарничково-лишайниковым на морене (270 и 260 км от комбината соответственно). Леса, подверженные воздушному загрязнению, представлены дефолированными лесами и техногенными редколесьями. Идентифицированы 2 стадии дефолирующих лесов: интенсификации дефолиации – ельник кустарничково-зеленомошный (100 км) и сосняк кустарничково-лишайниковый (48 км) и затухания дефолиации – ельник злаково-кустарничковый (28 км) и сосняк кустарничковый (31 км). Техногенные редколесья представлены еловым (7 км) и сосновым (10 км) редколесьями. Детальное описание площадок мониторинга приведено в работах [5, 6].

Отбор почвенных вод проводился в течение вегетационного периода года ежемесячно с помощью гравитационных лизиметров. Исследовался состав НАК подстилочных вод и вод минерального горизонта почв ( $O+E+V_{\text{hfa}}$ ). Качественный и количественный анализ НАК в составе вод подзолов проводили методом ВЭЖХ в изократическом режиме на жидкостном хроматографе “Стайер” (“Аквилон”, Москва) со спектрофотометрическим детектором UVV-104 (при длине волны 210 нм). Предколонка Carbo- $H^+$  ( $4 \times 3$  мм, “Phenomenex”, 8 мкм), колонка Rezex 8u 8% H. Org. Acid ( $300 \times 7.8$  мм, “Phenomenex”, 5 мкм). Элюент: 0.2% раствор  $H_3PO_4$  (pH  $\approx$  2.01). Скорость потока – 0.45 мл/мин, объем инъекции – 50 мкл, время хроматографирования – 26 мин. Пробы пропускали через мембранный фильтр 0.45 мкм компании Миллипор (Millipore, Bedford, США). Основные параметры хроматографического определения кислот представлены в работе [1].

Содержание общего углерода в водах определяли по результатам бихроматной и перманганатной окисляемости. Долю ЛК в составе водорастворимого органического вещества определяли как отношение концентрации углерода ЛК к содержанию общего углерода в водах.

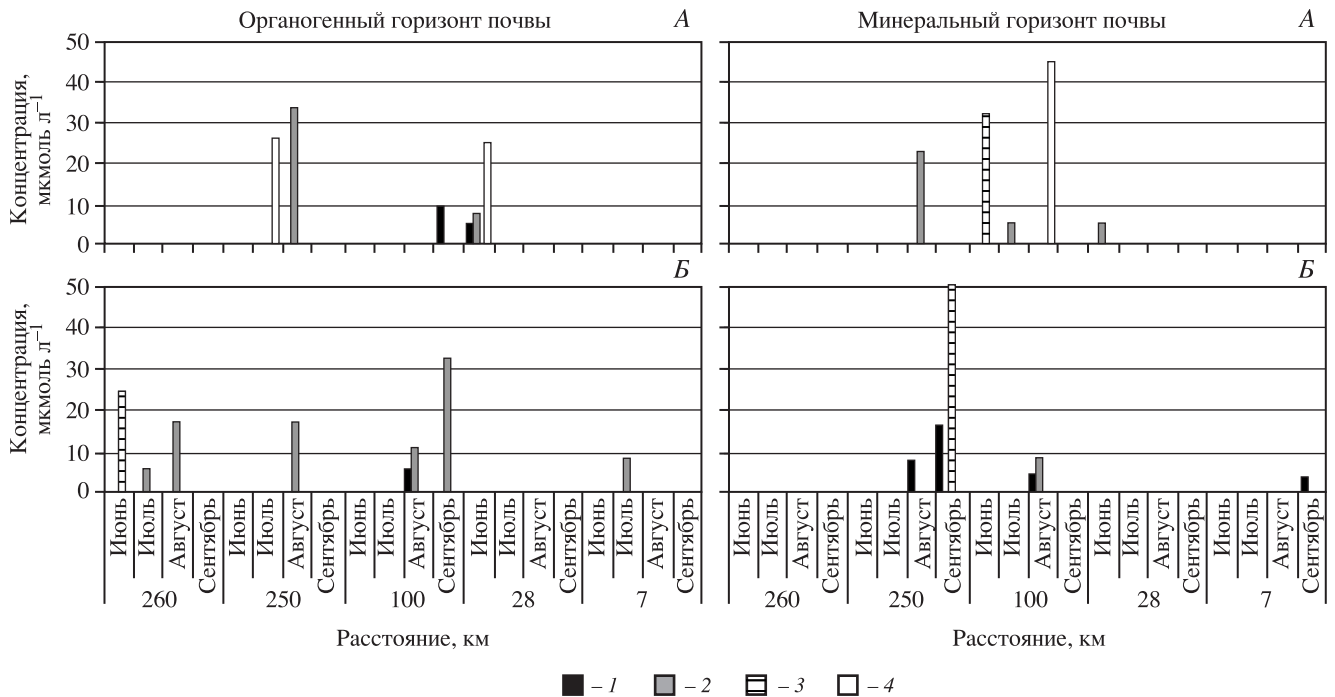
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Состав низкомолекулярных органических кислот**

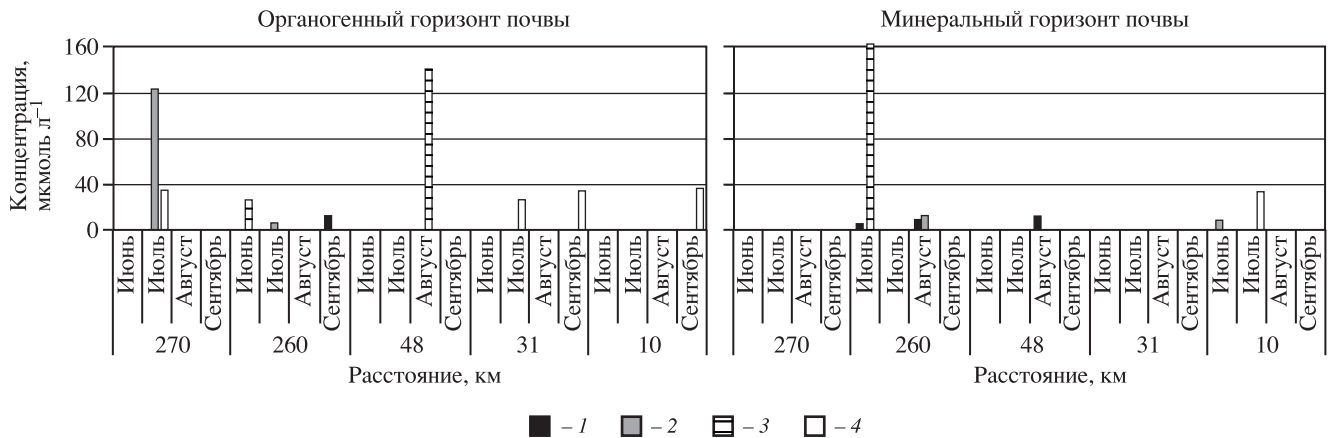
В лизиметрических водах определены щавелевая, лимонная, винная, яблочная, малоновая, муравьиная, уксусная и фумаровая кислоты. Обнаруженные нами кислоты ранее были идентифицированы в водах подзолистых и схожих по морфологии почв [1, 11, 13]. Концентрации алифатических ди- и трикарбокислых кислот, таких как щавелевая, малоновая, яблочная, винная и лимонная, колебались в диапазоне 0–250 мкмоль  $л^{-1}$ , достигая максимальных значений в водах из органогенных горизонтов почв [20]. Концентрации монокарбокислых кислот – муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной и молочной – изменялись в диапазоне 0–160 мкмоль  $л^{-1}$ , достигая максимума, напротив, в водах из минеральных горизонтов почв [18].

По результатам наших исследований, ЛК выступала в качестве доминирующего соединения в водах из всех горизонтов еловых и сосновых биоценозов, ее концентрации колебались в пределах 7–316 мкмоль  $л^{-1}$  (50–100% от общей суммы определяемых кислот) (табл. 1, 2). Одним из определяющих факторов качественного состава кислот в почвенных водах является микробиологическая активность, характеризующаяся различной пространственной и временной изменчивостью в лесных биогеоценозах, формирующихся в фоновых условиях и в условиях аэротехногенного загрязнения [7, 8]. Известно, что разложение органического вещества в почвах с получением НАК происходит преимущественно под воздействием грибов и бактерий [11, 16]. В подзолах Кольского п-ова обнаружены микроорганизмы (например, грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, бактерия *Bacillus licheniformis*) [2, 3], которые в процессе своей жизнедеятельности способны синтезировать/выделять ЛК [12].

Щавелевая, малоновая, фумаровая, а также винная и яблочная кислоты (рис. 1, 2) с концентрациями 1–33 мкмоль  $л^{-1}$  обнаружены в отдельных случаях преимущественно в подстилочных водах подкroновых и междкroновых пространств еловых биоценозов и подкroновых пространств сосновых биоценозов. Присутствие уксусной и муравьиной кислот в количестве 26–163 мкмоль  $л^{-1}$  в лизиметрических водах подстилки и в водах из минерального горизонта подкroновых пространств сосняков и ельников (рис. 1, 2) может являться следствием активного поступления органического вещества за счет интен-



**Рис. 1.** Концентрации органических кислот в лизиметрических водах ельников: А – под кроной; Б – между кронами (1 – винная кислота, 2 – яблочная кислота, 3 – муравьиная кислота, 4 – уксусная кислота).



**Рис. 2.** Концентрации органических кислот в лизиметрических водах подкروновых пространств сосняков: 1 – винная кислота, 2 – яблочная кислота, 3 – муравьиная кислота, 4 – уксусная кислота.

сивного вымывания из древесного полога и возможного формирования временных анаэробных микрозон [19].

**Сезонная изменчивость**

Лимонная кислота представлена в водах во все исследуемые периоды и в большей части почвенного профиля (табл. 1, 2). Максимальные концентрации ЛК в ельниках были отмечены в конце вегетационного периода (август – сентябрь) в подкروновых и межкروновых пространствах в фоновых условиях (260, 250 км), в дефолирующих лесах (100, 28 км) и техногенном редколесье.

Максимум массовых потоков ЛК с почвенными водами межкноновых пространств ельников на разных стадиях дигрессионной сукцессии и по всему почвенному профилю приходится, главным образом, на начало вегетации (июнь) – короткий период интенсивного дренирования почвенного профиля талыми снеговыми водами, и на конец вегетации (сентябрь) – период поступления значительного количества свежего растительного опада на поверхность почвы. Подобная тенденция была нами отмечена ранее для массовых потоков НАК подкноновых и межкноновых парцелл фоновых территорий [1].

**Таблица 1.** Содержание ЛК в подстилочных водах и водах, прошедших иллювиальный горизонт почвы ельников, на разных стадиях дигрессии

Р, км	Срок отбора проб	С <sub>ЛК</sub> , мкмоль л <sup>-1</sup>		С <sub>общ</sub> , мг л <sup>-1</sup>		Доля С <sub>ЛК</sub> от С <sub>общ</sub> , %		m <sub>1</sub> , ммоль м <sup>-2</sup>	m <sub>2</sub> , ммоль м <sup>-2</sup>	m <sub>3</sub> , ммоль м <sup>-2</sup>
		5 см	20 см	5 см	20 см	5 см	20 см	осадки	5 см	20 см
Под кроной										
260	Июнь	116	102	29.5	15.6	1.8	3.0	–	5.6	7.4
	Июль	165	–	30.5	–	2.4	–	1.7	4.4	–
	Август	222	–	100.9	–	1.0	–	0.4	2.7	–
	Сентябрь	178	–	103.8	–	0.8	–	0.9	6.2	–
250	Июнь	315	139	185.3	88.2	0.8	0.7	–	17.8	7.4
	Июль	156	103	65.2	58.0	1.1	0.8	0.4	2.3	1.4
	Август	172	122	79.2	72.9	1.0	0.8	0.9	3.2	0.3
	Сентябрь	297	171	180.5	114.4	0.7	0.7	0.3	2.0	0.6
100	Июнь	59	14	98.2	32.2	0.3	0.2	–	2.4	0.9
	Июль	103	56	51.3	39.0	0.9	0.6	1.8	3.8	0.6
	Август	121	55	58.7	30.5	0.9	0.8	0.2	0.9	0.05
	Сентябрь	158	–	117.4	–	0.6	–	1.4	2.6	–
28	Июнь	25	16	52.9	27.1	0.2	0.3	–	1.4	0.8
	Июль	108	–	49.4	–	1.0	–	0.3	6.4	–
	Август	114	72	55.1	17.5	0.9	1.9	0.3	3.0	1.1
	Сентябрь	–	35	–	23.4	–	0.7	1.2	–	0.4
7	Июнь	8	–	10.0	–	0.4	–	–	0.5	–
	Июль	41	25	41.5	10.0	0.4	1.1	0.4	2.6	0.8
	Август	100	48	39.2	10.1	1.2	2.2	0.6	6.9	0.1
	Сентябрь	39	10	20.7	12.6	0.8	0.3	0.7	2.6	0.01
Между кронами										
260	Июнь	22	4	21.5	8.0	0.5	0.2	–	1.5	0.2
	Июль	46	–	17.8	–	1.2	–	1.7	3.1	–
	Август	60	–	43.4	–	0.6	–	1.9	0.6	–
	Сентябрь	74	–	46.8	–	0.7	–	0.5	0.7	–
250	Июнь	122	85	46.6	41.6	1.2	0.9	–	8.2	5.7
	Июль	105	–	44.0	–	1.1	–	0.3	1.0	–
	Август	164	73	58.6	26.1	1.3	1.3	1.8	4.9	0.3
	Сентябрь	143	40	49.8	12.3	1.3	1.5	1.0	3.0	0.5
100	Июнь	132	40	40.1	23.1	1.5	0.8	–	8.6	2.7
	Июль	74	64	37.3	27.8	0.9	1.0	0.4	1.0	0.2
	Август	128	63	41.2	32.4	1.4	0.9	0.5	0.9	0.1
	Сентябрь	148	–	125.4	–	0.5	–	0.6	2.3	–
28	Июнь	64	44	20.9	31.7	1.4	0.6	–	3.4	2.8
	Июль	74	42	30.8	18.9	1.1	1.0	0.1	0.5	0.1
	Август	117	–	54.1	–	1.0	–	0.3	0.4	–
	Сентябрь	126	27	51.7	13.5	1.1	0.9	0.6	2.5	0.04
7	Июнь	45	25	25.0	21.8	0.8	0.5	–	0.5	0.2
	Июль	25	13	20.4	6.0	0.6	1.0	0.3	0.2	0.1
	Август	46	26	18.7	15.3	1.1	0.8	0.8	0.3	0.5
	Сентябрь	30	15	23.8	8.1	0.6	0.8	0.2	0.2	0.1

Примечание. В табл. 1 и 2: Р – расстояние от источника загрязнения, С<sub>ЛК</sub> – концентрация ЛК, С<sub>общ</sub> – содержание общего углерода, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> и m<sub>3</sub> – массовые потоки ЛК с атмосферными выпадениями и с почвенными водами, на глубине 5 см – содержание ЛК в подстилочных водах, 20 см – в водах, прошедших иллювиальный горизонт почвы, прочерк означает отсутствие воды в лизиметре.

**Таблица 2.** Содержание ЛК в подстилочных водах и водах, прошедших иллювиальный горизонт почвы сосняков, на разных стадиях дигрессии

Р, км	Срок отбора проб	С <sub>ЛК</sub> , мкмоль л <sup>-1</sup>		С <sub>общ</sub> , мг л <sup>-1</sup>		Доля С <sub>ЛК</sub> от С <sub>общ</sub> , %		м <sub>1</sub> , ммоль м <sup>-2</sup>	м <sub>2</sub> , ммоль м <sup>-2</sup>	м <sub>3</sub> , ммоль м <sup>-2</sup>
		5 см	20 см	5 см	20 см	5 см	20 см	осадки	5 см	20 см
Под кроной										
270	Июнь	251	–	193.3	–	0.6	–	–	13.4	–
	Июль	314	–	213.0	–	0.7	–	1.5	20.0	–
	Август	270	–	143.5	–	0.8	–	4.0	16.8	–
	Сентябрь	291	–	233.0	–	0.6	–	1.6	10.5	–
260	Июнь	75	47	47.5	38.0	0.7	0.6	–	5.0	3.1
	Июль	116	74	51.4	39.1	1.0	0.9	1.1	5.1	2.4
	Август	110	79	45.3	56.6	1.1	0.6	4.9	5.3	2.6
	Сентябрь	105	75	108.2	78.3	0.4	0.4	2.1	3.3	2.7
48	Июнь	114	47	66.0	27.3	0.8	0.8	–	0.8	1.9
	Июль	109	–	53.2	–	0.9	–	–	0.6	–
	Август	112	81	51.6	44.8	1.1	0.8	–	1.4	0.5
	Сентябрь	94	–	67.4	–	0.6	–	–	0.2	–
31	Июнь	78	31	33.3	15.2	1.1	0.9	–	5.2	0.1
	Июль	59	–	22.4	–	1.2	–	1.3	0.7	–
	Август	57	–	38.4	–	0.7	–	0.8	0.2	–
	Сентябрь	88	–	36.5	–	1.1	–	1.8	0.1	–
10	Июнь	–	25	–	9.8	–	1.1	–	–	1.4
	Июль	95	27	55.0	16.8	0.8	0.7	0.7	6.3	0.2
	Август	129	84	97.4	44.7	0.6	0.8	1.2	8.7	0.8
	Сентябрь	60	30	30.9	20.8	0.9	0.7	1.1	4.2	1.3
Между кронами										
270	Июнь	38	8	26.1	7.8	0.7	0.5	–	0.2	0.6
	Июль	62	–	29.6	–	0.9	–	1.7	0.1	–
	Август	66	–	26.2	–	1.1	–	4.4	0.1	–
	Сентябрь	47	–	33.4	–	0.6	–	0.4	0.2	–
260	Июнь	39	25	22.6	16.6	0.8	0.7	–	2.5	1.6
	Июль	115	47	55.5	28.1	0.9	0.7	0.5	5.4	0.1
	Август	114	76	61.8	35.4	0.8	1.0	2.7	5.6	0.4
	Сентябрь	78	49	56.0	27.7	0.6	0.8	0.3	4.1	0.2
48	Июнь	139	–	147.1	–	0.4	–	–	9.3	–
	Июль	145	–	77.0	–	0.8	–	–	0.7	–
	Август	109	–	46.3	–	1.1	–	–	1.1	–
	Сентябрь	132	–	98.2	–	0.6	–	–	1.3	–
31	Июнь	22	9	12.8	7.6	0.8	0.6	–	1.5	0.1
	Июль	52	18	22.5	10.5	1.0	0.8	0.6	3.5	0.1
	Август	69	35	32.0	17.1	1.0	0.9	0.8	4.7	0.4
	Сентябрь	66	39	23.1	7.1	1.3	2.5	0.3	4.5	0.6
10	Июнь	21	15	6.3	5.0	1.5	1.3	–	1.4	0.8
	Июль	60	37	26.0	19.6	1.0	0.8	0.5	0.9	1.8
	Август	60	40	25.8	25.3	1.1	0.7	1.2	0.9	1.9
	Сентябрь	37	19	13.2	11.9	1.2	0.7	0.2	2.4	1.0

Четких закономерностей в сезонном содержании ЛК в сосняках на разных стадиях дигрессии выявить не удалось, за исключением стадии техногенного редколесья. На стадии техногенного редколесья сосняков в подкروновых и межкروновых пространствах, в водах из органогенных и минеральных горизонтов почв концентрация ЛК повышается в августе. Коэффициенты вариации (С. V.) сезонной динамики составляют: 270 км – 9.6 и 24% для подкроновых и межкроновых парцелл, соответственно, 260 км – 18.1 и 41.4%, 48 км – 8.5 и 12.0%, 31 км – 21.7 и 41.4%, 10 км – 36.5 и 42.9%. Можно отметить, что межкроновые пространства отличаются большей сезонной вариабельностью содержания ЛК. Максимум массовых потоков ЛК с водами подстилки подкроновых пространств сосняков на разных стадиях дигрессионной сукцессии достигается в июле – августе (табл. 2).

Появление фумаровой кислоты в следовых количествах зафиксировано в составе вод сосняков в середине вегетационного периода. Яблочная кислота идентифицирована в лизиметрических водах преимущественно ельников на протяжении всего вегетационного периода (рис. 1, 2). Указанные кислоты, наряду с аконитовой и янтарной, являются промежуточными продуктами “цикла лимонной кислоты”, через который протекает разложение углеводов. Щавелевая кислота была обнаружена в лизиметрических водах органогенных и минеральных горизонтов почв сосновых биоценозов только в начале вегетационного периода (июнь). Одной из возможных причин может быть растворение части веделитов и вевелитов (оксалатов кальция) при достижении почвой положительных температур [10]. Присутствие малоновой кислоты установили в единичных случаях в органогенном горизонте почв межкроновых пространств ельников и подкроновых пространств сосняков в течение всего вегетационного периода.

### Пространственная изменчивость

*Биогеоценотическая изменчивость.* При сравнении еловых (здесь и далее, в среднем  $pH = 4.27$ ) и сосновых ( $pH = 3.62$ ) лесов одного и того же типа (кустарничково-зеленомошных) и формирующихся на одних и тех же почвообразующих породах (несортированная морена) обнаруживается, что концентрации ЛК в древесных парцеллах выше в водах сосновых лесов. В водах сосняков кустарничково-зеленомошных ( $pH = 3.62$ ) ЛК больше, чем в водах сосняков кустарничково-лишайниковых ( $pH = 3.91$ ). В подкроновых парцеллах ельников зеленомошно-черничных ( $pH = 4.27$ )

концентрация ЛК больше, чем в ельниках зеленомошных ( $pH = 4.36$ ). Суммируя вышеизложенное, отметим, что концентрация ЛК повышается при пониженных значениях  $pH$ . Комплексообразование с функциональными группами слабых кислот при низких значениях  $pH$  ограничено тем, что диссоциация кислотных групп подавлена [4], за счет чего усиливается переход ЛК в почвенный раствор в свободной форме.

*Парцеллярная изменчивость.* В почвенных водах фоновых ельников (260, 250 км) и сосняков (270, 260 км) были установлены четко выраженные парцеллярные различия, обусловленные влиянием дерева: в водах подкроновых участков концентрация НАК в 1.5–2.5 раза выше, чем межкроновых [1]. Однако, если учитывать концентрацию только ЛК (табл. 1, 2), в середине вегетационного периода (июль – август) происходит нивелирование парцеллярных различий в фоновом сосняке кустарничково-лишайниковом (260 км).

В условиях воздушного промышленного загрязнения, обнаруженные в фоновых условиях, парцеллярные различия отчетливо не всегда выражены, либо носят обратный характер.

В водах подзолов сосновых биоценозов парцеллярные различия нивелированы в июле – августе на стадии затухающей дефолиации (31 км) и вновь проявляются на стадиях техногенного редколесья (10 км) и интенсификации дефолиации (48 км). Причем в последнем случае концентрация ЛК достоверно выше в межкроновом пространстве ( $n = 4, p < 0.05$ ). Такая же закономерность характерна для массовых потоков ЛК с водами подстилки дефолирующих сосновых лесов (31 и 48 км).

В содержании ЛК в почвенных водах еловых биоценозов на разных стадиях дигрессии нет четко выраженных достоверных парцеллярных различий ( $n = 12, p > 0.05$ ) (табл. 1). На стадиях техногенного редколесья ельников (7 км) и сосняков (10 км), на которых в межкроновых пространствах зеленые мхи и лишайники уже отсутствуют, значения массовых потоков ЛК с водами подстилки вновь выше в подкроновых пространствах.

*Внутрипрофильная изменчивость.* В условиях воздушного промышленного загрязнения, так же как и в фоновых условиях, воды из органогенных горизонтов отличаются самыми высокими концентрациями ЛК (табл. 1, 2). В процессе миграции вниз по почвенному профилю концентрация ЛК, как и концентрация общего углерода в целом, существенно снижается, что связано в основном с резким уменьшением органического

вещества и адсорбцией на минеральных поверхностях [1, 19].

Доля углерода ЛК в содержании общего углерода вод подзолов на протяжении всего почвенного профиля колеблется незначительно и составляет 0.5–2.4% (табл. 1, 2). Однако вклад ЛК в показатели кислотности всегда больше, что можно объяснить высоким содержанием карбоксильных групп [9]. Несмотря на низкое содержание, НАК играют важную роль во множестве почвенных процессов, таких как мобилизация питательных веществ растениями (например, Fe, Zn, P), защита корней растений, когда они подвергаются воздействию токсических концентраций Al, Cd, Cu в почвах с пониженным pH [14].

Коэффициент миграции ЛК ( $m_2m_3^{-1}$ ) (табл. 1, 2) имеет тенденцию к повышению в древесных парцеллах на стадии техногенного редколесья (7 и 10 км для ельников и сосняков, соответственно) и в межкروновых парцеллах на стадии затухающей дефолиации (28 и 31 км). Причиной является уменьшение содержания органического вещества в органогенных горизонтах почв на данных стадиях техногенной сукцессии [5], а, следовательно, снижение конкуренции специфических соединений за адсорбционные центры минерального горизонта [1].

### Зависимость содержания ЛК от уровня загрязнения

Качественные и количественные характеристики кислот в составе почвенных вод во многом зависят от типа биогеоценоза, а, следовательно, от стадии дигрессии лесных биогеоценозов под воздействием антропогенных факторов. В качестве фона выбраны преимущественно леса того же типа, произрастающие на схожих по составу почвообразующих породах (морена), как и все объекты, подверженные загрязнению.

В еловых биогеоценозах в качестве фона выступил ельник зеленомошно-кустарничковый (250 км; табл. 1). Для подкروновых пространств были установлены достоверные различия ( $p < 0.05$ ) в содержании ЛК между фоновым ельником (250 км) и стадиями дигрессии (100, 28 и 7 км). Приведенные в табл. 1 данные показывают, что происходит уменьшение концентрации ЛК в органогенном горизонте при приближении к источнику загрязнения. В еловых биогеоценозах межкروновых пространств содержание ЛК на стадии интенсификации дефолиации сравнимо с фоновыми значениями, в дальнейшем наблюдается снижение концентраций ЛК по мере приближения к источнику загрязнения, что характерно для всего вегетационного периода.

Обнаруженные закономерности снижения содержания НАК с приближением к источнику выбросов связаны с уменьшением величины опада напочвенного покрова и древесного яруса и снижением активности функционирования корней растений в почве под воздействием поллютантов [5, 14].

Показатель массовых потоков ЛК с водами органогенного горизонта подкроновых пространств ельников на разных стадиях дигрессии, исключая единичные повышения, в среднем составляет 2.3 ммоль  $m^{-2}$  (С.В. 41.7%).

В сосновых биогеоценозах в качестве фона выступил сосняк кустарничково-лишайниковый (260 км) (табл. 2). В органогенном горизонте почв подкроновых парцелл на разных стадиях дигрессии концентрация ЛК остается довольно постоянной величиной (С.В. составляет 14.2%), за исключением стадии затухающей дефолиации (31 км), на которой обнаружено достоверное снижение в содержании ЛК по сравнению с фоном.

Стадию техногенного редколесья (10 км) дополнительно сравнили с фоновым сосняком кустарничково-зеленомошным (270 км), так как неизвестно, к какому типу принадлежал лес (10 км) до техногенного воздействия. Выявили достоверное ( $p < 0.001$ ) уменьшение концентрации ЛК в импактной зоне в органогенном горизонте почв в подкроновом пространстве. В межкроновом пространстве статистически значимых различий не обнаружено.

В сосновых биогеоценозах межкроновых пространств наблюдается нелинейная зависимость с максимумом содержания ЛК в лизиметрических водах дефолирующих лесов (48 км) с дальнейшим снижением концентраций по мере приближения к источнику загрязнения (рис. 3). На этой

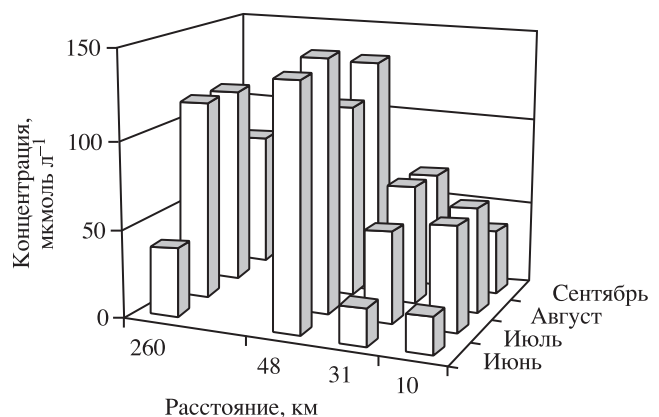


Рис. 3. Концентрация ЛК в органогенном горизонте почв межкроновых парцелл сосновых лесов.

стадии дигрессии в горизонте подстилки лишайниковых парцелл происходит возрастание содержания органического вещества в органогенных горизонтах почв – до 40%  $C_{орг}$  [5].

Массовый поток ЛК с водами подстилки подкروновых пространств на стадии соснового техногенного редколесья (в среднем 6.4 ммоль  $m^{-2}$ , 10 км) (табл. 2) сравним с массовым потоком ЛК в фоновом сосняке кустарничково-лишайниковом (4.7 ммоль  $m^{-2}$ , 260 км) и достоверно меньше массового потока ЛК в фоновом сосняке кустарничково-зеленомошном (15.2 ммоль  $m^{-2}$ , 270 км). Различия между фоновыми сосняками связаны с изменением концентраций ЛК.

Максимумы массовых потоков ЛК с водами подстилки межкروновых парцелл зафиксированы в фоновом сосняке кустарничково-лишайниковом (4.4 ммоль  $m^{-2}$ , 260 км) и на стадии затухающей дефолиации (3.6 ммоль  $m^{-2}$ , 31 км).

#### Потоки ЛК в системе “атмосфера – почва”

В результате сравнения массовых потоков в системе “атмосфера – почва” подкroновых и межкroновых пространств еловых и сосновых лесов, подверженных аэротехногенному загрязнению, установлено, что атмосферный поток значительно обогащается органическими кислотами в процессе миграции вод по органогенному горизонту почв (табл. 1, 2).

Происходит активное выщелачивание органических кислот из кроны еловых и сосновых биоценозов на всех стадиях дигрессии (табл. 1, 2). В отдельных случаях проявляются барьерные функции кроны и подстилки в отношении НАК, что уже было отмечено для фоновых ельников и сосняков [1].

**Выводы.** 1. В состав НАК лизиметрических вод ельников и сосняков входит широкий ряд алифатических кислот с абсолютным доминированием лимонной кислоты. Появление фумаровой и щавелевой кислот в следовых количествах отмечено в составе вод сосняков. Яблочная кислота идентифицирована в лизиметрических водах преимущественно ельников. Винная, малоновая, муравьиная и уксусная кислоты идентифицированы и в ельниках, и в сосняках.

2. Важным источником поступления НАК в почвенные воды является выщелачивание из древесного полога и опада. В процессе миграции вод по органогенному горизонту почв происходит их обогащение органическими кислотами по сравнению с атмосферными выпадениями.

3. Наблюдается тенденция уменьшения концентрации ЛК в водах из органогенных горизонтов почв подкroновых и межкroновых парцелл ельников при приближении к источнику загрязнения.

4. В сосновых биогеоценозах в древесных парцеллах на разных стадиях дигрессии концентрация ЛК остается довольно постоянной величиной. В межкroновых пространствах наблюдается нелинейная зависимость с максимумом содержания ЛК на стадии интенсификации дефолиации (48 км), с дальнейшим снижением концентраций по мере приближения к источнику загрязнения.

5. При увеличении техногенной нагрузки на еловые и сосновые леса происходит нивелирование, обнаруженных в фоновых условиях, парцеллярных различий в концентрации лимонной кислоты в водах из органогенных горизонтов.

6. Выявлена отчетливая сезонная вариабельность в содержании ЛК в водах еловых лесов, как в фоновых условиях, так и в условиях воздушного загрязнения: максимальные концентрации в ельниках наблюдаются в конце вегетационного периода. Четких закономерностей в сезонном содержании ЛК в водах сосновых лесов на разных стадиях дигрессии выявить не удалось, за исключением стадии техногенного редколесья, на которой ЛК накапливалась, так же как и в еловых лесах, в конце вегетационного периода.

7. Воздушное промышленное загрязнение влияет на концентрации и вариабельность НАК через изменение состава растительности (и опада) и, соответственно, типа леса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемкина Н.А., Горбачева Т.Т., Лукина Н.В.* Низкомолекулярные органические кислоты в почвенных водах лесов Кольского полуострова // *Лесоведение*. 2008. № 6. С. 37–44.
2. *Евдокимова Г.А., Зенкова И.В., Переверзев В.Н.* Биодинамика процессов трансформации органического вещества в почвах Северной Фенноскандии. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. 2002. 154 с.
3. *Евдокимова Г.А., Корнейкова М.В., Лебедева Е.В.* Сообщества микромицетов в почвах в зоне воздействия алюминиевого завода // *Микология и фитопатология*. 2007. Т. 41. Вып. 1. С. 20–28.
4. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 271 с.
5. *Лукина Н.В., Никонов В.В.* Биогеохимические циклы в лесах Севера в условиях аэротехногенного загрязнения. В 2-х частях. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. 1996. Ч. 1. 213 с.; Ч. 2. 192 с.



6. Лукина Н.В., Черненкова Т.В. Техногенные сукцессии в лесах Кольского полуострова // Экология. 2008. № 5. С. 329–337.
7. Никонов В.В., Лукина Н.В., Полянская Л.М., Паникова А.Н. Особенности распространения микроорганизмов в Al-Fe-гумусовых подзолах северотаежных еловых лесов: природные и техногенные аспекты // Микробиология. 2001. Т. 70. № 3. С. 374–383.
8. Полянская Л.М., Никонов В.В., Лукина Н.В., Паникова А.Н., Звягинцев Д.Г. Микроорганизмы Al-Fe-гумусовых подзолов сосняков лишайниковых в условиях аэротехногенного загрязнения // Почвоведение. 2001. Т. 70. № 2. С. 215–226.
9. Bergelin A., van Hees P.A.W., Wahlberg O., Lundstrom U. The acid-base properties of high and low molecular weight organic acids in soil solutions of podzolic soils // Geoderma. 2000. V. 94. P. 221–233.
10. Cromack K.JR., Sollins Ph., Graustein W.C., Speidel K., Todd A.W., Spycher G., Li Ch.Y., Todd R.L. Calcium oxalate accumulation and soil weathering in mats of the hypogeous fungus *Hysterangium crassum* // Soil Biology & Biochemistry. 1979. V. 11. P. 463–468.
11. Fox T.R., Comerford N.B. Low-molecular-weight-organic acids in selected forest soils of the southeastern USA // Soil Science Society American Journal 1990. V. 54. P. 1139–1144.
12. Grewal H.S., Kalra K.L. Fungal production of citric acid // Biotechnology Advances. 1995. V. 13, № 2. P. 209–234.
13. Griffiths R.P., Baham J.E., Caldwell B.A. Soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil // Soil Biology & Biochemistry. 1994. V. 26. P. 331–337.
14. Jones D.L. Organic acids in the rhizosphere – a critical review // Plant & Soil. 1998. V. 205. P. 25–44.
15. Lundstrom U.S., van Breemen N., Bain D. The podzolization process. A review // Geoderma. 2000. V. 94. P. 91–107.
16. Makela M., Galkin S., Hatakka A., Lundell T. Production of organic acids and oxalate decarboxylase in lignin-degrading white rot fungi // Enzyme & Microbial Technology. 2002. V. 30. P. 542–549.
17. Pohlman A.A., McColl J.G. Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution // Soil Science Society American Jour. 1988. V. 52. P. 265–271.
18. Sletten R.S., Ugolini F.C., Castelle A.J., Choi I.G., Hruitfiord B.F. Low molecular weight organic acids in soil solution of a subalpine spodosol. In: Agronomy abstracts. ASA. Madison, WI, 1988. P. 267.
19. Stevenson F. J. Humus Chemistry. N-Y.: John Wiley. 1994. 58 p.
20. Strobel B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution – a review // Geoderma. 2001. V. 99. P. 169–198.

## Low-Molecular-weight Organic Acids in Soil Water of Industrial Air Polluted Forests on Kola Peninsula

N. A. Artemkina, T. G. Gorbacheva, N. V. Lukina

In water solutions of Al-Fe-humus podzols of spruce and pine forests (Kola Peninsula) exposed to industrial pollution, the qualitative and quantitative composition of low-molecular-weight organic acids was analyzed. Among the acids identified in soil water, citric acid predominated. Its concentration was 7–315  $\mu\text{mol l}^{-1}$  (50–100% of the total content of the acids analyzed). The intraprofile and parcel differences and seasonal dynamics of the citric acid content in industrial air polluted soils were determined. The concentrations of citric acid and its mass fluxes differed at different stages of technogenic digression.