

## Гуминовые вещества и полициклические ароматические углеводороды в тундровых почвах

© 2015. В. А. Безносиков, д.с.-х.н., зав. лабораторией, Е. Д. Лодыгин, к.б.н., с.н.с., Д. Н. Габов, к.б.н., с.н.с., Р. С. Василевич, к.б.н., н.с.,  
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,  
e-mail: lodigin@ib.komisc.ru, gabov@ib.komisc.ru

Методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии идентифицированы функциональные группы и молекулярные фрагменты гумусовых веществ (ГВ) криогидроморфных и криоповерхностно-глеевых тундровых почв. Анализ препаратов ГВ показал, что молекулы гуминовых кислот (ГК) обогащены ароматическими фрагментами относительно фульвокислот (ФК). В углеродном скелете ФК преобладают алифатические цепочки и структуры типа углеводов, аминокислот. Предложен интегральный показатель гидрофобности ГВ, который позволяет косвенно оценить амфифильные свойства ГВ. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии проведено изучение состава полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в тундровых почвах. Дифференциация профиля по содержанию ПАУ для почв имеет отчетливо выраженный аккумулятивный характер. Пул полиаренов в почвах определяется процессами криогенеза и представлен, главным образом, низкомолекулярными 2–4-ядерными ПАУ; высокомолекулярные ПАУ в органогенных горизонтах составляют не более 20% от общего содержания полиаренов в почве, в минеральной толще 5,6-ядерные структуры практически отсутствуют.

Using the method of NMR-spectroscopy, we have identified functional groups and molecular fragments of humic substances (HSs) from cryo-hydromorphic and cryo-surface-gley tundra soils. By the analysis of HS preparations, molecules of humic acids (HAs) are better enriched with aromatic fragments than those of fulvic acids (FAs). Carbon skeleton of FAs is mostly composed of aliphatic chains and structures like carbohydrates and amino acids. We have proposed an integral index of HS hydrophobicity that allows for indirect assessment of HS amphiphilic properties. Composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tundra soils has been surveyed by the method of highly-efficient liquid chromatography. Soil profile differentiation by PAH content is of a prominent accumulative character. Accumulation of polyarenes in soils depends on cryogenesis processes. The pool of polyarenes in soils normally includes low-molecular-weight 2-4-nuclear PAHs; high-molecular-weight PAHs in soil organic horizons take less than 20% of total content of polyarenes in soils; mineral soil layer has practically no 5,6-nuclear structures.

Ключевые слова: тундра, гумусовые вещества, структурно-функциональный состав, ЯМР-спектроскопия, полициклические ароматические углеводороды.

Keywords: tundra, humic substances, structural and functional composition, NMR-spectroscopy, polycyclic aromatic hydrocarbons.

### Введение

Территория европейского северо-востока России – типичный мерзлотный регион циркулярного пояса Земли. Суровые климатические условия тундры способствуют глубокому промерзанию почвогрунтов, накоплению в них больших запасов холода, образованию многолетней мерзлоты. Влияние мерзлоты на почвообразование отмечалось многими исследователями [1, 2]. Над мерзлым слоем, который является водоупором, вследствие коагуляции органических веществ может происходить накопление гумуса, связанного с надмерзлотной ретинизацией, процессами криогенного массообмена, надмерзлотного оглеения, даже при небольшом годовом количестве осадков [3, 4]. Специальные исследования органического

вещества тундровых глеевых почв показали, что в его составе преобладают вещества неспецифической природы, в специфической части фульвокислоты резко преобладают над гуминовыми кислотами. Биоклиматические условия тундрового почвообразования определяют специфический спектр низкомолекулярных органических соединений. Однако гетерогенность этих классов соединений, а также широко используемые классические методы анализа органического вещества не позволяют с достаточной степенью уверенности судить о геохимической дифференциации низкомолекулярных органических соединений в почвах криолитозоны. К настоящему времени имеются работы с использованием современных физико-химических методов при исследовании структуры и трансформа-

ции гумусовых веществ в условиях таёжного почвообразования [5, 6], однако подобные исследования для почв тундровых ландшафтов единичны.

Полициклические ароматические углеводороды образуются в природных экосистемах, включая почвы, в результате биогеохимической трансформации органического вещества, а также имеют антропогенное происхождение: неполное сгорание органических материалов, что способствует постоянному присутствию данных соединений в объектах окружающей среды [7]. ПАУ обладают канцерогенными, мутагенными и токсическими свойствами и внесены в список приоритетных загрязнителей Агентством по охране окружающей среды США (US EPA). В почве полиарены вовлечены в процессы миграции и трансформации, поэтому в естественных условиях система накопления, биодеградации и миграции полиаренов находится в равновесном состоянии.

Вполне очевидно, что для дальнейшего познания фундаментальных процессов гумусообразования и накопления неспецифических органических соединений в тундровых почвах требуется переход на молекулярный уровень исследований с использованием современных физико-химических методов. Полученные результаты комплексного изучения геохимии специфических и неспецифических соединений тундровых почв, предлагаемая методология и использование передовых высокочувствительных хроматографических методов, будут способствовать пониманию фундаментальных процессов гумусообразования и созданию теоретических основ науки о сложных по составу, структуре природных низко- и высокомолекулярных соединениях в почвах в зоне криогенеза.

Цель работы – изучение молекулярного состава почвенного органического вещества: определение функциональных групп и молекулярных фрагментов препаратов ГК и ФК тундровых почв в целинных и освоенных экосистемах, изучение количественного и качественного состава полициклических ароматических углеводородов, выявление закономерностей накопления и миграции их в профилях криогенных почв.

### Объекты и методы

Исследования проведены в Большеземельской тундре в Воркутинском р-не Республики Коми, с распространением массивно-островной многолетней мерзлоты. Объектами

исследований были почвы южной кустарниковой подзоны: тундровые поверхностно-глеевые целинные, тундровые поверхностно-глеевые освоенные (криополугидроморфные) и типичной мохово-лишайниковой подзоны: тундровые торфянисто-глеевые, тундровые торфяно-глеевые (криогидроморфные).

Морфологическое описание, физико-химическая характеристика почв и более подробное описание гумусного состояния опубликованы ранее [8–10].

Экстракцию препаратов ГК и ФК проводили по методике, рекомендованной международным обществом по изучению гумусовых веществ [11]. Обессоливание препаратов ГК проводили методом диализа, ФК очищали на активированном угле (марка АГ-3) по Форситу [12] и обессоливали пропусканием через катионит КУ-2 в H<sup>+</sup>-форме. Спектры <sup>13</sup>C-ЯМР воздушно-сухих препаратов ГК и ФК регистрировали на ЯМР спектрометре JNM-ECA 400 (JEOL, Япония) с рабочей частотой 100.53 МГц с использованием твёрдофазной методики CP-MAS (кросс-поляризация с вращением под «магическим» углом). Частота вращения образца 6 кГц, время контакта 5 мс, время релаксации 5 с, количество накоплений 3500–13000 сканов. Химические сдвиги представлены относительно тетраметилсилана со сдвигом 0 ppm, в качестве стандарта использовали пик адамантана (в слабом поле) при 38,48 ppm. Для количественной обработки применяли численное интегрирование по областям, соответствующим расположению функциональных групп и молекулярных фрагментов, с использованием программы Delta v. 4.3.6. (JEOL, Япония). Содержание углерода и азота в почвах и препаратах ГВ определяли газохроматографически на CHNS-O – анализаторе EA-1110 (Италия).

В основу определения ПАУ в почвах положены методика [13], а также работа [14]. Качественное и количественное определение содержания ПАУ осуществляли методом обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии в градиентном режиме и спектрофлуориметрическом детектировании на хроматографе «Люмахром» (ООО Люмакс, Россия).

### Результаты и обсуждение

Для изучения особенностей структурно-функционального состава органического вещества тундровых почв нами были сняты <sup>13</sup>C-ЯМР-спектры (техника CP-MAS) пре-

паратов ГК и ФК. Все полученные спектры гумусовых кислот характеризуются широкими полосами поглощения, обусловленными перекрыванием большого количества сигналов. Максимумы интенсивности наблюдаются в диапазоне незамещённых алифатических фрагментов, в «углеводной», карбоксильной и ароматической областях спектра. Особенно интенсивные и сильно перекрывающиеся линии приходятся на «углеводную» область. Ввиду сильного перекрывания пиков, отнесение сигналов в твёрдофазных <sup>13</sup>C-ЯМР-спектрах возможно только по диапазонам,

согласно положению резонансов атомов со сходным химическим окружением.

Анализ <sup>13</sup>C-ЯМР-спектров препаратов гумусовых кислот исследованных почв позволил выделить диапазоны химических сдвигов, принадлежащих атомам углерода различных функциональных групп и молекулярных фрагментов ГК и ФК [6, 15] (табл. 1).

Для стандартизации количественных характеристик макромолекул ГВ использованы следующие параметры: отношение углерода ароматических структур к углероду алифатических цепей – Ar/AL [16], процентный

**Таблица 1**

Химические сдвиги атомов C<sup>13</sup> молекулярных фрагментов гумусовых кислот

Химический сдвиг, ppm	Тип молекулярных фрагментов
0-47	C, N-замещённые алифатические фрагменты метоксильные и O-, N-замещённые алифатические фрагменты алифатические фрагменты, дважды замещённые гетероатомами (в т. ч. углеводные) и метиновый углерод простых и сложных эфиров
47-60	
60-105	
105-144	C, N-замещённые ароматические фрагменты
144-164	
164-183	O, N-замещённые ароматические фрагменты карбоксильные группы, сложные эфиры, амиды и их производные хинонные группы
183-190	
190-204	
	группы альдегидов и кетонов

**Таблица 2**

Интегральные показатели молекулярного состава гумусовых веществ тундровых почв

Горизонт	Глубина, см	Ar / AL*	Ароматичность, %	AL <sub>H,R</sub> + Ar <sub>H,R</sub> **, %	C,N-алкил / O,N-алкил***
<b>Гуминовые кислоты</b>					
тундровая поверхностно-глеевая освоенная					
Адер.	0-5	0,23	18,4	48,6	1,1
тундровая поверхностно-глеевая					
A0	0-5	0,27	21,5	44,7	0,8
торфянисто-тундровая глеевая					
O1	0-9	0,39	28,3	45,0	0,7
торфяно-тундровая глеевая					
O1	0-10	0,29	22,3	44,5	0,8
<b>Фульвокислоты</b>					
тундровая поверхностно-глеевая освоенная					
Адер.	0-5	0,04	4,1	12,9	0,1
тундровая поверхностно-глеевая					
A0	0-5	0,30	23,0	35,4	0,4
торфянисто-тундровая глеевая					
O1	0-9	0,21	17,4	26,7	0,2
торфяно-тундровая глеевая					
O1	0-10	0,16	13,9	29,3	0,4

Примечание:

\*сигналы от ароматических структур (Ar) суммировали по областям 105–164, 183–190 ppm, алифатических (AL) – 0–105, 164–183 и 190–204 ppm;

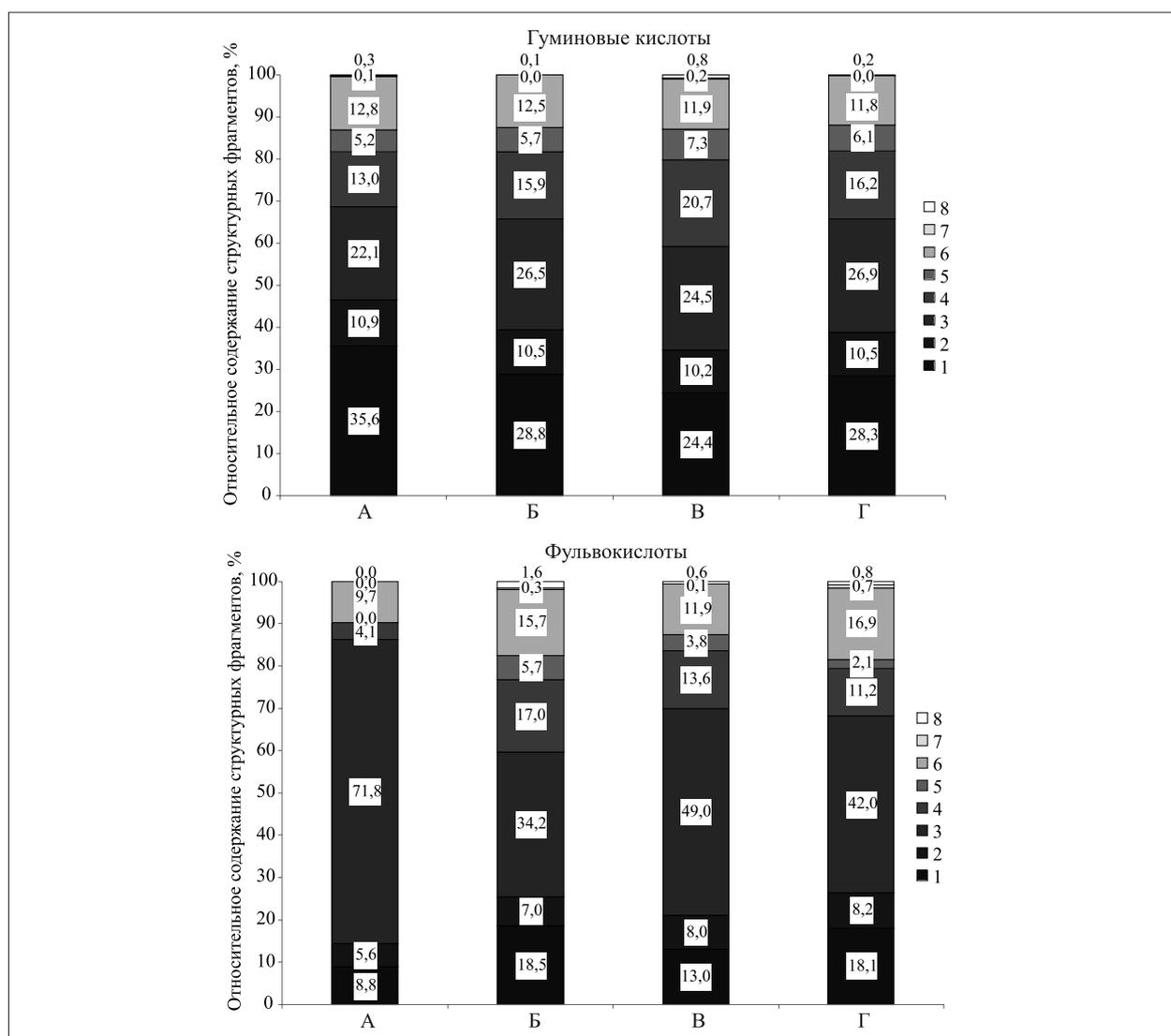
\*\* сигналы суммировали по областям 0–47 и 105–144 ppm;

\*\*\* сигналы от C,N-алкилов суммировали в диапазоне 0–47 ppm, O,N-алкилов по областям 47–60 и 60–105 ppm.

показатель ароматичности –  $Ar/(Ar+AL)$  [17] и степень разложения органического вещества (С,Н-алкил / О,Н-алкил) [18]. Кроме того, нами предложен интегральный показатель гидрофобности ГВ ( $AL_{H,R}+Ar_{H,R}$ ), представляющий собой суммарную долю неокисленных атомов углерода, т. е. замещённых атомами водорода или другими алифатическими фрагментами (табл. 2), который позволяет косвенно оценить амфифильные свойства ГВ.

Сравнительный анализ молекулярной структуры препаратов гуминовых и фульвокислот показал, что препараты ФК обогащены кислородсодержащими фрагментами, что обеспечивает их лучшую растворимость в

воде и миграционную способность по профилю почв по сравнению с ГК (рис. 1). Схожие результаты были получены при изучении тундровых почв Аляски [19]. Высокое относительное содержание карбоксильных групп в структуре ФК тундровых почв обуславливает их кислотную «агрессивность» по отношению к почвенным минералам и способность образовывать комплексные соединения с катионами железа, алюминия и других металлов, переводя их в растворимые формы. Низкая ароматичность ФК тундровых поверхностно-глеевых освоенных почв обусловлена повышенной минерализацией злаковой растительности по сравнению с мохово-лишайниковым опадом в



**Рис. 1.** Относительное содержание углерода (%) структурных фрагментов гуминовых и фульвокислот тундровых почв: А – тундровая поверхностно-глеевая освоенная, Б – тундровая поверхностно-глеевая, В – торфянисто-тундровая глеевая, Г – торфяно-тундровая глеевая. 1 – С,Н-замещённые алифатические фрагменты; 2 – метоксильные и О,Н-замещённые алифатические фрагменты; 3 – алифатические фрагменты, дважды замещённые гетероатомами (в т. ч. углеводные) и метиновый С простых и сложных эфиров; 4 – С,Н-замещённые ароматические фрагменты; 5 – О,Н-замещённые ароматические фрагменты; 6 – карбоксильные группы, сложные эфиры, амиды и их производные; 7 – хинонные группы; 8 – группы альдегидов и кетонов.

целинных поверхностно-глеевых почвах, что способствует быстрому «омолаживанию» ФК в освоенных почвах, которые наиболее интенсивно перерабатываются микроорганизмами, при этом уменьшая массовую долю ФК.

Анализ интегральных показателей молекулярного состава гумусовых веществ показал, что ГК, в целом, более зрелые и устойчивы к окислению (в т. ч. микробному) по сравнению с ФК (табл. 2). Суммарная доля неокисленных атомов углерода ГК лежит в диапазоне 44,5–57,6%, в то время как для ФК этот показатель заметно ниже – 12,9–44,2%. Оценка содержания функциональных групп и молекулярных фрагментов гуминовых кислот целинных тундровых почв свидетельствует об их схожем молекулярном составе. Некоторые отличия отмечены для тундровой поверхностно-глеевой освоенной почвы, ГК которой имеют относительно высокие значения соотношения С,Н-алкил / О,Н-алкил (1,1–1,9), что свидетельствует об их более значительной степени гумификации по сравнению с целинными аналогами.

Для численного описания строения гумусовых кислот нами был использован способ графического представления данных в координатах С,Н-алкил / О,Н-алкил –  $AL_{H,R} + Ar_{H,R}$  (рис. 2), который служит удобным приемом для демонстрации вклада процессов окисления (гумификации) и конденсации (устойчивости). Обособленное положение

ФК на диаграмме позволяет нам предположить, что механизм их образования из растительных остатков несколько иной, чем для ГК. Графико-статистический анализ демонстрирует более высокую окисленность ФК по сравнению с ГК, что указывает на развитие О,Н-замещённых алифатических фрагментов. ГК тундровых почв представлены менее окисленными соединениями и являются более устойчивыми к факторам окружающей среды.

Полученные аналитические материалы для исследуемых почв выявили влияние гидроморфизма на структурно-функциональный состав гумусовых соединений. Избыточное увлажнение приводит не только к аккумуляции ГВ, но и обуславливает накопление в криогидроморфных почвах ГВ, обогащённых алифатическими структурами.

Сравнительный анализ молекулярного состава гуминовых кислот тундровых почв показал, что исследованные препараты ГК почв Большеземельской тундры менее обогащены ароматическими структурами и содержат высокую долю алифатических фрагментов, по сравнению с ГК таёжных почв, которые содержат в своём составе значительное количество ароматических фрагментов (до 44,6%) [20, 21].

Общее содержание суммы ( $\Sigma PAU$ ) в горизонтах исследуемых почв варьирует в пределах от  $2,3 \pm 0,7$  до  $380 \pm 90$  нг/г. В составе органо-генных горизонтов тундровой поверхностно-глеевой, тундровой поверхностно-глеевой

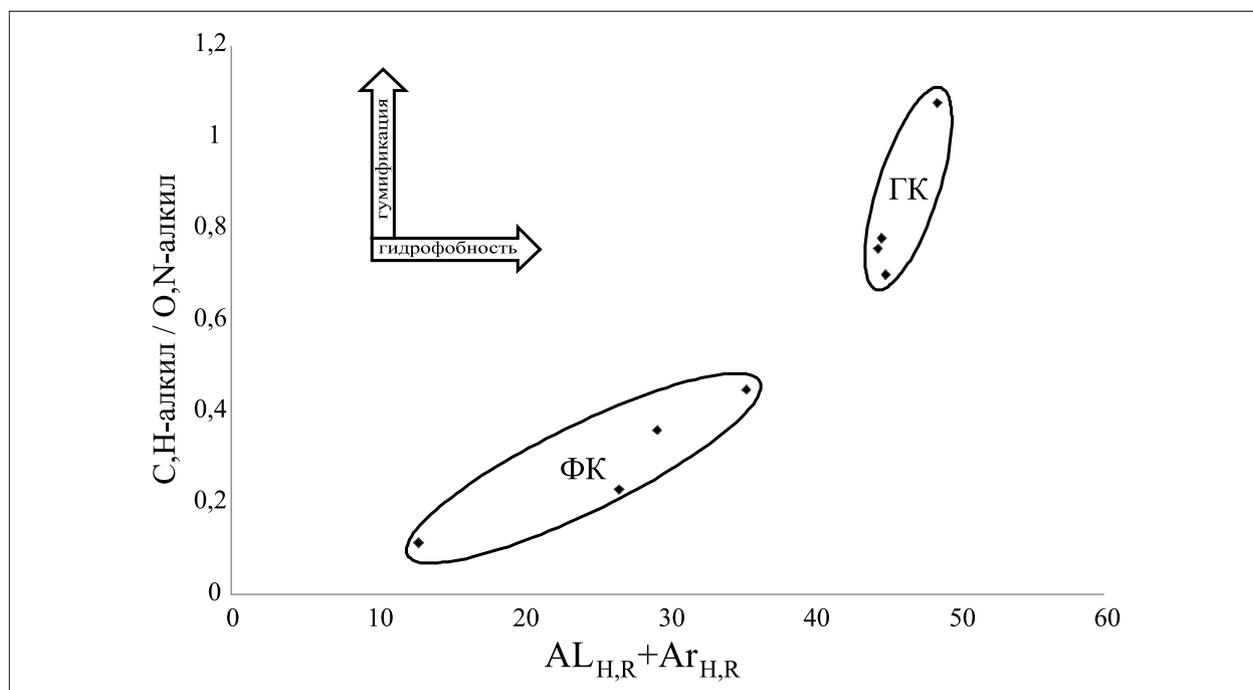


Рис. 2. Диаграмма интегральных показателей молекулярной структуры гуминовых и фульвокислот тундровых почв в координатах С,Н-алкил / О,Н-алкил –  $AL_{H,R} + Ar_{H,R}$ .

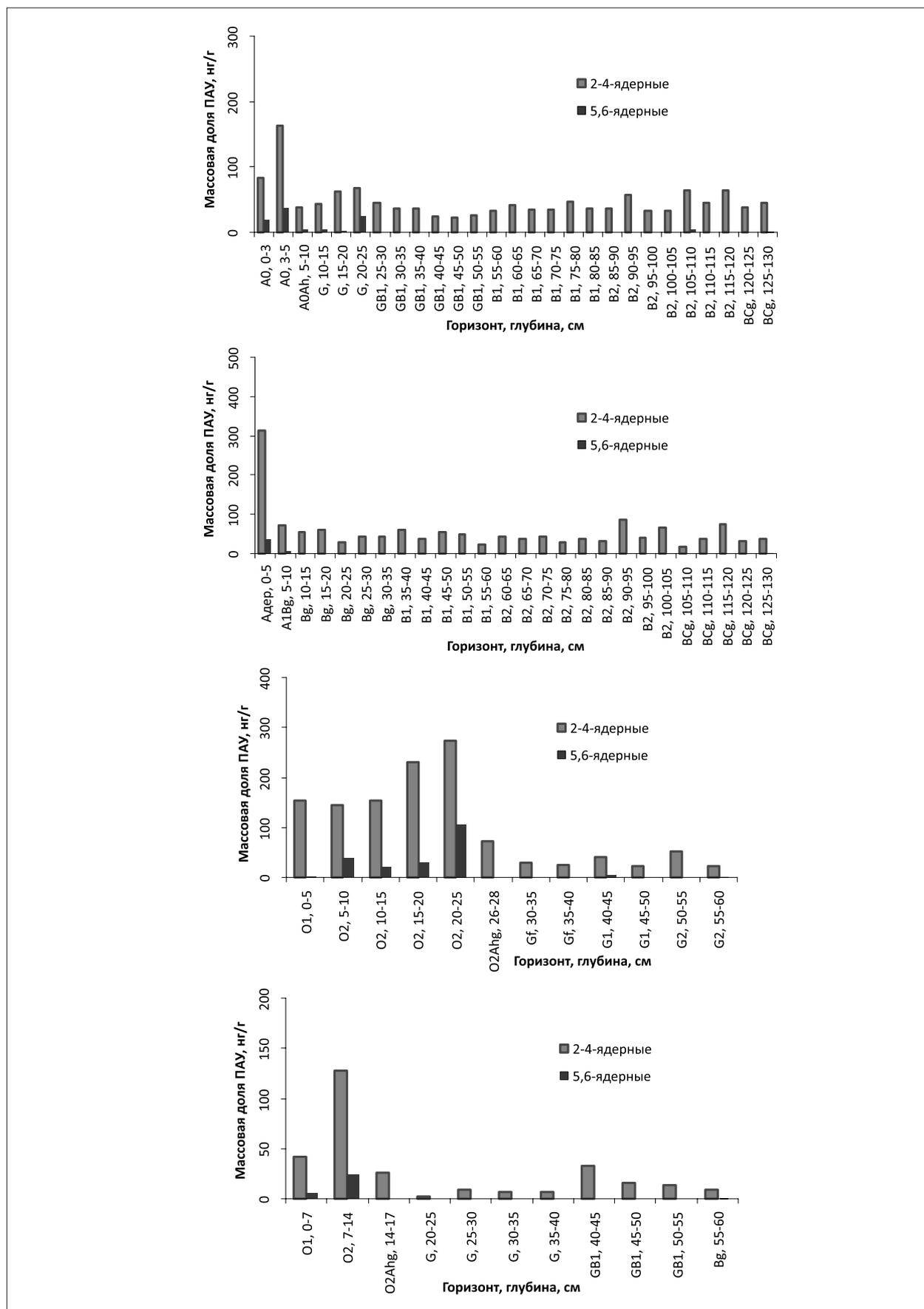


Рис. 3. Распределение низкомолекулярных и высокомолекулярных ПАУ по профилю тундровых почв: А – тундровой поверхностно-глеевой, Б – тундровой поверхностно-глеевой освоенной, В – торфянисто-тундровой глеевой, Г – торфяно-тундровой глеевой.

освоенной, тундровой торфянисто-глеевой, тундровой торфяно-глеевой почв наибольшим количеством представлены нафталин ( $43 \pm 10$ ,  $65 \pm 16$ ,  $27 \pm 9$  и  $52 \pm 12$  нг/г соответственно), фенантрен ( $24 \pm 8$ ,  $50 \pm 12$ ,  $18 \pm 6$  и  $45 \pm 11$ ), пирен ( $12 \pm 4$ ,  $30 \pm 10$ ,  $8,9 \pm 2,8$  и  $20 \pm 7$ ), флуорантен ( $14 \pm 4$ ,  $25 \pm 8$ ,  $10 \pm 3$  и  $17 \pm 5$ ), хризен ( $6,7 \pm 2,1$ ,  $17 \pm 5$ ,  $5,8 \pm 1,8$  и  $15 \pm 5$ ), бенз[b]флуорантен ( $4,6 \pm 1,5$ ,  $13 \pm 4$ ,  $5,2 \pm 1,7$  и  $6,7 \pm 2,1$ ), бенз[ghi]перилен ( $4,5 \pm 1,4$ ,  $16 \pm 5$ ,  $3,6 \pm 1,1$  и  $8,0 \pm 2,6$ ).

Специфичность вертикального распределения ПАУ в суглинистых поверхностно-глеевых почвах обуславливается криогенными процессами – режимом промерзания-оттаивания. Сезонно-мёрзлый слой в весенне-летний период является временным водоупорным горизонтом, который перемещается вниз по профилю по мере протаивания толщи почвы. Это способствует длительному застою влаги в верхней части минерального слоя профиля, переувлажнению, вследствие наличия в нём тиксотропных свойств и низкой фильтрующей способности. С наступлением морозного периода нисходящий ток почвенных растворов прерывается криогенной (морозной) миграцией влаги, и происходит направленное движение почвенных растворов к фронту промораживания.

Анализируя полученные материалы, можно отметить, что профили, как поверхностно-глеевой освоенной, так и целинных почв имеют одинаковый характер вертикального распределения полиаренов (рис. 3). Данные показывают, что вертикальная дифференциация ПАУ криоповерхностно-глеевых почв имеет аккумулятивный характер – наибольшие содержания ПАУ зафиксированы в верхних органогенных горизонтах, в которых выражена резкая локализация полиаренов в небольших по мощности слоях (0–5 см). Содержание суммы ПАУ в этих горизонтах довольно высокое –  $200 \pm 50$  нг/г в тундровой целинной поверхностно-глеевой почве и  $350 \pm 80$  нг/г – в освоенном аналоге. Заметное увеличение массовой доли полиаренов в органогенном горизонте поверхностно-глеевой освоенной почвы связано с освоением целинных тундровых поверхностно-глеевых почв и трансформации их под мятликово-лисохвостный луг. В освоенных почвах А дер. 0–5 см морфологически представляет собой в верхней части слаборазложившийся растительный материал (мятликово-лисохвостный опад и их корни), ниже бурый подгоризонт (3–5 см), который густо переплетён корнями трав, что является источником органического

вещества, и, как следствие, здесь увеличивается содержание ПАУ.

Профиль ПАУ криогидроморфных почв, сформированных на суглинистых породах, создаётся комплексом процессов: криогенного массообмена, мерзлотной ретинизации, гумусонакопления за счёт разложения главным образом корневого опада *in situ*. Для этих почв, формирующихся под растениями, характерна органофильность – приуроченность подземных побегов и корней к органогенному горизонту. Распределение ПАУ по профилю криогидроморфных почв имеет аккумулятивно-потечно-иллювиальный характер с максимумом содержания полиаренов в гумусово-аккумулятивном горизонте (гор. О) и резким его уменьшением в глеевом тиксотропном горизонте. Содержание ПАУ в слое 0–10 см тундровых торфянисто- и торфяно-глеевых почв составляет  $150 \pm 40$  и  $180 \pm 40$  нг/г соответственно. В нижней части органогенного горизонта торфяно-глеевой почвы (15–20 см) отмечено максимальное накопление полиаренов ( $380 \pm 90$  нг/г). Гор. O2Ahg является для криогидроморфных почвах субгоризонтом, образующимся в результате внутрпочвенного гумусонакопления. Он формируется на мерзлотной подошве верхней части гор. G. Внутрпочвенное накопление ПАУ в гор. O2Ahg происходит как за счёт миграции полиаренов из верхней части подстилки (мерзлотная ретинизация), с последующей деградацией (криогенная денатурация), так и за счёт термокапиллярного перемещения ПАУ к фронту промораживания. Данный горизонт, с одной стороны, является водоупором, а с другой – «насосом», обуславливающим возвратное перемещение (подтягивание) и внутрпочвенное закрепление части растворенных низкомолекулярных ПАУ в верхней части профиля в осенне-зимний период и накопление ПАУ.

В криогидроморфных почвах в гор. G увеличивается подвижность органических веществ, мощность пропитанного гумусом минерального тиксотропного слоя. В весенне-летний период высокая переувлажнённость, особенно верхней части тиксотропного горизонта, обуславливает увеличение потёчности гумуса, что приводит к растянутости гумусового профиля почв. В морозные периоды года почвенные растворы концентрируются в нижней части тиксотропного горизонта благодаря вымораживанию влаги и дальнейшей коагуляции и перевода их в труднорастворимое состояние. С этими процессами, по-

видимому, связано увеличение содержания ПАУ в гор. GB1.

Сопоставляя данные по содержанию ПАУ в профилях тундровых почв, следует отметить преобладание низкомолекулярных 2–4-ядерных ПАУ. Они мигрируют вниз по профилю в значительных количествах и в минеральных горизонтах являются преобладающими полиаренами. Высокомолекулярные 5,6-ядерные ПАУ вследствие своей низкой миграционной способности аккумулируются в органогенных горизонтах и в нижележащих горизонтах практически не обнаруживаются. Таким образом, характерной особенностью изучаемых почв с сезонно-талым слоем более 1 м является высокое содержание ПАУ в грубогумусовых органо-аккумулятивных горизонтах и резкое его уменьшение с глубиной, что характерно для условий несплошного залегания многолетнемерзлых пород.

### Заключение

Проведены исследования структурных характеристик гумусовых кислот почв, сформированных на покровных суглинках Большеземельской тундры европейского северо-востока России. Анализ молекулярного состава препаратов ГВ показал, что молекулы гуминовых кислот обогащены ароматическими фрагментами, относительно фульвокислот, в углеродном скелете которых преобладают алифатические цепочки и структуры типа углеводов и аминокислот. Структурно-функциональный состав гуминовых кислот тундровых почв менее обогащён ароматическими структурами по сравнению с ГК таёжных почв. Избыточное увлажнение приводит не только к аккумуляции ГВ, но и оказывает воздействие на их молекулярный состав, а именно, обуславливает накопление в криогидроморфных почвах ГВ, обогащённых алифатическими структурами.

Предложен интегральный показатель гидрофобности ГВ ( $AL_{H,R} + Ag_{H,R}$ ), представляющий собой суммарную долю неокисленных атомов углерода. Установлено, что ГК более зрелые и устойчивы к окислению по сравнению с ФК. Суммарная доля неокисленных атомов углерода ГК лежит в диапазоне 44,5–57,6%, в то время как для ФК этот показатель заметно ниже – 12,9–44,2%. ГК тундровых поверхностно-глеевых освоенных почв имеют более высокие значения соотношения C,H-алкил/O,N-алкил, что свидетельствует об их более высокой степени гумификации по

сравнению с целинными аналогами. Наличие карбоксильных, гидроксильных, карбонильных групп в сочетании с ароматическими структурами обеспечивает способность гумусовых кислот вступать в обменные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах.

Специфичность вертикального распределения ПАУ в суглинистых поверхностно-глеевых и криогидроморфных почвах обуславливается комплексом криогенных процессов. Распределение ПАУ по профилям тундровых почв имеет аккумулятивный и аккумулятивно-потечно-иллювиальный характер с максимумом содержания полиаренов в органогенных горизонтах. Пул полиаренов в исследованных почвах представлен, главным образом, легкими ПАУ – фенантеном, флуорантеном и пиреном. Тяжёлые ПАУ в органогенных горизонтах составляют не более 20% от общего содержания полиаренов в почве, в минеральной толще 5,6-ядерные структуры практически отсутствуют.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 13-04-00070, 14-04-31303 и УрО РАН № 15-2-4-5.*

### Литература

1. Гришина Л.А. Особенности формирования органического вещества почв в условиях криогенеза // Проблемы почвенного криогенеза. Сыктывкар. Коми филиал АН СССР, 1985. С. 49–50.
2. Иванова Е.Н., Полинцева О.А. Почвы Европейских тундр // Тр. Коми филиала АН СССР, 1952. Вып. 1. С. 72–122.
3. Игнатенко И.В. Почвы Восточноевропейской тундры и лесотундры. Л., Наука, 1979. 280 с.
4. Караваяева Н.А. Тундровые почвы Северной Якутии. М.: Наука, 1969. 208 с.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
6. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб: Изд-во СПбГУ, 2001. 216 с.
7. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Флоровская В.Н., Алексеева Т.А., Козин И.С., Оглоблина А.И., Раменская М.Е., Теплицкая Т.А., Шурубур Е.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996. 196 с.
8. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Фракционно-групповой состав гумуса криогенных поверхностно-глеевых и гидроморфных почв Большеземельской

тундры // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 3. 2012. Вып. 4. С. 107–120.

9. Габов Д.Н., Безносиков В.А. Полициклические ароматические углеводороды в тундровых почвах Республики Коми // Почвоведение. 2014. № 1. С. 30–38.

10. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Василевич Р.С. Молекулярный состав гумусовых веществ тундровых почв (<sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопия) // Почвоведение. 2014. № 5. С. 546–552.

11. Swift R.S. Methods of Soil Analysis // Madison (WI). Soil Sci. Soc. Amer. 1996. Pt. 3. P. 1018–1020.

12. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М., 1981. 272 с.

13. U.S. Environmental Protection Agency. Method 8310: Polynuclear aromatic hydrocarbons. 1986. Revision 0. 13 pp.

14. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почвах фоновых ландшафтов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 282–291.

15. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. В 2-х томах. М.: Мир, 1968. (Т. 1. 630 с.; Т.2. 468 с.).

16. Lorenz K., Preston C.M., Kandeler E. Soil organic matter in urban soils: Estimation of elemental carbon by

thermal oxidation and characterization of organic matter by solid-state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy // Geoderma. 2006. V. 130. P. 312–323.

17. Liang B.C., Gregorich E.G., Schnitzer M., Schulten H.R. Characterization of water extracts of two manures and their absorption on soils // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1996. V. 60. P. 1758–1763.

18. Baldock J.A., Preston C.M. Chemistry of carbon decomposition processes in forests as revealed by solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance // Carbon Forms and Functions in Forest Soils / Ed. by McFee W.W., Kelly J.M. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, 1995. P. 89–117.

19. Dai X.Y., Ping C.L., Candler R., Haumaier L., Zech W. Characterization of soil organic matter fractions of tundra soils in arctic Alaska by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy // Soil Sci. Soc. Am. J. 2001. V. 65. P. 87–93.

20. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А. Изучение молекулярной структуры гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв методом <sup>13</sup>C-ЯМР спектроскопии // Почвоведение. 2003. № 9. С. 1085–1094.

21. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Ванчикова Е.В. Функциональные группы фульвокислот торфянисто-подзолисто-глеевой почвы // Почвоведение. 2001. № 4. С. 430–435.