

===== ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВ ВТОРИЧНЫХ ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМ =====

УДК 631.417

ПУЛ ЛИГНИНОВЫХ ФЕНОЛОВ В ПОЧВАХ ВТОРИЧНЫХ ЛЕСОВ

© 2024 г. И. В. Ковалев^{а, *}, Н. О. Ковалева^а

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kovalevmsu@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 13.06.2024

Принята к публикации 14.06.2024 г.

Приведены характеристика пула лигнинных фенолов в почвах двух контрастных экосистем вторичных лесов: бореальных и тропических под разными породами деревьев и оценка скорости биохимической трансформации трудноразлагаемых соединений лигноцеллюлозной природы в них. Представлено подробное и сравнительное описание биохимии лигнина в почвах в экспериментах по искусственному облесению в Красноярском крае России (Gray Phaeozems Albic) и Амазонии, Бразилия (Xanthic Ferralsol). Лигнин в почвах определяли методом щелочного окисления в присутствии оксида меди при температуре 170°C под давлением в атмосфере азота. Лигнинные фенолы (ванилиновые, сиригилловые и циннамиловые) разделяли с помощью газовой хроматографии. Показано, что в почвах вторичных лесов, как бореальных, так и тропических, наблюдается быстрый процесс минерализации лигнина по сравнению с почвами естественных зональных экосистем. Характерным признаком процесса является значительное обогащение лигнина метаболитическим углеродом. Невысокое содержание биополимера наряду со значительной степенью окисленности и высокой степенью трансформации характерны для почв всех исследованных вторичных лесов и особенно — для тропических, что снижает потенциальные возможности последних как резервуаров стока углерода по сравнению с таежными почвами.

Ключевые слова: трансформация лигнина, вторичные леса, почвы бореальных лесов, почвы тропических лесов

DOI: 10.31857/S0032180X24110131, **EDN:** JNSNVL

ВВЕДЕНИЕ

Масштабное лесовосстановление и лесоразведение в разных регионах мира в части реализации Парижского соглашения 2015 г., ратифицированного 189 странами [4], направлено на ускорение стока и сокращение выбросов углерода. Главным планетарным депо углерода при этом считаются тропические и бореальные леса. Тропические леса называют “легкими планеты”. Между тем, известно [1], что лесные экосистемы средней и южной тайги, широколиственных лесов, тропических и субтропических лесов были практически полностью уничтожены по всему миру и продолжают сокращаться из-за лесных пожаров, интенсивного развития сельского хозяйства, городского строительства. Часть вырубленных лесных площадей возобновилась, бывшие пахотные почвы зарастают [19]. Поэтому современные лесные угодья в большинстве стран мира имеют не коренной, а вторичный характер.

Однако механизмы трансформации различных пулов органического вещества и стабилизации углерода в почвах при вторичном лесовосстановлении остаются малоизученными [22, 23, 32]. Наиболее устойчивой к разложению частью лесного опада является лигнин. Древесина хвойных деревьев содержит 25–33% лигнина, лиственных — 18–25% лигнина; травянистые растения накапливают 4–9% [13]. Сложная биохимическая структура биополимера с большим количеством ароматических и гидрофобных структур, а также его высокая устойчивость к микробной трансформации определяют долговременную сохранность лигнина в почвах и уникальную роль в процессах депонирования углерода в экосистемах [7, 15, 29]. Процессы разложения в почвах происходят за счет трансформации боковых цепочек биополимера микроорганизмами с образованием промежуточных нестабильных радикалов. За счет разрыва связей метоксильных групп, добавления гидроксильных и иных полярных групп в молекулу лигнина, а также доступного

кислорода или воды компактные гидрофобные структуры лигнина сильно разрыхляются, увеличивая его растворимость. Считается доказанным [10], что множественная, постепенная и продолжительная трансформация обеспечивает участие лигнина в образовании почвенного гумуса, а не реполимеризация отдельных фенольных мономеров в гуминовые кислоты, как предполагалось ранее.

Однако до сих пор неясно, какую роль играет лигнин в процессах секвестрации и депонирования органического углерода почвой при вторичном лесовосстановлении, какое характерное время необходимо лесной экосистеме для стабилизации поступающего в почву органического углерода [15, 24].

Цель работы — характеристика пула лигниновых фенолов в почвах двух контрастных экосистем вторичных лесов: бореальных и тропических под разными породами деревьев и оценка скорости биохимической трансформации труднорастворимых соединений лигниновой природы в них.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Почвенный покров экспериментальных площадок, заложенных в 1971 г. по инициативе Орловского [3] в южной тайге (50 км к северу от Красноярска) для изучения внутренних связей в системе почва—растение, представлен серыми почвами (Abic Greyzemic Phaozems [12]). Климат региона умеренно-континентальный с температурой июля +20°C и количеством осадков 500 мм. Территория “столетнего”, как называл его сам Н.В. Орловский, опыта площадью 1.7 га приурочена к обширной древней террасе р. Кача, на которой после раскорчевки вторичного березняка и использования земли в сельскохозяйственных целях под посадку картофеля и сенокос, в течение двух лет почва оставалась под паром. Затем на участках размером около 24 сотки каждый были высажены 2–3-летние саженцы основных лесобразующих пород Сибири: ели сибирской (*Picea obavata* Ledeb.), березы кустарниковой (*Betula fruticosa* Pall.), сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), осины обыкновенной (*Populus tremula* L.), лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и сосны (кедровой) сибирской (*Pinus sibirica* Du Tour). Контрольный участок размером 96 соток использовался в качестве пастбища под травяной ассоциацией. Схема подготовки эксперимента описана ранее [5, 25] и включала срезание гумусового слоя в целях выравнивания площадки с его последующим складированием в бурты, рыхление минеральной массы на глубину до 70 см и равномерную обратную засыпку гумусированным материалом, исключая площадки под травой. Образцы почв для анализа отбирали с глубины 0–10 см.

Второй объект исследования представляет собой экспериментально-производственные площадки научно-исследовательской станции Embrapa в бассейне р. Амазонки недалеко от Манауса, Бразилия (3°8' S, 59°52' W, 40–50 м над ур. м.). Ежегодное количество осадков 2622 мм, температура воздуха 26°C и влажность около 85% (средние значения за 1971–1993 гг.) [27]. Самые засушливые месяцы с июля по сентябрь, наиболее влажные — с февраля по апрель. В соответствии с Классификацией почв WRB [12], исследуемые объекты представляют собой ферралитные почвы (Ксантиковые Ферральсоли, Eutric Xanthic Ferralsols). Содержание питательных веществ, по данным [28], обычно низкое, pH верхнего слоя почвы составляет около 4.5. Содержание глины до 800 г/кг, почвы имеют очень низкую емкость катионного обмена в естественном состоянии, высокое насыщение алюминием. Содержание подвижного доступного фосфора — очень низкое. Общее содержание С и N уменьшается вниз по профилю, но все еще обнаруживается на глубине 2 м.

В исследование были включены следующие системы плантаций [27, 28]: купуаку (*Cupuaçu*, близкий родственник какао, который выращивают из-за ценной для соков фруктовой мякоти), бразильский орех урукум (*Urucum*), возделываемый из-за нетоксичного красного красителя и превосходной древесины. Кроме того, в исследование вошли и два вида деревьев из ближайшего первичного тропического леса: *Eschweilera* sp. (двудольное дерево “Мата-мата”) и *Oenocarpus bacaba* (пальма “Bacaba”), а также плантация производственной древесины Андрироба (*Andriroba*). Экспериментальные площадки, за исключением участков тропических лесов, были организованы в виде рандомизированного полного блока с пятью повторностями. Для коренных лесных видов было выбрано по три особи каждого вида в лесу, прилегающем к экспериментальным площадкам. Размер участка составлял 24 × 32 м для монокультур персиковых пальм и 48 × 32 м для остальных пород. Особый интерес представляет участок вторичного леса: место исследования впервые очищено от девственного леса в 1980 г. с использованием тяжелой техники для валкования и удаления пней, в 1981 г. на нем был поставлен эксперимент с каучуковыми деревьями (*Hevea brasiliensis*), который был заброшен в 1986 г. Развивающийся вторичный лес был очищен вручную в 1992 г., при этом на участке преобладают виды *Vismia*, которые являются характерными для растительности молодых залежей и деградированных земель в районе исследований.

Для определения содержания лигнина в почвах использовали методику Хеджеса, Манна [11] в модификации Амелунг [4]. Она включала окисление образца оксидом меди в щелочной среде при температуре 170°C под давлением после

предварительной дегазации смеси азотом; перевод гуминовых кислот в осадок; использование колонок C18 для концентрирования фенольных продуктов, дальнейшее высушивание колонок и растворение лигнинных фенолов в этилацетате с последующим эвапорированием этилацетата. Разделение составляющих лигнинных фенолов выполняли на газовом хроматографе HP6890 GC (Hewlett-Packard Palo Alto CA, США), оснащенном пламенно-ионизационным детектором с кварцевой капиллярной колонкой 30 м × 0.25 мм с силиконовой фазой OV5-1. В качестве основного и маркирующего газа служил азот. Температура инжектора — 250°C, температура детектора — 300°C. Для газохроматографического анализа ароматические альдегиды, кетоны и кислоты переводили в триметилсилиловые эфиры растворением полученного сухого экстракта в пиридине и BSTFA при комнатной температуре в течение 1–2 ч (время для полного силилирования подобрано экспериментально). Несмотря на то, что чувствительность метода мягкого щелочного окисления очень высока — позволяет определять микроколичества фенолов — могут быть потери продуктов разложения лигнина в процессе анализа.

Для повышения воспроизводимости результатов анализа в почвенные пробы перед щелочным окислением добавляли глюкозу в качестве катализатора окисления, внутренним стандартом выступал этилванилин, его выход в результате анализа принимался за 100% [6]. Для улучшения контроля за ходом анализа в качестве второго внутреннего стандарта за воспроизводимостью самого этилванилина перед дериватизацией в пробы добавляли фенилуксусную кислоту. Достоверными при этом двойном контроле считались результаты, ошибка опыта для которых составляла не более 5–10% (воспроизводимость по отношению к этилванилину 90–95%), остальные выбраковывались.

В результате анализа растительных тканей в почве идентифицированы фенолы [9], которые по своему биохимическому строению объединяются в четыре группы: ванилиновые (V), сирийские (S), циннамиловые — кумаровые (C) фенолы. Ванилиновые и сирийские фенолы распознаются в ходе анализа в форме альдегидов (al), кетонов и кислот (ac), а циннамиловые фенолы имеют только кислотные формы: феруловых и кумаровых кислот. Полученная сумма продуктов окисления лигнина (VSC) — это фенольные структуры без каких-либо изменений в ароматических частях молекул.

Содержание общего углерода в отобранных образцах почв определяли на CNS-анализаторе Vario EL, Elementar GmbH, Hanau. Статистическую обработку результатов выполняли с использованием программ Excel 2010 и Statistica 20 (StatSoft, Inc. США). Полученные данные представлены в виде среднего ± стандартное отклонение. Расчет

величины *t*-критерия для парных различий подтвердил значимость различий при $p < 0.05$ в величинах содержания суммы фенолов между вариантами вторичного леса и контролем (почва площадки без древостоя).

Для оценки степени трансформации биополимера в почвах (*Tr*, %) авторы [9] предложили формулу:

$$Tr = 74 - (100 - K)(1 + (Ac/Al)^v)^{-1},$$

где $(Ac/Al)^v$ — отношение содержания ванилиновых кислот к ванилиновым альдегидам (*v* — ванилиновые структуры), *K* — количество кетонов в исходных растительных тканях (19%). Показано, что по мере разложения биомолекул лигнина количество ароматических кислот в почве нарастает по отношению к ароматическим альдегидам.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследуемые серые почвы вторичных лесов (табл. 1) характеризуются разным содержанием органического углерода в гумусовых горизонтах: наибольшим (5.60–5.93%) в почвах площадок с лиственницей и травами, средним (3.04–4.14%) в почвах площадок с елью сибирской и сосной сибирской, наименьшим (2.65%) в почвах под березовой. Отношение C/N изменяется от очень низкого в почвах под березой и осинкой (37.9–41.1), до низкого — в почвах под хвойными деревьями и травами (15.9 и 19.1 соответственно). Реакция среды почв (pH_{H₂O}) нейтральная или близкая к нейтральной.

Максимальное содержание лигнина демонстрируют серые почвы под елью (4.98 ± 3.1 мг/г C_{орг}), а также — под лиственницей (5.18 ± 0.3 мг/г C_{орг}). Минимальным накоплением лигнина отличаются серые почвы площадок под сосной обыкновенной (1.52 ± 0.3 мг/г C_{орг}) и под осинкой (1.57 ± 0.2 мг/г C_{орг}).

Характеристики пула лигнинных фенолов в серых почвах вторичных лесов (табл. 2) подтверждают известные закономерности [31]. Так, содержание ванилина и ванилиновой кислоты в почвах под голосеменными деревьями, особенно под елью и сосной, превышает количество ванилиновых фенолов в почвах под покрытосеменными лиственными растениями — осинкой и березой, а также в почвах под травяными ассоциациями.

Количество сирийских фенолов близко к содержанию ванилиновых фенолов в почвах лиственных деленок (площадки под осинкой и березой). При этом содержание циннамиловых (коричневых) фенолов, таких как *n*-кумаровая и феруловая кислоты, больше в почвах площадки без древостоя по сравнению с почвами под древесными насаждениями. Исключение составляют почвы деленок под елью сибирской и лиственницей. В них высокое по сравнению с контролем содержание

Таблица 1. Химические свойства и содержание лигнина (VSC) в серых почвах (Phaozems Albic)

C _{орг} , %	N, %	C/N	VSC*, мг/г C _{орг}	VSC/N	pH _{H₂O}
Площадки под елью сибирской, <i>Picea obavata</i> Ledeb					
3.04	0.18	16.9	4.98 ± 0.1	27.7	5.55
Площадки под сосной обыкновенной, <i>Pinus sylvestris</i> L.					
2.86	0.18	15.9	1.52 ± 0.3	8.44	5.88
Площадки под сосной сибирской, <i>Pinus sibirica</i> Du Tour					
4.14	0.21	19.7	3.07 ± 0.7	14.6	6.02
Площадки под лиственницей, <i>Larix sibirica</i> L.					
5.60	0.24	23.3	5.18 ± 0.3	21.6	6.08
Площадки под осиной, <i>Populus trémula</i> L.					
3.29	0.08	41.1	1.57 ± 0.2	19.6	5.82
Площадки под березой, <i>Betula pendula</i> Roth					
2.65	0.07	37.9	2.65 ± 0.1	37.9	5.80
Площадки без древостоя					
5.93	0.31	19.1	3.62 ± 0.6	11.7	6.14

* Содержание лигнина (суммарное количество продуктов окисления лигнина (VSC), мг/г C_{орг}). Стандартное отклонение (X ± SE), n = 3.

Таблица 2. Содержание продуктов окисления лигнина (VSC, мг/г C_{орг}) в серых почвах

Ванилин	Ванилиновая кислота	Сирингиловый альдегид	Сирингиловая кислота	Кумаровая кислота	Феруловая кислота
Площадки под елью сибирской, <i>Picea obavata</i> Ledeb					
0.83 ± 0.11	1.57 ± 0.20	0.95 ± 0.50	0.72 ± 0.34	0.69 ± 0.31	0.79 ± 0.48
Площадки под сосной обыкновенной, <i>Pinus sylvestris</i> L.					
0.19 ± 0.12	0.50 ± 0.07	0.20 ± 0.11	0.16 ± 0.02	0.28 ± 0.14	0.15 ± 0.09
Площадки под сосной сибирской, <i>Pinus sibirica</i> Du Tour					
0.75 ± 0.21	0.71 ± 0.33	0.12 ± 0.16	0.20 ± 0.17	0.10 ± 0.05	0.38 ± 0.24
Площадки под лиственницей, <i>Larix sibirica</i> L.					
1.73 ± 0.90	0.28 ± 0.15	1.04 ± 0.90	0.35 ± 0.31	0.75 ± 0.52	1.03 ± 0.91
Площадки под осиной, <i>Populus trémula</i> L.					
0.42 ± 0.15	0.32 ± 0.22	0.24 ± 0.20	0.13 ± 0.04	0.31 ± 0.03	0.15 ± 0.02
Площадки под березой, <i>Betula pendula</i> Roth					
0.61 ± 0.30	0.44 ± 0.12	0.32 ± 0.01	0.17 ± 0.06	0.18 ± 0.04	0
Площадки без древостоя					
0.44 ± 0.42	0.22 ± 0.11	0.37 ± 0.21	0.42 ± 0.36	0.49 ± 0.29	0.26 ± 0.15

Примечание. Стандартное отклонение (X ± SE), n = 3.

кумаровых и феруловых кислот синхронно максимальному содержанию общего лигнина (VSC) — 4.98–5.18 мг/г $C_{орг}$ и, вероятно, обусловлено биохимической “памятью” почв: сохранением молекулярных остатков трав вследствие замедленной микробиологической активности в верхнем слое почвы (0–10 см), а именно, преобладанием грибной микрофлоры. Известно [13], что в почвах под лесом в разложении лигнина принимают участие грибы бизидиомицеты (белой и бурой гнили). А для эффективной жизнедеятельности микроорганизмов нужна аэробная среда и низкое содержание фенолов — не более 0.025–0.05% для бактерий и не более 1% — для плесневых грибов. Накопление лесной подстилки на протяжении длительного времени в естественных бореальных лесах приводит к накоплению значительных количеств лигниновых фенолов в почве и формированию анаэробных условий в нижних слоях подстилки [8]. В то же время на открытых аэрируемых пространствах под травянистой растительностью процесс минерализации лигнина ускоряется за счет усиления биоактивности почв [19].

Поэтому в освоенных почвах после сведения леса наблюдается значимое (при $p < 0.05$) снижение содержания суммы лигниновых фенолов VSC, повышение степени окисления биополимера (As/Al) ν и высокие величины параметра трансформации его боковых цепочек Tr . Содержание лигнина в освоенных почвах, как было показано ранее на примере исследования почв на месте сведенного леса на Русской равнине, в 2–3 раза уменьшается [30, 16]. Однако подтверждение этой гипотезы на данных объектах требует дополнительных исследований.

Для оценки степени податливости растительных остатков минерализации используют отношение VSC/N. Широкая величина отношения лигнин/азот типична для ароматического (структурного) углерода, трудно извлекаемого микроорганизмами, а узкое отношение — для метаболического, доступного углерода, быстро вовлекаемого в процессы метаболизма [26].

Все исследованные почвы характеризуются значительным обогащением органического вещества метаболическим углеродом: соотношение VSC/N в них в 2–3 раза уже, чем в почвах естественных и освоенных экосистем Русской равнины [16], где оно достигает величин 67–84.

Полученные результаты позволяют предположить разный характер минерализации растительных тканей в почвах разных экосистем. Например, органическое вещество почв площадок с сосной обыкновенной характеризуется наибольшей обогащенностью метаболическим углеродом (VSC/N 8.4). Близкие значения были обнаружены только в почвах под злаковой травянистой растительностью и под сосной сибирской. Важно подчеркнуть, что

почвы под сосной обыкновенной характеризуются наименьшим содержанием лигнина, а также наибольшей степенью окисления (As/Al) ν и степенью трансформации боковых цепочек биополимера Tr , достигающей 51.4% (табл. 3).

В целом наибольшие значения отношения кислоты/альдегиды характерны для почв опытных площадок под елью сибирской (1.89) и сосной кедровой (1.13). Полученные результаты коррелируют (коэффициент корреляции $r > -0.60$) и с более низкими значениями pH в этих почвах. Характер трансформации лигнина неодинаков в почвах опытных площадок под покрытосеменными и голосеменными породами. Так, в почвах на площадках с осинкой и березой, где отмечается невысокое содержание лигнина (1.57–2.65 мг/г $C_{орг}$) наблюдается минимальная метаболическая активность (VSC/N 20–38), величина параметра трансформации боковых цепочек лигнина по отношению к исходной растительной ткани составляет 27–28%, а степень окисления средняя — 0.72–0.76. В почвах под сосной сибирской (*Pinus sibirica* Du Tour) и сосной обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) степень трансформации боковых цепей лигнина составляет 46–51%, а степень окисления максимальная — 2.60. При этом ткани лиственницы демонстрируют наибольшую устойчивость к биодеградации и по минимальной степени окисленности биополимера (16), и по минимальной величине $Tr = 17.4$, хотя среди фенольных производных доминирует ванилиновый альдегид (1.73 мг/г $C_{орг}$). Травянистый тип трансформации лигнина также отличается низкими величинами параметра Tr (21%) и низкими значениями отношения кислоты/альдегиды (0.50) при равном соотношении ванилиновых, сирийских и циннамиловых структур.

Полученные данные свидетельствуют, что несколько десятилетий оказалось недостаточно, чтобы экосистема достигла состояния равновесия, характерного для естественных лесов бореальной зоны, так как природа гумуса почв вторичных лесов имеет черты травянистого генезиса. Об этом свидетельствуют и значения отношения V : S : C (2 : 1 : 1), которое более характерно для злаков (1 : 1 : 1), чем для естественных лесных фитоценозов (5 : 2 : 1; 7 : 9 : 1) [18].

Что касается верхних горизонтов ферралитных почв Амазонии, то, прежде всего, необходимо отметить, что максимальным накоплением лигнина отличаются почвы площадок под естественным лесом (9.56 ± 0.68 мг/г $C_{орг}$) и под плодовыми садами (9.07 ± 0.49 — 9.13 ± 0.33 мг/г $C_{орг}$) (табл. 4). В ферралитных почвах Амазонии в условиях экосистем вторичных лесов содержание суммы лигниновых фенолов снижается до 1.60 мг/г $C_{орг}$. При этом все ферралитные почвы отличаются низкими значениями pH — сильно и очень сильно кислыми.

Таблица 3. Параметры биотрансформации лигнина в серых почвах (n = 3)

Кислоты/альдегиды, (Ac/Al) _v	S/V	C/V	K/F	V : S : C	T _r , %
Площадки под елью сибирской, <i>Picea obavata</i> Ledeb					
1.89	0.69	0.29	0.87	2 : 1 : 1	45.9 ± 18.9
Площадки под сосной обыкновенной, <i>Pinus sylvestris</i> L.					
2.60	0.56	0.44	1.86	2 : 1 : 1	51.4 ± 2.5
Площадки под сосной кедровой сибирской, <i>Pinus sibirica</i> Du Tour					
1.13	0.22	0.10	0.26	2 : 1 : 1	32.6 ± 14.0
Площадки под лиственницей, <i>Larix sibirica</i> L.					
0.16	0.69	0.37	0.73	2 : 1 : 1	14.4 ± 15.0
Площадки под осиной, <i>Populus trémula</i> L.					
0.76	0.50	0.42	2.07	2 : 1 : 1	28.0 ± 9.0
Площадки под березой, <i>Betula pendula</i> Roth					
0.72	0.47	0.17	0	5 : 2 : 1	28.7 ± 10.0
Площадки без древостоя					
0.50	1.20	0.74	3.27	1 : 1 : 1	20.7 ± 17.0

Примечание. Здесь и далее. Кислоты/альдегиды, (Ac/Al)_v – отношение количества фенольных кислот к альдегидам в ванилиновых единицах; S/V – сирингиловые фенолы/ванилиновые фенолы; C/V – коричные фенолы/ванилиновые фенолы; K/F – кумаровая кислота/феруловая кислота; T_r – процент изменений в боковых цепях от соотношения лигнина к исходной растительной ткани. V : S : C, где V – ванилиновые фенолы; S – сирингиловые фенолы; C – циннамиловые (коричные) фенолы.

Таблица 4. Химические свойства и содержание лигнина в ферралитных почвах

Горизонт, глубина, см	C _{орг} , %	N, %	C/N	Лигнин (VSC), мг/г C _{орг}	VSC/N	pH _{H₂O}
Площадки под плодовым садом (<i>Urucum</i>) (n = 3)						
0–10	2.81 ± 0.36	0.21 ± 0.02	13.23 ± 0.56	9.07 ± 0.49	43.2	4.46
Площадки под плодовым садом (<i>Cupuacu</i>) (n = 3)						
0–10	2.63 ± 0.19	0.20 ± 0.01	13.70 ± 0.68	9.13 ± 0.33	45.6	4.43
Площадки под естественным лесом (<i>Mata-Mata</i>) (n = 3)						
0–10	2.95 ± 0.14	0.21 ± 0.01	14.57 ± 0.34	9.56 ± 0.68	45.5	4.29
Площадки под естественным лесом (<i>Bacaba</i>)						
O 0–5 (n = 3)	3.56 ± 0.63	0.22 ± 0.02	15.73 ± 1.00	2.31 ± 0.95	9.6	3.74
A 5–10	4.51	0.33	13.46	7.79	23.6	3.74
Ah ₂ 10–20	3.45	0.26	13.12	2.88	11.1	4.19
B2 30–50	1.09	0.10	11.33	3.67	3.7	4.26
Площадки под плантацией производственной древесины (<i>Andiroba</i>) (n = 3)						
0–10	3.28 ± 0.21	0.26 ± 0.02	12.36 ± 0.24	6.49 ± 3.08	25.0	4.25
Площадки под плантацией производственной древесины (<i>Sumarma</i>) (n = 3)						
0–10	3.08 ± 0.23	0.25 ± 0.01	12.20 ± 0.19	6.52 ± 1.95	26.1	4.35
Площадки под вторичным лесом (<i>Vismia</i>) (n = 4)						
0–10	3.07 ± 0.47	0.20 ± 0.02	14.16 ± 0.83	1.60 ± 0.61	8.0	4.26

Распределение лигнина по профилю ферралитных почв (краснозема) под естественным лесом обнаруживает максимальное накопление полимера в горизонте 5–10 см до 7.79 мг/г $C_{орг}$. Как показали исследования [17] ванилиновые фенолы, прежде всего, ванилиновая кислота, наиболее подвижны в условиях промывного водного режима и аккумулируются, как правило, в иллювиальной части профиля. В профиле ферралитных почв (краснозема) максимальное накопление ванилиновых фенолов обнаруживается на глубине 5–10 и 10–20 см (табл. 5), что отражается в отношении V : S : C, равном 18 : 17 : 1 (табл. 6). Верхний горизонт подстилки под естественным лесом *Bacaba*, отличает соотношение V : S : C, составляющее 2 : 2 : 1, более типичное для трав.

Интересно заметить, что в структуре лигнина всех исследуемых почв тропической зоны обнаружено явное преобладание ванилиновых фенолов. Подобные факты описаны ранее для красноцветных почв можжевельников лесов паркового типа Северного Тянь-Шаня [17], и, вероятно, являются характерной особенностью биохимического состава опада субтропической флоры. При этом в верхних горизонтах почвы, где значительный вклад в состав опада вносят корни трав, содержание ванилиновых

единиц несколько уступает кумариловым и феруловым кислотам. В остальной части профиля главным источником ванилиновых фенолов выступают одревесневшие корни деревьев [15].

Композиционный состав лигнина в почвах остальных площадок вторичных тропических лесов лежит в интервале от 3 : 2 : 1 до 8 : 2 : 1, 6 : 5 : 1.

Наибольшую степень трансформации биополимера обнаруживают молекулы лигнина в поверхностных горизонтах почв под естественным лесом (31.35 %) и под плодовыми культурами (24.28–34.10%). При этом самых высоких величин параметр трансформации достигает в минеральных горизонтах краснозема (46–49%), что согласуется и с узким отношением лигнин/азот. И лишь в почвах плантации производственной древесины и в почвах под вторичным лесом степень трансформации биополимера минимальна (8.45–15.05%). При этом органическое вещество почвы площадки под вторичным лесом (*Vismia*) характеризуется и наибольшей обогащенностью метаболитическим углеродом (VSC/N – 8.0).

Полученные результаты подтверждаются и величинами высокой степени окисленности биополимера (Ac/Al)_v, достигающими максимальных

Таблица 5. Содержание продуктов окисления лигнина в ферралитных почвах, мг/г $C_{орг}$

Горизонт, глубина, см	Ванилин	Ванилиновая кислота	Сирингиловый альдегид	Сирингиловая кислота	Кумаровая кислота	Феруловая кислота
Площадки под плодовым садом (<i>Urucum</i>), $n = 3$						
0–10	3.10 ± 1.98	1.32 ± 0.32	2.22 ± 0.50	1.00 ± 0.14	0.71 ± 0.56	0.80 ± 0.37
Площадки под плодовым садом (<i>Cupuacu</i>), $n = 3$						
0–10	3.42 ± 1.01	3.53 ± 1.32	1.33 ± 0.34	0.31 ± 0.08	0.56 ± 0.15	0.30 ± 0.07
Площадки под естественным лесом (<i>Mata-Mata</i>), $n = 3$						
0–10	3.86 ± 0.62	2.32 ± 1.70	2.25 ± 1.30	0.65 ± 0.48	0.48 ± 0.10	0.36 ± 0.09
Площадки под естественным лесом (<i>Bacaba</i>)						
O 0–5 $n = 3$	0.54 ± 0.28	0.39 ± 0.21	0.51 ± 0.53	0.40 ± 0.27	0.33 ± 0.14	0.20 ± 0.13
A 5–10	3.096	0.84	3.73	0.05	0.07	0.15
Ah ₂ 10–20	2.884	0.48	1.09	0	0	1.31
B2 30–50	0.99	0.75	0	0.71	1.22	0
Площадки под плантацией производственной древесины (<i>Andiroba</i>), $n = 4$						
0–10	3.00 ± 1.25	0.62 ± 0.45	1.80 ± 0.75	1.30 ± 0.05	0.30 ± 0.09	0.27 ± 0.01
Площадки под плантацией производственной древесины (<i>Sumarma</i>), $n = 3$						
0–10	2.59 ± 1.72	0.89 ± 0.41	2.00 ± 0.23	0.89 ± 0.26	0.45 ± 0.12	0.41 ± 0.28
Площадки под вторичным лесом (<i>Vismia</i>), $n = 4$						
0–10	0.60 ± 0.34	0.26 ± 0.07	0.37 ± 0.06	0.33 ± 0.15	0.08 ± 0.03	0.12 ± 0.04

Примечание. Стандартное отклонение ($X \pm SE$), $n = 3-4$

Таблица 6. Параметры биотрансформации лигнина в ферралитных почвах

Горизонт, глубина, см	Лигнин (VSC), мг/г C _{орг}	Кислоты/ альдегиды, V	Tr, %	S/V	C/V	K/F	V : S : C
Площадки под плодовым садом (<i>Urucum</i>) (n = 3)							
0–10	9.07 ± 0.49	1.03	24.28 ± 19.10	0.73	0.34	0.88	3 : 2 : 1
Площадки под плодовым садом (<i>Cupuacu</i>) (n = 3)							
0–10	9.13 ± 0.19	1.03	34.10 ± 8.24	0.24	0.12	1.87	8 : 2 : 1
Площадки под естественным лесом (<i>Mata-Mata</i>) (n = 3)							
0–10	9.56 ± 0.68	0.64	21.0 ± 17.00	0.47	0.14	1.33	7 : 4 : 1
Площадки под естественным лесом (<i>Bacaba</i>) (n = 3)							
O, 0–5	2.31 ± 0.95	1.36	31.35 ± 20.91	0.98	0.57	1.65	2 : 2 : 1
A, 5–10	7.79	0.27	10.22	0.96	0.06	0.47	18 : 17 : 1
Ah2, 10–20	2.88	2.26	49.15	0.32	0.39	0	3 : 1 : 1
B2, 30–50	3.67	0.76	46.00	0.41	1.74	0	2 : 1 : 1
Площадки под плантацией производственной древесины (<i>Andiroba</i>) (n = 3)							
0–10	6.49 ± 3.08	1.21	27.26 ± 22.65	0.86	0.16	1.11	6 : 5 : 1
Площадки под плантацией производственной древесины (<i>Sumarma</i>) (n = 3)							
0–10	6.52 ± 1.95	0.24	8.45 ± 4.79	0.83	0.25	1.09	4 : 3 : 1
Площадки под вторичным лесом (<i>Vismia</i>) (n = 4)							
0–10	1.60 ± 0.61	0.38	15.05 ± 3.32	0.81	0.23	0.66	4 : 3.5 : 1

Примечание. Стандартное отклонение ($X \pm SE$), $n = 3-4$.

значений в почвах под естественным лесом (1.36) и под плодовыми садами (1.03) при относительном постоянстве содержания общего лигнина (VSC, мг/г C_{орг} 9.1–9.6), что, видимо, обусловлено максимальной адаптацией микроорганизмов, разлагающих растительные остатки в естественном тропическом лесу.

Гумусовые горизонты ферралитных почв на плантациях производственной древесины и, особенно, под вторичным лесом характеризуются средними значениями степени окисленности (Ac/Al)_v = 0.24–0.38, что значительно ниже подобных величин для серых почв бореальной зоны и для агрогенных почв Русской равнины [2]. Можно заключить, что углерод, накопленный в процессе фотосинтеза древесными растениями в зоне тропиков и субтропиков, не депонируется в почве даже в форме такого устойчивого к биотрансформации соединения, как лигнин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В естественных экосистемах в результате накопления лесной подстилки, видимо, подавляется активность лигнинразрушающих микроорганизмов. Однако низкое содержание лигнина в почвах

молодых лесных сообществ как в тайге, так и в тропиках диагностирует высокую скорость минерализации биополимера. Поэтому в почвах вторичных лесов, как бореальных, так и тропических наблюдается быстрый процесс минерализации лигнина, по сравнению с почвами естественных зональных экосистем. Характерным признаком данного процесса является значительное обогащение лигнина метаболическим углеродом в почвах вторичных лесов.

Небольшое содержание суммы продуктов окисления лигнина при значительной степени трансформации биополимера характерно для почв всех изученных вторичных лесов и особенно – для тропических, что снижает потенциальные возможности последних, как резервуаров стока углерода, по сравнению с таежными почвами.

Биохимический состав тканей растений в различных экосистемах решающим образом влияет на процесс гумификации и определяет механизм образования гумуса. Несмотря на сложную предысторию объектов вторичного облесения, полученные результаты позволяют выделить разные типы биотрансформации растительных остатков в почвах различных экосистем. Тип биотрансформации лигнина в почвах под голосеменными

породами характеризуется самым высоким содержанием суммы продуктов окисления лигнина, максимальной степенью трансформации биополимера и максимальными значениями отношения кислоты/альдегиды. Тропический тип биодеструкции лигнина отличает преобладание ванилиновых фенолов, высокое содержание лигнина в целом и обогащение его трудноразлагаемым структурным углеродом, средняя степень окисленности молекул. Последний факт существенно снижает возможности ферралитных почв выступать в качестве планетарного “депо” углерода, по сравнению с почвами бореальных лесов умеренного пояса. Тип биодеструкции лигнина покрытосеменных древесных (лиственных) пород в почвах березовых и осиновых экосистем отличается минимальной метаболической активностью биоты, средней степенью трансформации и средней степенью окисления биополимеров лигнина. Травяной тип трансформации лигнинных фенолов характеризуется средней степенью преобразованности биополимера и низкими значениями параметра кислоты/альдегиды в почвах из-за невысокого содержания ванилиновых структур и равномерного распределения продуктов V, S, C в их тканях (1 : 1 : 1).

В почвах пропорции лигнинных фенолов остаются неизменными длительное время. Поэтому соотношение структурных фенольных единиц рекомендуется использовать в качестве диагностического критерия типов наземной растительности в местах сведенного леса. Например, травянистый генезис гумуса серой почвы сохраняется под вторичными лесами в течение десятков лет. Полученные сведения могут быть учтены в расчете запасов трудноминерализуемых органических соединений при моделировании процессов стока углерода [20].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую благодарность профессору W. Zech, доктору I. Lobe, профессору РАН О.В. Меняйло за предоставленные образцы почв и аналитическую приборную базу.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 23-24-00155.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпачевский Л.О., Зубкова Т.А., Ковалева Н.О., Ковалев И.В., Ашинов Ю.Н. Почва в современном мире. Опыт популярного изложения вопросов современного почвоведения. Майкоп: ОАО “Полиграф-Юг”, 2008. 164 с.
2. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Пул лигнинных фенолов в почвах лесных экосистем // Лесоведение. 2016. № 2. С. 148–160.
3. Моделирование развития искусственных лесных биогеоценозов / Под ред. Орловского Н.В. Новосибирск: Наука, 1984. 150 с.
4. Указ Президента РФ № 666 “О сокращении выбросов парниковых газов в РФ” 2020.
5. Шугалей Л.С., Ведрова Э.Ф. Многолетний эксперимент по взаимодействию основных лесобразующих пород с агросерой почвой: история создания и первые результаты // Творческое наследие профессора Н.В. Орловского, его использование и развитие: Материалы научных чтений. 2014. Т. 115. С. 95–101.
6. Amelung W. Zum Klimaeinfluß auf die Organische Substanz Nordamerikanischer Prärieböden. Bayreuth, 1997. 131 p.
7. Angst G., Kogel-Knabner I., Mueller K., Freeman K. Aggregation controls the stability of lignin and lipids in clay-sized particulate and mineral associated organic matter // Biogeochemistry. 2017. V. 132. P. 307–324.
8. Bogatyrev L.G., Telesnina V.M., Semenyuk O.V., Benediktova A.I. The dynamic of the morphology and chemical properties of forest litter during natural postagrogenic reforestation and its effect on the ground cover // Moscow University Soil Science Bulletin. 2020. V. 75. № 3. P. 101–108.
9. Ertel J.R., Hedges J.I. The lignin component of humic substances: distribution among the soil and sedimentary humic, fulvic and baseinsoluble fractions // Geochim. Cosmochim. Acta, 1984. V. 48. P. 2065–2074.
10. Freidenberg K. Principles of lignin growth // J. Polymer Sci. 2003. V. 48. P. 371–377.
11. Hedges J.I. and Mann D.C. The Characterization of Plant Tissues by Their Lignin Oxidation Products // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. V. 43. P. 1803–1807.
12. IUSS Working Group WRB. 2022. World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soil and creating legends for soil map. 4th edition. International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna, Austria.
13. Kogel I. Estimation and decomposition pattern of the lignin component in forest soil // Soil Biol. Biochem. 1986. V. 18. P. 589–594.
14. Kogel-Knabner I., Guggenberger G., Kleber M., Kandeler E., Kalbitz K., Scheu S., Eusterhues K., Leinweber P. Organo-mineral associations in temperate

- soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2008. V. 171. P. 61–82.
15. *Kogut B.M., Semenov V.M.* Estimation of soil saturation with organic carbon // *Dokuchaev Soil Bulletin.* 2020. V. 102. P. 103–124.
<https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-102-103-124>
 16. *Kovalev I.V., Kovaleva N.O.* Biochemistry of lignin in soils of periodic excessive moistening // *Eurasian Soil Science.* 2008. V. 41. P. 1066–1076.
 17. *Kovaleva N.O., Kovalev I.V.* Transformation of lignin in surface and buried soils of mountainous landscapes // *Eurasian Soil Science.* 2009. V. 42. P. 1270–1281.
 18. *Kovaleva N.O., Kovalev I.V.* Lignin phenols in soils as biomarkers of paleovegetation // *Eurasian Soil Science.* 2015. V. 4. P. 946–958.
 19. *Kovalev I.V., Semenov V.M., Kovaleva N.O., Lebedeva T.N., Yakovleva V.M., Pautova N.B.* Estimation of the Biogenicity and bioactivity of gleyed agrogray nondrained and drained soils // *Eurasian Soil Science.* 2021. V. 54. P. 1059–1067.
 20. *Khitrov N.B., Nikitin D.A., Ivanova E.A., Semenov M.V.* variability of the content and stock of soil organic matter in time and space: an analytical review // *Eurasian Soil Science.* 2023. V. 56. P. 1819–1844
<https://doi.org/10.1134/S106422932360207X>
 21. *Lin Y.-H., Lee P.-C., Menyailo O.V., Cheng C.-H.* Changes in soil organic carbon concentration and stock after forest regeneration of agricultural fields in Taiwan // *Forests.* 2021. V. 12. P. 1222.
<https://doi.org/10.3390/f12091222>
 22. *Lukina N., Kuznetsova A., Tikhonova E., Smirnov V., Danilova M., Gornov A., Bakhme O. et al.* Linking forest vegetation and soil carbon stock in Northwestern Russia // *Forests.* 2020. V. 11. P. 979.
 23. *Menyailo O.V.* Forest soil carbon and climate changes // *Forests.* 2022. V. 13. P. 398.
<https://doi.org/10.3390/f13030398>
 24. *Menyailo O.V., Sobachkin R.S., Makarov M.I., Cheng C.-H.* Tree Species and Stand Density: The Effects on Soil Organic Matter Contents, Decomposability and Susceptibility to Microbial Priming // *Forests.* 2022. V. 13. P. 284.
<https://doi.org/10.3390/f13020284>
 25. *Menyailo O.V., Hungate B.A., Zech W.* Tree species mediated soil chemical changes in a Siberian artificial afforestation experiment // *Plant and Soil.* 2002. V. 242. P. 171–182.
 26. *Parton W.J., Schimel D.S., Cole C.V. und Ojima D.S.* Analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plain grasslands // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1987. V. 51. P. 1173–1179.
 27. *Schroth G., Ferreira da Silva L., Wolf M.-A., Teixeira W.G., Zech W.* Distribution of throughfall and stemflow in multi-strata agroforestry, perennial monoculture, fallow and primary forest in central Amazonia, Brazil // *Hydrological Processes.* 1999. V. 13. P. 1423–1436.
 28. *Schroth G., Ferreira da Silva L., Seixas R., Teixeira W.G., Jeferson L.V., Zech W.* Subsoil accumulation of mineral nitrogen under polyculture and monoculture plantations, fallow and primary forest in a ferrallitic Amazonian upland soil // *Agriculture, Ecosystems Environment.* 1999. V. 75. P. 109–120.
 29. *Totshe K.U., Amelung W., Gerzabak, Guggenberger G., Klumpp I., Ray N., Kogel-Knabner I.* Microaggregates in soils // *J. Plant Nutrition Soil Sci.* 2017. V. 181. P. 1–33.
 30. *Wu J., Deng Q., Hui D., Xiong X., Zhang H., Zhao M., Wang X., Hu M., Su Y., Zhang H., et al.* Reduced lignin decomposition and enhanced soil organic carbon stability by acid rain: evidence from ¹³C isotope and ¹³C NMR analyses // *Forests.* 2020. V. 11. P. 1191.
 31. *Ziegler F., Kögel I. and Zech W.* Alteration of gymnosperm and angiosperm lignin during decomposition in forest humus layers // *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 1986. V. 86. (P. 323–331).
 32. *Zech W., Senesi N., Guggenberger G., Kaiser K., Lehmann J., Miano T. M., Miltner A., Schroth G.* Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics // *Geoderma.* 1997. V. 79. P. 117–161.

Pool of Lignin Phenols in Soils of Secondary Forests

I. V. Kovalev^{1,*}, and N. O. Kovaleva¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: kovalevmsu@mail.ru

The purpose of the study is to characterize the pool of lignin phenols in the soils of two contrasting secondary forest ecosystems – boreal and tropical – under different tree species and to assess the rate of biochemical transformation of difficult-to-degrade lignocellulosic compounds in them. A detailed and comparative description of the biochemistry of lignin in soils in experiments on artificial afforestation in the Krasnoyarsk region of Russia (Gray Phaeozems Albic) and in the Amazon (Brazil) (Xanthic

Ferralsol) is presented. Determination of lignin in soils involved alkaline oxidation with copper oxide at 170°C under pressure in a nitrogen atmosphere. Lignin phenols (vanillin, syringyl and cinnamyl) were separated using gas chromatography. It has been shown that in soils of secondary forests, both boreal and tropical, a rapid process of lignin mineralization is observed in comparison with soils of natural zonal ecosystems. A characteristic feature of the process is a significant enrichment of lignin with metabolic carbon. Low lignin content, a high degree of oxidation of biopolymers and a high degree of transformation are characteristic of the soils of all studied secondary forests and especially of tropical ones, which reduces the potential of the latter as carbon sink reservoirs compared to taiga soils.

Keywords: lignin transformation, secondary forests, boreal forest soils, tropical forest soils