

УДК 631.417.2

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ
ЛАБИЛЬНОГО И УСТОЙЧИВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
АГРОЧЕРНОЗЕМА***© 2013 г. А. А. Ларионова¹, А. К. Квиткина¹, И. В. Евдокимов¹, С. С. Быховец¹, А. Ф. Стулин²¹Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
142290, Пущино, Московская обл., ул. Институтская, 2
e-mail: lariovna_al@rambler.ru²Воронежский филиал Всероссийского научно-исследовательского института кукурузы РАСХН,
396835, Воронежская обл., Хохольский район, пос. Опытной станции ВНИИК, ул. Чайнова, 13

Поступила в редакцию 28.11.2011 г.

Проверена гипотеза о неодинаковом характере зависимости разложения лабильного и устойчивого пулов С орг от температуры на примере агрочернозема, отобранного в Воронежской обл. под 42-летней бессменной кукурузой. Дифференцированный учет потерь CO₂ при разложении лабильного и устойчивого почвенного органического вещества (ПОВ) в длительном инкубационном эксперименте при температуре 2, 12 и 22°C определяли с помощью метода варьирования содержания изотопа ¹³C при смене С3-С4 растительности. На основании определения констант скоростей разложения, пулы ПОВ расположились в ряд с возрастающей устойчивостью: растительные остатки < < новое (С4) ПОВ < старое (С3) ПОВ. Проверяемая гипотеза оказалась справедливой лишь для ограниченного интервала температур. Величина температурного коэффициента Q₁₀ в ряду устойчивости возрастала от 1.2 до 4.3 в интервале 12–22°C. При низких температурах (2–12°C) значения Q₁₀ существенно не различались для пулов ПОВ и составили 2.2–2.8. Наряду с константами скоростей разложения ПОВ, соотношение нового и старого углерода в потоке CO₂ из почвы и величина отрицательного затравочного эффекта в отношении старого ПОВ, вызванного поступлением нового органического вещества, зависело от температуры. В почве под бессменной кукурузой, удобряемой NPK, наблюдалось более интенсивное разложение С3-ПОВ по сравнению с неудобренным контролем; характер зависимости разложения ПОВ от температуры был сходным в обоих вариантах агрочернозема.

Ключевые слова: дыхание почвы, органическое вещество почвы, эмиссия CO₂, температура почвы, лабильное и устойчивое органическое вещество почвы.

DOI: 10.7868/S0032180X13070046

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивность минерализации ПОВ определяется двумя основными абиотическими факторами – температурой и влажностью почвы [5, 6]. Влияние температуры на величину эмиссии CO₂ из почвы и интенсивность разложения растительных остатков было установлено еще в начале прошлого века, однако до сих пор поиск универсальной зависимости дыхания почвы от температуры остается актуальной проблемой почвоведения и экологии [13, 14, 18].

Зависимость дыхания почвы от температуры чаще всего описывается экспоненциальными уравнениями Вант-Гоффа или Аррениуса [14]. В последнее десятилетие предложен ряд немоно-

тонных зависимостей с максимумом в области 30–40°C [23]. В большинстве моделей углеродного цикла в наземных экосистемах используются одинаковые зависимости от температуры для всех составляющих почвенного дыхания [3, 14, 18]. В течение последнего десятилетия некоторые исследователи указывают на то, что зависимости скоростей разложения лабильных и устойчивых субстратов должны существенно различаться между собой [14]. Согласно закону химической кинетики, величина энергии активации, необходимая для разложения устойчивых субстратов, значительно больше, чем для деструкции лабильных соединений. В связи с этим значение температурного коэффициента Q₁₀, рассчитанное по уравнению Вант-Гоффа, должно быть больше при разложении устойчивых гумусовых веществ по сравнению с Q₁₀ для лабильных пулов ПОВ. В

* Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа № 4) и РФФИ (проект 11-04-00938).

действительности, температурные зависимости для различных компонентов почвенного дыхания — дыхание корней, дыхание микроорганизмов при разложении растительных остатков и в процессе минерализации гумуса — могут иметь как сходный [13, 15], так и различный характер [17, 19, 20, 24, 25].

Разделение ПОВ на лабильный и устойчивый пулы с целью сравнения температурной чувствительности, как правило, проводят на основании математической аппроксимации кумулятивных потерь углерода в процессе длительной инкубации с помощью двойной или тройной экспоненты [7, 11]. В отличие от математической аппроксимации, разделение ПОВ на различные по устойчивости пулы с помощью изотопных методов позволяет определить размеры и скорости разложения не виртуальных, а реальных физических пулов [7, 9, 13, 24].

Изотопные методы (радиоуглеродное датирование, варьирование естественного обогащения ^{13}C при смене С3-С4 растительности, разложение меченых растительных остатков) позволяют разделить ПОВ на более однородные пулы по времени обновления: новый пул, который образуется после резкого изменения изотопного состава растительных остатков, и старый устойчивый пул. Метод варьирования естественного обогащения ^{13}C при смене С3-С4 растительности довольно часто используется для оценки скорости обновления ПОВ в полевых условиях [9]. При выращивании С4 растений — например, бессменной кукурузы ($\delta^{13}\text{C} = -12...-14\text{‰}$) — на почве, на которой ранее произрастали С3 растения ($\delta^{13}\text{C} = -25...-27\text{‰}$), с течением времени постепенно происходит замещение старого С3 углерода новым С4 углеродом растительных остатков кукурузы. Новый пул обычно рассматривается как лабильный, а старый — как устойчивый. Для того, чтобы оценить влияние температуры на скорость минерализации нового и старого пулов, необходимо дифференцированно учитывать потери углерода в виде $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ в процессе разложения ПОВ в длительных инкубационных экспериментах при разной температуре [13, 17, 24, 25].

Целью настоящего исследования было сравнение зависимости скорости минерализации лабильных и устойчивых пулов ПОВ от температуры по данным изотопного состава CO_2 , выделяющегося из почв, при смене С3-С4 растительности.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Полевые исследования проводились летом 2009 г. на территории ОПС ВНИИ кукурузы Хохольского р-на, Воронежской обл. Объект исследования — агрочернозем среднемошный тяжело-суглинистый на покровном карбонатном суглин-

ке (С орг 3.2%, рН солевой 5.3). Изучали следующие варианты опыта, заложенного в 1966 г.: исходная почва, отобранная до закладки полевого опыта, многолетний пар, бессменная кукуруза без удобрений, бессменная кукуруза, N120P60K90. Полевой опыт расположен на выровненном водораздельном пространстве и ограничен лесополосами. Участок многолетнего пара (полоса шириной 10 м) расположен между полями бессменного посева и севооборота.

Образцы почвы отбирали в слое 0–20 см из 15 точек на делянке. Почву освобождали от корней на сите 3 мм, определяли в ней полевую влажность, содержание и изотопный состав углерода. Из каждых пяти точек готовили смешанный образец, который использовали в инкубационном эксперименте. Наряду с почвой, в инкубационном эксперименте исследовали фитомассу растительных остатков (стерни и подземных органов), отобранных на тех же делянках по окончании предыдущего вегетационного сезона в сентябре 2008 г. Смешанные образцы растительных остатков готовили аналогично почвенным пробам. Каждый из трех смешанных образцов объединяли из пяти индивидуальных.

Лабораторные эксперименты включали в себя долговременное (в течение 430 суток) инкубирование образцов: 1) растительных остатков кукурузы без почвы (вариант фитомасса кукурузы + песок в соотношении 1 : 10) и 2) трех вариантов почвы, отобранной под а) бессменной кукурузой без удобрений, б) под бессменной кукурузой, вариант НРК и в) под многолетним паром. Проводили две параллельные серии экспериментов. В первой серии опытов определяли общую эмиссию CO_2 из почвы. Для этого навеску почвы 20 г инкубировали в герметичных флаконах объемом 250 мл при температурах 2, 12 и 22°C и влажности 70% ППВ. Постоянную влажность образцов контролировали по изменению массы.

Газовые пробы отбирали на 1-е, 3-и, 5-е, 7-е, 10-е, 14-е сутки и далее еженедельно. Интенсивность дыхания почвы, то есть общую эмиссию из почвы $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, определяли по накоплению CO_2 в интервалах между отборами газовых проб. Флаконы периодически проветривали после того, как концентрация CO_2 в газовых пробах превышала 2%. Концентрацию CO_2 определяли на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000 с детектором по теплопроводности. Газовую смесь разделяли на колонках длиной 3 м, заполненных сорбентом Porapak-Q, при температуре 30°C.

Вторая серия лабораторных экспериментов была заложена для определения изотопного состава углерода CO_2 , выделяющегося из почвы. Для этого во флакон объемом 250 мл на поверхность почвы устанавливали пробирку с раствором

1 н. NaOH для поглощения выделяющегося CO₂, флакон герметично закрывали и помещали в термостат.

Пробирки с раствором щелочи извлекали из флаконов на 14-е, 120-е, 255-е и 430-е сутки инкубирования. Поглощенный CO₂ осаждали 2 н. раствором BaCl₂, образовавшийся осадок BaCO₃ отфильтровывали, промывали водой и высушивали при температуре 105°C до постоянной массы. В высушенном осадке определяли соотношение ¹³C/¹²C на масс-спектрометре после термического разложения карбоната бария при 850°C. Для учета фракционирования тяжелого изотопа углерода ¹³C в ходе разложения растительных остатков определяли изотопный состав углерода CO₂, выделяющегося в варианте опыта фитомасса кукурузы + песок. Потери углерода при разложении ПОВ С3 происхождения рассчитывали по общей эмиссии CO₂ за вычетом доли CO₂ С4 происхождения. Изотопный состав CO₂, выделяющегося при разложении С3-ПОВ, определяли по величине δ¹³C в потоке диоксида углерода из почвы многолетнего пара.

Содержание тяжелого изотопа ¹³C в почве определяли на масс-спектрометре MAT 253 (Thermo, Finnigan, Германия) с элементным анализатором Euro EA (Eurovector, Италия). Аналитический сигнал для изотопа ¹³C выражался в единицах δ¹³C относительно международного стандарта VPDB:

$$\delta^{13}\text{C} = [(R_{\text{обр}}/R_{\text{станд}}) - 1] \times 1000, \quad (1)$$

где $R_{\text{обр}}$ и $R_{\text{станд}}$ – соотношения ¹³C/¹²C в образце и стандарте соответственно. Величина δ¹³C для VPDB равна 0‰.

Данные по изотопному составу углерода использовали для расчета доли С4 CO₂ в общей эмиссии CO₂ из почвы и доли С4 ПОВ в С орг в почве.

Долю С4 CO₂ в потоке CO₂ из почвы рассчитывали по уравнению:

$$f = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{П}} - \delta^{13}\text{C}_3}{\delta^{13}\text{C}_{\text{С4}} - \delta^{13}\text{C}_3}, \quad (2)$$

где δ¹³C_П – δ¹³C в CO₂, выделяющемся из почвы под монокультурой, δ¹³C₄ – δ¹³C в CO₂, выделяющемся при разложении растительных остатков кукурузы, δ¹³C₃ – δ¹³C в CO₂, образовавшемся при разложении ПОВ многолетнего пара, и f – доля CO₂ С4 происхождения, то есть диоксида углерода, выделившегося при деструкции новообразованного гумуса, аккумулированного в почве в последние 42 года под бессменной кукурузой. По аналогичной формуле рассчитывали долю С4 углерода в органическом веществе почвы под куку-

рузой. При этом вместо δ¹³C в CO₂ определяли δ¹³C в органическом веществе.

Константу разложения (k) и среднее время обновления (MRT) нового С4 и старого С3 углерода рассчитывали, аппроксимируя кумулятивные потери углерода в виде CO₂ за время t (С-CO_{2t}) следующей формулой, полагая, что разложение лабильного С4-ПОВ и стабильного С3-ПОВ происходит по экспоненциальному закону [8]:

$$\text{C-CO}_{2t} = 1 - e^{-kt}, \quad (3)$$

$$\text{MRT} = 1/k. \quad (4)$$

Параметры уравнения рассчитывали с помощью алгоритма Марквардта. Результаты анализов рассчитывали на абсолютно сухую навеску.

Зависимость констант разложения органического вещества от температуры описывали, используя правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, скорость многих химических реакций при температурах, близких к комнатной, удваивается или утраивается при повышении температуры на 10°C. Для того, чтобы рассчитать температурный коэффициент Q_{10} , характеризующий изменение скорости разложения органического вещества при увеличении температуры на 10°C, обычно используют следующую формулу [14]:

$$Q_{10} = (k_2/k_1)^{10(T_2-T_1)}, \quad (5)$$

где k_2 и k_1 – константы скорости реакции, определенные при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Величину температурного коэффициента Q_{10} в нашем эксперименте определяли для двух температурных интервалов: 2–12°C и 12–22°C. Поскольку разница между температурами инкубации составляла ровно 10°C, величину Q_{10} в каждом температурном интервале рассчитывали путем деления кумулятивной эмиссии CO₂ за 430 суток опыта при высокой температуре на кумулятивную эмиссию при низкой температуре.

При обработке результатов оценивали возможность аппроксимации зависимости констант разложения ПОВ от температуры уравнением Аррениуса [14]:

$$k = Ae^{-Ea/RT}, \quad (6)$$

где параметр A характеризует частоту столкновений между молекулами, Ea – энергия активации, то есть энергия, которую необходимо передать молекулам для того чтобы инициировать реакцию, R – газовая постоянная 8.31 кДж/моль градус, T – температура в градусах по шкале Кельвина. Множитель $e^{-Ea/RT}$ – это часть молекул с энергией $>Ea$.

Содержание органического углерода (среднее \pm STD) в выщелоченном черноземе по вариантам опыта

Вариант опыта	С орг, %	$\delta^{13}\text{C}$ в ПОВ	Доля С-С4 в ПОВ (f)	С-С4	С-С3
				%	
Бессменная кукуруза, NPK, 1966–2008 гг.	3.42 ± 0.22	24.47 ± 0.12	0.064	0.22 ± 0.02	3.20 ± 0.22
Бессменная кукуруза, контроль, 1966–2008 гг.	3.37 ± 0.25	24.62 ± 0.16	0.053	0.18 ± 0.01	3.19 ± 0.26
Бессменный пар, 1966–2008 гг.	3.10 ± 0.12	25.34 ± 0.25	0	0	3.10 ± 0.12
Исходная почва, 1966 г.	3.19 ± 0.05	25.35 ± 0.17	0	0	3.19 ± 0.05

Уравнение Аррениуса имеет два важных следствия. Во-первых, величина Q_{10} должна уменьшаться с повышением температуры. Уменьшение Q_{10} происходит из-за снижения темпов роста числа молекул, обладающих энергией $>Ea$.

Во-вторых, температурный коэффициент Q_{10} возрастает при увеличении Ea , то есть разложение менее активно вступающего в реакцию устойчивого органического вещества характеризуется высокими величинами Q_{10} по сравнению с температурными коэффициентами, которые наблюдаются при деструкции лабильных соединений углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание ПОВ незначительно различалось по вариантам опыта (таблица). Наибольшее содержание ПОВ наблюдалось в удобренном варианте бессменной кукурузы, минимальное – в почве многолетнего пара. Различие С орг в исходной и парующей почве было статистически достоверным ($P = 0.9$), однако оно составило всего лишь 0.1%, что вполне укладывается в размах межгодовой вариабельности содержания С орг в черноземах под паром [4]. Небольшое превышение содержания С орг в контрольном и удобренном вариантах под бессменной кукурузой по сравнению с исходной почвой недостоверно из-за большого разброса содержания С орг в почве под растениями. Внесение минеральных удобрений практически не повлияло на содержание ПОВ. Таким образом, ПОВ исследуемых черноземов оказалось очень устойчивым к разложению. Данные, приведенные в литературе [1, 4], свидетельствуют о значительных потерях углерода в почве пара. В отличие от установленной закономерности, многолетнее культивирование исследуемого чернозема под паром не привело к существенному уменьшению С орг по сравнению с исходным содержанием ПОВ до закладки полевого опыта.

Изотопное обогащение $\delta^{13}\text{C}$ под многолетним паром и в исходной почве было примерно одинаковым и соответствовало содержанию ^{13}C в расте-

ниях с С3 типом фотосинтеза. Величина $\delta^{13}\text{C}$ в почве под бессменной кукурузой была выше, чем в исходной и парующей почве (таблица), подтверждая наличие в составе ПОВ органического вещества, образовавшегося при разложении растительных остатков кукурузы – растения с С4 типом фотосинтеза. Из-за высоких запасов С орг в черноземе и небольшого поступления растительных остатков в почву при выращивании кукурузы на зеленую массу доля ПОВ С4 происхождения под бессменной кукурузой была незначительной (не более 6%). Однако мы сочли возможным использование данной почвы в лабораторном опыте, поскольку известно, что в процессе инкубации в первую очередь разлагается молодое лабильное С4-ПОВ [7, 13, 24, 25]. Для определения $\delta^{13}\text{C}$ при разложении С3-ПОВ инкубировали не исходную почву, а почву многолетнего пара. В отличие от исходной почвы, хранившейся в высушенном состоянии в течение 42 лет, почва пара все это время находилась в естественных условиях. Для оживления и восстановления микробного сообщества в исходной почве необходима продолжительная прединкубация и сложный анализ по определению структуры микробного сообщества. Свежеотбранная почва пара, напротив, может быть использована в эксперименте без предварительной инкубации, учитывая незначительные потери ПОВ при культивировании под паром и близких значениях $\delta^{13}\text{C}$ в ПОВ парующей и исходной почве.

Кумулятивные потери углерода в виде CO_2 за 430 суток инкубации существенно различались по вариантам опыта (рис. 1) и зависели от температуры. Максимальные значения наблюдались при разложении растительных остатков кукурузы, минимальные – при разложении ПОВ многолетнего пара (рис. 1, А, Б). Эмиссия CO_2 составила 14 и 31.5% от С орг, поступившего с растительными остатками при температуре инкубации 2 и 22°C, соответственно. Потери углерода в виде CO_2 из почвы пара при температуре 2 и 22°C равнялись 0.4 и 3.0%.

Определение изотопного состава CO_2 , выделяющегося в процессе дыхания, выявило суще-

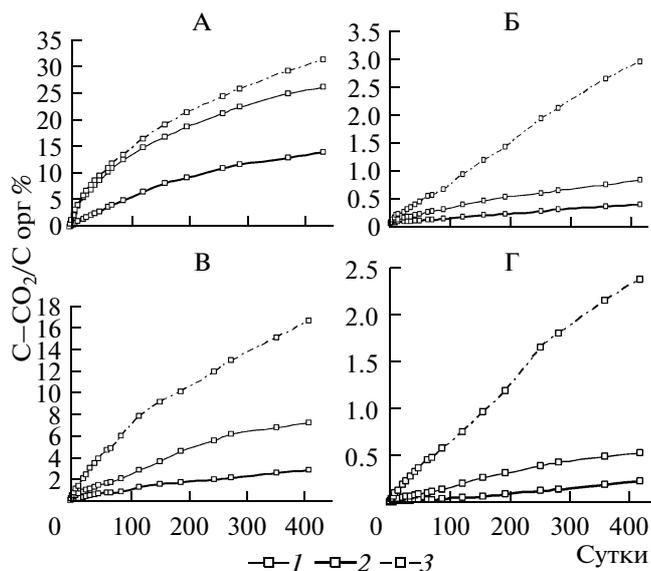


Рис. 1. Относительные кумулятивные потери CO_2 ($\text{C-CO}_2/\text{C org } \%$) за 430 суток инкубации при разложении растительных остатков кукурузы (А), ПОВ почвы под многолетним паром (Б), нового (С4) ПОВ (В) и старого (С3) ПОВ (Г), вариант без удобрений: 1, 2, 3 – температура инкубации 2, 12, 22°C, соответственно.

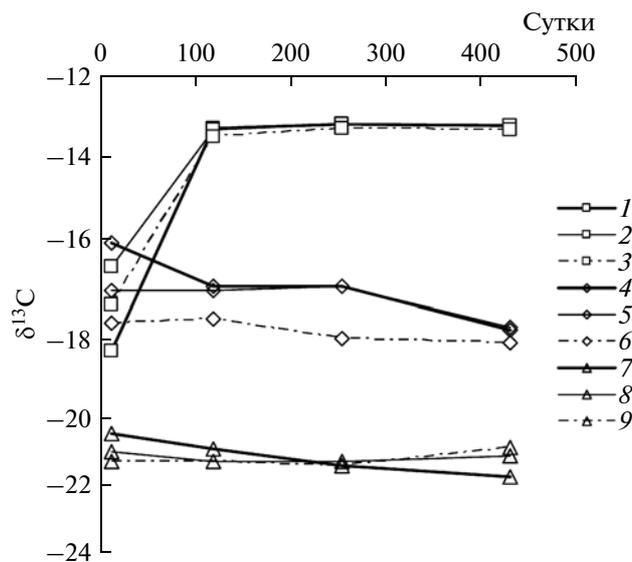


Рис. 2. Динамика $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 , выделяющемся при разложении растительных остатков кукурузы (1–3), образцов почвы, отобранных под монокультурой, вариантом без удобрений (4–6) и многолетним паром (7–9): 1, 4, 7 – при температуре 2°C; 2, 5, 8 – при температуре 12°C; 3, 6, 9 – при температуре 22°C.

ственные изменения величины $\delta^{13}\text{C}$ в ходе инкубации. В процессе разложения растительных остатков и ПОВ происходит фракционирование стабильных изотопов углерода. Соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в CO_2 отличается от изотопного состава разлагающегося ПОВ [9, 21] и изменяется в ходе инкубации в зависимости от структуры органических соединений, которые подвергаются деструкции в данный момент [9]. Для расчета доли $\text{C}_4\text{-CO}_2$ и $\text{C}_3\text{-CO}_2$ согласно уравнению (2) определяли величины $\delta^{13}\text{C}_\text{П}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_4}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_3}$ в динамике (рис. 2). Наиболее значительные изменения изотопного состава CO_2 во всех вариантах опыта наблюдались на начальной стадии инкубации. Изотопный состав CO_2 при разложении растительных остатков ($\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_4}$) отличался от соотношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в фитомассе кукурузы. В начале эксперимента выделялся наиболее обедненный тяжелым изотопом диоксид углерода с $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_4}$ от -18 до -16 ‰. После 120 дней инкубации величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_4}$ в составе CO_2 составила от -13.5 до -13.0 ‰, что гораздо больше соответствует обогащению $\delta^{13}\text{C}$ в фитомассе кукурузы (-11.6 ‰ [8]). При более продолжительной инкубации величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_4}$ практически не изменялась, не зависела от температуры (рис. 2, кривые 1–3) и составляла -13.2 ‰. Это устойчивое значение и было использовано нами в расчетах по уравнению (2), поскольку разложение растительных остатков кукурузы в почве

под монокультурой продолжалось в течение нескольких десятилетий.

Обогащение $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_3}$ в составе CO_2 , выделяющегося из почвы многолетнего пара, составило -21 ... -22 ‰, что существенно больше соответствующей величины для ПОВ (-25.7 ‰ [8]). Изменения этой величины в зависимости от температуры и продолжительности инкубации были незначительны и статистически недостоверны (рис. 2, кривые 7–9).

Изменение изотопного состава CO_2 в отсутствие смены $\text{C}_3\text{-C}_4$ растений связано с фракционированием изотопов углерода в процессе разложения органического вещества [16, 21]. При разложении однородных углеродных субстратов, как правило, наблюдается дискриминация по тяжелому изотопу. При этом в процессе дыхания выделяется CO_2 , обедненный ^{13}C , а в нелетучих продуктах трансформации (почве, микробной биомассе, почвенном растворе) остается углерод, обогащенный тяжелым изотопом по сравнению с исходным субстратом [21]. В наших исследованиях этот процесс является доминирующим на ранних стадиях разложения растительных остатков кукурузы: выделяющийся CO_2 обеднен по сравнению с углеродом растительных остатков на 1.6 – 6.4 ‰.

При разложении ПОВ многолетнего пара, наряду с фракционированием, происходит избирательная деструкция лабильных компонентов, содержание ^{13}C в которых отличается от $\delta^{13}\text{C}$ в об-

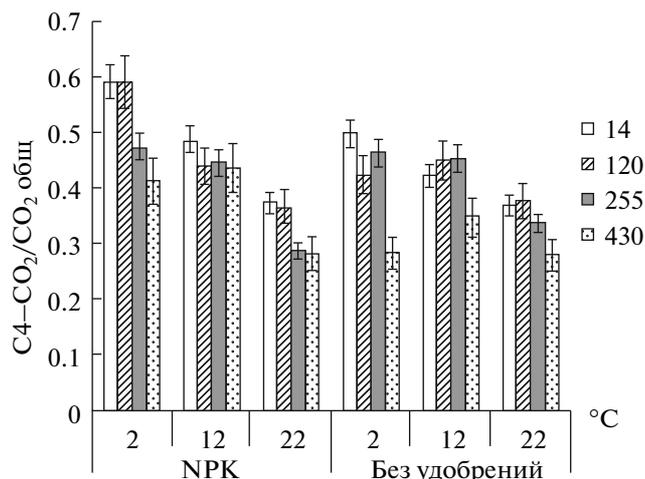


Рис. 3. Доля нового (С4) углерода в CO_2 , выделяющемся на разных стадиях инкубации из почвы, отобранной под монокультурой кукурузы.

шем пуле ПОВ. Превышение $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 по сравнению с ПОВ, полученное в нашем эксперименте, соответствует литературным данным, согласно которым диоксид углерода, как правило, на 2–3‰ обогащен тяжелым изотопом углерода по сравнению с ПОВ, максимальное фракционирование $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_3}$ в процессе дыхания достигает 4–6‰ [20]. Это обогащение обычно связывают с преимущественным разложением углеводных компонентов, входящих в состав ПОВ, величина $\delta^{13}\text{C}$ в которых на 3–4‰ больше, чем в ПОВ. В отличие от моно- и полисахаридов, липиды и лигнин обеднены на 2–6‰ по сравнению с ПОВ, поэтому преимущественное разложение углеводов приводит к увеличению $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 [16].

Наиболее заметные изменения в изотопном составе CO_2 в процессе инкубирования наблюдались при разложении ПОВ почвы, отобранной под бессменной кукурузой. В ходе инкубирования происходило достоверное обеднение CO_2 тяжелым изотопом углерода (рис. 2, кривые 4–6), что соответствует литературным данным о преимущественном разложении С4-ПОВ по сравнению с С3-ПОВ [13, 25]. Кроме того, величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{П}}$ уменьшалась с увеличением температуры, то есть при высокой температуре интенсифицировалось разложение С3 ПОВ с более низким содержанием ^{13}C .

Расчеты доли С4- CO_2 в общем потоке диоксида углерода из почвы по уравнению (2) показали, что от 28 до 59% CO_2 , выделяющегося при дыхании, образуется в процессе деградации нового ПОВ (рис. 3). На начальных этапах доля С4- CO_2 в общей эмиссии CO_2 была существенно больше при низкой температуре инкубации. В варианте с

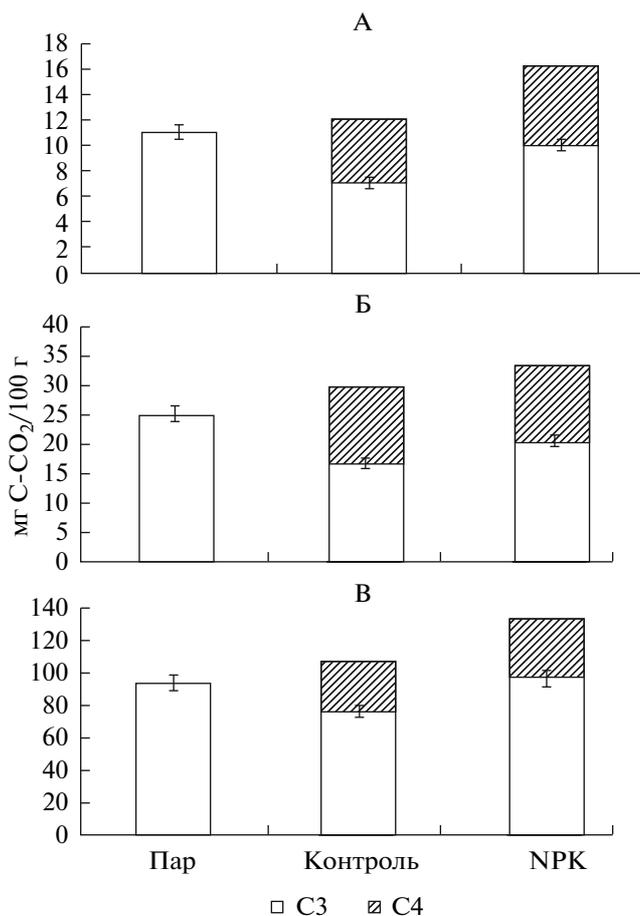


Рис. 4. Эмиссия CO_2 за 430 суток эксперимента при разложении нового (С4) и старого (С3) ПОВ при температуре 2°C (А); 12°C (Б) и 22°C (В).

полным минеральным удобрением вклад С4- CO_2 также был выше, чем в неудообренном контроле. К концу эксперимента различия по всем вариантам опыта сгладились, вклад С4- CO_2 не превышал 1/3 от общей эмиссии диоксида углерода (рис. 3), что свидетельствует о нецелесообразности более продолжительной инкубации.

Дифференцированный учет кумулятивных потерь CO_2 С4 и С3 происхождения проиллюстрирован на примере варианта без внесения удобрений (рис. 1, В, Г). Потери С4- CO_2 составили от 2.8 до 16.7% от содержания С4-Сорг в почве под монокультурой кукурузы. ПОВ С3 происхождения подвергалось менее интенсивной минерализации, потери С3- CO_2 равнялись 0.2 и 2.4% от С3-С орг при 2 и 22°C, соответственно. ПОВ пара разлагалось более интенсивно, чем С3-ПОВ в почве под растениями кукурузы (рис. 1Б, 1Г). Различия между эмиссией CO_2 при разложении ПОВ пара и С3-ПОВ под бессменным посевом мы рассматриваем как отрицательный затравочный эффект (ЗЭ) в отношении старого органиче-

ского вещества, вызванный поступлением в почву нового органического вещества с растительными остатками кукурузы (рис. 4). Статистически достоверное уменьшение эмиссии СЗ-СО₂ по сравнению с выделением СО₂ из почвы пара наблюдалось в контрольном варианте при всех температурах. Величина отрицательного затравочного эффекта составила 4, 8.5 и 17.8 мг С-СО₂/100 г почвы или 56, 33 и 19% от эмиссии СО₂ из почвы пара при температурах 2, 12 и 22°C, соответственно. Таким образом, абсолютная величина отрицательного ЗЭ возрастала с увеличением температуры. Относительная величина ЗЭ, напротив, свидетельствует о более ярко выраженном отрицательном ЗЭ при низкой температуре.

В отличие от контроля, в варианте с внесением минеральных удобрений отрицательный ЗЭ проявлялся слабее, особенно при высокой температуре инкубирования (рис. 4). При температуре 22°C эмиссия СО₂ при разложении СЗ-ПОВ не отличалась от выделения диоксида углерода при разложении ПОВ пара (рис. 4, В).

Известно, что внесение легкодоступных углеродных субстратов и элементов минерального питания, особенно азота, чаще всего приводит к положительному ЗЭ, то есть к усилению минерализации ПОВ, однако возможно возникновение и отрицательного ЗЭ [12]. Различия между контрольным и удобрённым вариантами опыта можно объяснить тем, что поступление растительных остатков в почву и внесение элементов минерального питания приводило к разнонаправленным проявлениям ЗЭ. Поступление нового С4 углерода снижало скорость эмиссии СО₂ в процессе разложения старого СЗ-ПОВ, а внесение минеральных удобрений усиливало положительный ЗЭ в отношении СЗ-ПОВ, что и приводило к практически одинаковой минерализации СЗ-ПОВ в удобрённом варианте и в парующей почве при температуре 22°C, то есть к нулевой результирующей отрицательного и положительного ЗЭ.

В нашей предыдущей работе также был отмечен отрицательный ЗЭ в отношении старого СЗ-ПОВ при поступлении растительных остатков кукурузы в серую лесную почву [7]. Величину ЗЭ в этих исследованиях определяли только при температуре 22°C. В черноземной почве, исследуемой в настоящей работе, величина и знак ЗЭ зависели как от углеродного субстрата, так и от внесения азота и температуры почвы.

Для расчетов температурных зависимостей скоростей разложения ПОВ кумулятивные потери углерода ПОВ (рис. 1) аппроксимировали уравнением (3). Значения констант скоростей разложения (k) позволяют расположить исследуемые пулы по устойчивости к разложению органического вещества в следующий ряд: растительные остатки < С4-ПОВ < СЗ-ПОВ (рис. 5). Вели-

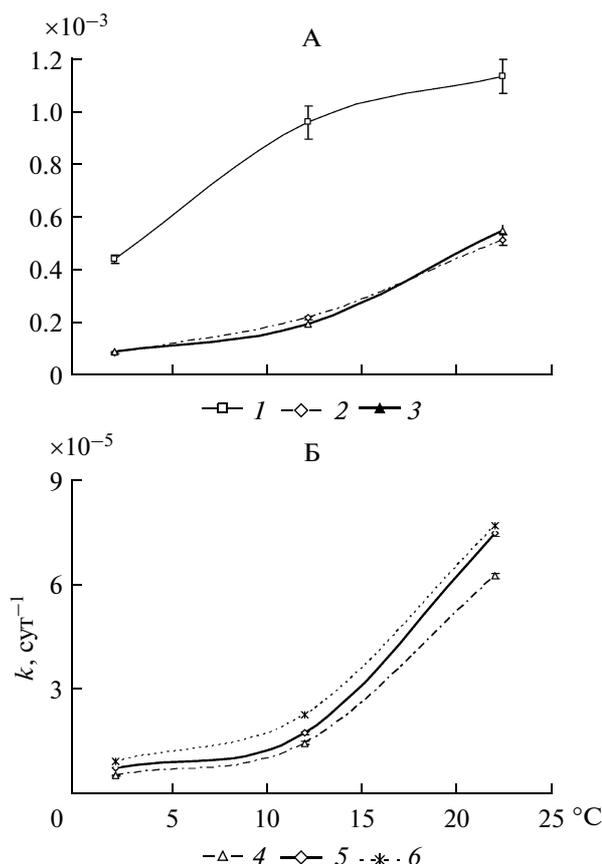


Рис. 5. Зависимость констант скоростей разложения от температуры для лабильных (А) и устойчивых (Б) пулов ПОВ: 1 – растительные остатки кукурузы, 2 – С4-ПОВ, вариант без удобрений, 3 – С4-ПОВ, вариант NPK, 4 – СЗ-ПОВ, вариант без удобрений, 5 – СЗ-ПОВ, вариант NPK, 6 – ПОВ под многолетним паром.

чины k между элементами ряда различались примерно на порядок. Для растительных остатков кукурузы они изменялись в пределах $n \times 10^{-4} - n \times 10^{-3} \text{ сут}^{-1}$, для нового ПОВ значения k находились в интервале $n \times 10^{-5} - n \times 10^{-4} \text{ сут}^{-1}$, а для старого ПОВ они составили $n \times 10^{-6} - n \times 10^{-5} \text{ сут}^{-1}$. Характер влияния температуры на величину константы k также различался в зависимости от пула органического вещества. При разложении растительных остатков резкое увеличение k происходило в диапазоне температур 2–12°C, при дальнейшем увеличении температуры значение k изменялось незначительно. Разложение нового ПОВ С4 происходило сопровождалось примерно одинаковым ростом k в обоих температурных интервалах 2–12 и 12–22°C. Наиболее заметное увеличение k при разложении старого (СЗ) ПОВ происходило в интервале 12–22°C.

Температурные коэффициенты Q_{10} , рассчитанные для k , были примерно одинаковыми (2.2–2.8) для всех пулов органического вещества в ин-

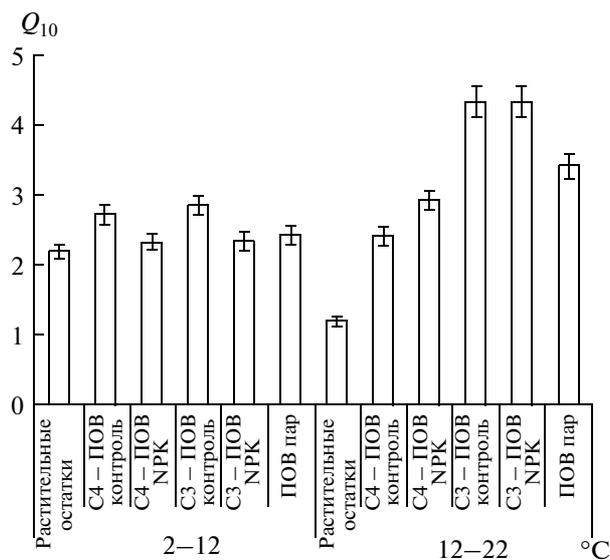


Рис. 6. Величины Q_{10} для констант скоростей разложения различных пулов POV.

тервале 2–12°C (рис. 6). В высокотемпературном интервале 12–22°C величина Q_{10} существенно возрастала в ряду устойчивости пулов POV. Для растительных остатков она составила 1,2, а для С3-ПОВ достигала 4,3, то есть превышала типичные величины констант Вант-Гоффа для химических реакций [14].

В современных моделях цикла углерода в экосистемах зависимость разложения POV от температуры описывают чаще всего уравнением Аррениуса. В отличие от уравнения Вант-Гоффа, в уравнении Аррениуса величина Q_{10} уменьшается с ростом температуры и возрастает при разложении устойчивых органических соединений. Результаты наших исследований лишь частично подтверждают эти закономерности. Величина Q_{10} уменьшалась с увеличением температуры только для констант разложения растительных остатков кукурузы (рис. 6). Разложение С4 и С3 пулов POV сопровождается увеличением Q_{10} в высокотемпературном интервале 12–22°C по сравнению с низкотемпературной областью 2–12°C (рис. 6). О несоответствии экспериментальных данных уравнению Аррениуса неоднократно упоминалось в литературе, однако расхождения наблюдались обычно при более высоких температурах, чем в нашем исследовании [14, 25].

Увеличение Q_{10} в ряду устойчивости POV, которое является следствием основных положений химической кинетики, происходило в нашем эксперименте только в диапазоне температур 12–22°C. Таким образом, закономерности, характерные для химических реакций, не всегда справедливы для биохимических процессов разложения POV в почве. Отличительными особенностями

биохимического процесса деструкции являются его многостадийность и участие в реакциях, в зависимости от пула POV и стадии его разложения, различных ферментов. Катализаторами реакций разложения органических соединений в составе растительных остатков являются различные оксидазы и гидролазы. Последние активируют расщепление растительных полимеров, например, целлюлозы. Ключевым ферментом, участвующим в разложении устойчивого пула POV, является полифенолоксидаза [25]. В нашем эксперименте в интервале 2–12°C резко уменьшилась доля С3-СО₂ в общем потоке диоксида углерода из почвы по сравнению с интервалом 12–22°C (рис. 4). Вероятно, низкие температуры в большей степени ингибировали активность именно полифенолоксидазы по сравнению с гидролитическими ферментами и другими оксидазами. Справедливость этого предположения нуждается в дополнительной проверке в эксперименте, где кроме потока СО₂ будет определяться и ферментативная активность исследуемого чернозема.

Кроме определения ферментативной активности почв, для более универсальной аппроксимации в широком диапазоне температур, наблюдаемых в данной почве в годовом цикле, необходимо учитывать, что максимальная скорость любой биохимической реакции развивается в интервале, соответствующем температурному оптимуму. В отличие от химической реакции скорость биохимических процессов снижается не только при низкой температуре, но и при температуре выше оптимального значения.

Константы разложения k в варианте NPK были несколько больше, чем в необогащенном контроле (рис. 5). Устойчивые различия между вариантами наблюдались для констант разложения С3-ПОВ, что вполне согласуется с литературными данными [23]. Для констант разложения С4-ПОВ статистически значимое превышение величины k в варианте NPK отмечено только при температуре 22°C. Зависимость скорости разложения POV от температуры в контрольном и удобренном вариантах была одинаковой (рис. 6).

Значения k для POV многолетнего пара были, как правило, выше, чем для С3-ПОВ под монокультурой (рис. 5). POV парующей почвы в экспериментах часто используют как модель устойчивого пула органического вещества [1, 3]. Результаты данного исследования, так же как и нашей предыдущей работы на агросерых почвах [7], свидетельствуют о том, что POV пара менее устойчиво, чем устойчивый пул органического углерода (С3-ПОВ) в почве под растениями. Таким образом, в парующей почве в отсутствие растений происходит дестабилизация POV, поэтому константы разложения устойчивого пула углерода в естественных почвах, определенные на основании

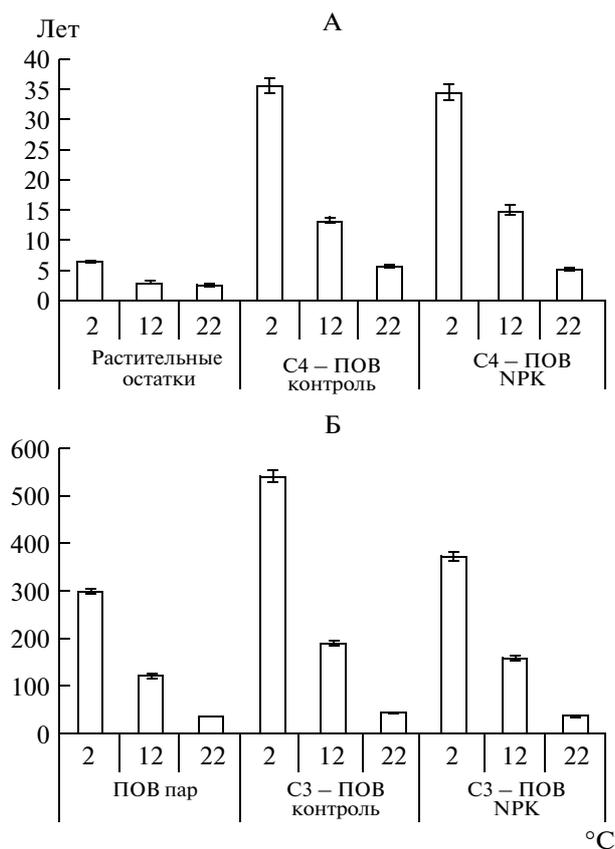


Рис. 7. Средние времена обновления лабильных (А) и устойчивых (Б) пулов POV в зависимости от температуры.

кумулятивных потерь CO_2 при разложении POV пара, имеют несколько завышенные значения.

Величина Q_{10} для POV пара в диапазоне температур 12–22°C составила 3,4, что меньше величины 4,3, полученной для C3-POV. Учитывая прямо пропорциональную зависимость между величиной Q_{10} и устойчивостью пула POV в этом интервале температур (рис. 6), значение температурного коэффициента для POV пара свидетельствует о его меньшей устойчивости по сравнению с C3-POV в почве под растениями кукурузы.

Величины среднего времени обновления растительных остатков (рис. 7) изменялись от 2 до 5 лет, C4-POV – от 5 до 35 лет, а C3-POV – от 35 до 500 лет в зависимости от температуры. При таком соотношении величин MRT очевидно, что наибольший вклад в эмиссию CO_2 в полевых условиях будет вносить минерализация лабильных пулов (растительных остатков и C4-POV). В окрестностях Воронежа, где расположены исследуемые почвы, многолетняя среднегодовая температура воздуха составляет 6,5°C [2]. Недавно опубликованные данные свидетельствуют о том, что в период с 1990 по 2010 гг. средняя температура в отдельные годы достигала 11,0°C [10]. Данная

экстремальная величина приближается к интервалу 12–22°C, в котором заметно увеличиваются температурные коэффициенты Q_{10} для констант разложения C3-POV. Таким образом, сохраняющаяся современная тенденция к потеплению климата может в первую очередь повлиять на минерализацию устойчивого пула органического вещества в исследуемых черноземах. Для того чтобы определить, приведет ли это к уменьшению запасов POV в течение последующих десятилетий, вызвав эмиссию дополнительных количеств CO_2 в атмосферу, необходимо в дальнейших исследованиях учитывать изменение влажности почвы при потеплении климата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что практически все изученные показатели цикла углерода в почве – константы разложения органического вещества почвы, величина затравочного эффекта, значения температурного коэффициента Q_{10} , соотношение между новым (C4) и старым (C3) углеродом в потоке CO_2 из почвы – зависят от температуры. Величину затравочного эффекта и соотношение потерь углерода при разложении лабильного и устойчивого пулов органического вещества почвы в инкубационных экспериментах обычно определяют при 22–25°C, не учитывая зависимости этих показателей от температуры. Закономерности, установленные при высокой температуре, вряд ли справедливы для полевых условий, поскольку для большинства почв России, расположенной в умеренном климатическом поясе, температура почвы редко достигает таких высоких значений. Кроме того, температурные зависимости не универсальны, они имеют свои особенности для разных пулов углерода, поэтому определения скоростей различных процессов углеродного цикла как функции температуры в зависимости от типа почвы и фитоценоза остаются чрезвычайно актуальными.

Для более точного описания разложения органического вещества почвы недостаточно рассматривать этот процесс как химическую реакцию распада органического вещества. Тот факт, что корреляция между величиной Q_{10} и устойчивостью органического вещества, характерная для химической реакции, наблюдалась в исследуемом черноземе только в ограниченном интервале температур 12–22°C, свидетельствует о необходимости рассматривать деструкцию органического вещества почвы как биохимический процесс. При таком подходе, наряду с определением потоков углерода, важно оценивать активность ключевых окислительных и гидролитических ферментов – катализаторов многостадийного процесса разложения органического вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барре П., Эггин Т., Кристенсен Б.Т., Чжайс П., Хорват С., Каттерер Т., Когут Б., Ван Оорт Ф., Пейлин П., Поултон П.Р., Романенков В., Ченю К. Новые возможности изучения стабильного пула углерода в длительных опытах с чистыми парами // *Агрохимия*. 2011. № 12. С. 28–36.
2. Димо В.Н. Тепловой режим почв СССР. М.: Колос, 1972. 360 с.
3. Когут Б.М. Принципы и методы оценки содержания трансформируемого органического вещества в пахотных почвах // *Почвоведение*. 2003. № 3. С. 308–316.
4. Когут Б.М., Фрид А.С., Масютенко Н.П., Куваева Ю.В., Романенков В.А., Лазарев В.И., Холодов В.А. Динамика содержания органического углерода в типичном черноземе в условиях длительного полевого опыта // *Агрохимия*. 2011. № 12. С. 37–44.
5. Кудеяров В.Н., Демкин В.А., Гиличинский Д.А., Горячкин С.В., Рожков В.А. Глобальные изменения климата и почвенный покров // *Почвоведение*. 2009. № 9. С. 1027–1042.
6. Курганова И.Н., Лопес-де-Гереню В.О., Мяскина Т.Н., Сапронов Д.В., Кудеяров В.Н. Эмиссия CO₂ из почв различных экосистем южно-таежной зоны: анализ данных непрерывных 12-летних наблюдений // Доклады Академии наук АН. 2011. Т. 436. С. 843–846.
7. Ларионова А.А., Золотарева А.Н., Евдокимов И.В., Быховец С.С., Кузяков Я., Бюггер Ф. Идентификация лабильного и устойчивого пулов органического вещества в агросерой почве // *Почвоведение*. 2011. № 6. С. 685–698.
8. Ларионова А.А., Стулин А.Ф., Занина О.Г., Евдокимов И.В., Хохлова О.С., Бюггер Ф., Шлотер М., Кудеяров В.Н. Распределение стабильных изотопов углерода в агрочерноземе при смене растительности с С3 типом фотосинтеза на монокультуру кукурузы // *Почвоведение*. 2012. № 8. С. 863–874.
9. Моргун Е.Г., Ковда И.В., Рысков Я.Г., Олейник С.А. Возможности и проблемы использования методов геохимии стабильных изотопов углерода в почвенных исследованиях // *Почвоведение*. 2008. № 3. С. 299–310.
10. Погода в Воронеже. <http://www.pogoda.ru.net/climate/34123.htm>
11. Семенов В.М., Иванникова Л.А., Кузнецова Т.В., Семенова Н.А., Тулина А.С. Минерализуемость органического вещества и углерод секвестрирующая емкость почв зонального ряда // *Почвоведение*. 2008. № 7. С. 819–832.
12. *Blagodatskaya E., Kuzyakov Y.* Mechanisms of real and apparent priming effects and their dependence on soil microbial biomass and community structure: critical review // *Biology & Fertility of Soils*. 2008. V. 45. P. 115–131.
13. *Conen F., Leifeld J., Seth B., Alewell C.* Warming mineralises young and old soil carbon equally // *Biogeosciences*. 2006. V. 3. P. 515–519.
14. *Davidson E.A., Janssens I.A.* Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change // *Nature*. 2006. V. 440. P. 165–173. doi: 10.1038/nature04514
15. *Fang C., Smith P., Moncrieff J., Smith J.U.* Similar response of labile and resistant soil organic matter pools to changes in temperature // *Nature*. 2005. V. 433. P. 57–59.
16. *Hobie E.A., Werner R.A.* Intramolecular, compound specific, and bulk carbon isotope patterns in C3 and C4 plants: a review and synthesis // *New Phytol.* 2004. V. 161. P. 371–385.
17. *Karhu K., Fritze H., Tuomi M., Vanhala P., Spetz P., Kitunen V., Liski J.* Temperature sensitivity of organic matter decomposition in two boreal soil profiles // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 72–82.
18. *Kirschbaum M.U.F.* The temperature dependence of organic matter decomposition – still a topic of debate // *Soil Biol. Biochem.* 2006. V. 38. P. 2510–2518.
19. *Knorr W., Prentice I.C., House J.I., Holland E.A.* Long-term sensitivity of soil carbon turnover to warming // *Nature*. 2005. V. 433. P. 298–301.
20. *Leifeld J., Fuhrer J.* The temperature response of CO₂ production from bulk soils and soil fractions is related to soil organic matter quality // *Biogeochemistry*. 2005. V. 75. P. 433–453.
21. *Šantrůčková H., Bird M.I., Lloyd J.* Microbial processes and carbon-isotope fractionation in tropical and temperate grassland soils // *Functional Ecology*. 2000. V. 14. P. 108–114.
22. *Taylor A.F.S.* Missing links – δ¹³C anomalies between substrates and consumers // *New Phytol.* 2008. V. 177. P. 845–847.
23. *Tuomi M., Vanhala P., Karhu K., Fritze H., Liski J.* Heterotrophic soil respiration – Comparison of different models describing its temperature dependence // *Ecol. Modelling*. 2008. V. 211. P. 182–190.
24. *Vanhala P., Karhu K., Tuomi M., Sonninen E., Junger H., Fritze H., Liski J.* Old soil carbon is more temperature sensitive than the young in the agricultural field // *Soil Biol. Biochem.* 2007. V. 39. P. 2967–2970.
25. *Waldrop M.P., Firestone M.K.* Altered utilization patterns of young and old soil C by microorganisms caused by temperature shifts and N additions // *Biogeochemistry*. 2004. V. 67. P. 235–248.