

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ БИОДЕГРАДАЦИИ СМЕШАННОГО ОПАДА В ЗОНЕ ЕСТЕСТВЕННОГО УВЛАЖНЕНИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

П.И. Ленивцев, А.И. Смирнова, А.Б. Дягилева

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, 198095

Разложение листовых пластинок опада в широколиственных лесах происходит как в результате химических процессов, участвующих в деструкции, так и благодаря работе грибов, бактерий, а также беспозвоночных фито- и детритофагов. На первых этапах активной деструктуризации листового опада и других крупных растительных частей участвуют микробы и беспозвоночные-измельчители. Затем бактерии и грибы колонизируют лист, смягчая его. При этом листовой опад различных пород древесины может сильно различаться по химическому составу, что требует контрольных мероприятий при оценке его качественных характеристик как потенциального вторично сырья. Некоторые виды подстилки богаты питательными веществами или углеродом, которые можно легко утилизировать (лабильный углерод), тогда как другие бедны питательными веществами или содержат высокие концентрации органических соединений, таких как лигнин, которые устойчивы к разложению (стойкий углерод). Исследования листьев осины, подверженных биодеградации в условиях естественной ферментации в зоне устойчивого увлажнения на территории Северо-Западного региона методом ИК спектроскопии показали, что для большинства образцов содержание CH (алканов) групп увеличивается у ферментированных образцов по сравнению с неферментированными, а содержание -OH и C=C групп имеет тенденцию в процессе ферментации к уменьшению, изменения количества карбонильных групп существенно не происходит.

Ключевые слова: листовой опад, ИК - спектроскопия, биодеградация, алканы, вторичное сырье.

EVALUATION OF THE EFFECT OF BIODEGRADATION OF MIXED LITTER IN THE NATURAL HUMIDIFICATION ZONE ON THE RESULTS OF IR SPECTROSCOPY

P.I. Lenivtsev, A.I. Smirnova, A.B. Diagileva

St. Petersburg University of Industrial Technology and Design Higher School of Technology and Energy, 198095 St. Petersburg, Ivan Chernykh str., 4

The decomposition of leaf blades in deciduous forests occurs both as a result of chemical processes involved in destruction, and due to the work of fungi, bacteria, as well as invertebrate phyto- and detritophages. Microbes and invertebrate shredders are involved in the first stages of active destructurization of leaf litter and other large plant parts. Then bacteria and fungi colonize the leaf, softening it. At the same time, leaf litter of various types of wood can vary greatly in chemical composition, which requires control measures when evaluating its qualitative characteristics as a potential secondary raw material. Some types of litter are rich in nutrients or carbon that can be easily disposed of (labile carbon), while others are poor in nutrients or contain high concentrations of organic compounds such as lignin that are resistant to decomposition (persistent carbon). Studies of aspen leaves exposed to biodegradation in conditions natural fermentation in the zone of stable humidification in the Northwestern region by IR spectroscopy showed that for most samples the content of CH (alkane) groups increases in fermented samples compared with unfermented ones, and the content of -OH and C=C groups tend to decrease during fermentation, changes in the number of carbonyl groups do not occur significantly.

Keywords: leaf litter, IR spectroscopy, biodegradation, alkanes, secondary raw materials.

Загрязнение окружающей среды и переработка органических отходов — серьезные проблемы современности. Одним из путей их решения является биодеградация — наиболее естественный и экологически безопасный способ уничтожения и обеззараживания отходов цивилизации. Биодеградация (биологический распад, биоразложение) — разрушение сложных веществ, материалов, продуктов в результате деятельности живых организмов; чаще всего при упоминании биодеградации подразумевается действие микроорганизмов, грибов, водорослей. Поэтому исследование поведения листового опада под воздействием естественных процессов является актуальным для понимания и создания условий управления эти процессом.

Слово «деградация» в дословном переводе с латыни означает «упрощение». Соответственно, слово «биодеградация» подразумевает упрощение структуры вещества под влиянием биохимических реакций на более низкий уровень самоорганизации органической массы листа. У специалистов, работающих в этой области, термин «биодеградация» интуитивно ассоциируется именно с упрощением структуры. Это соответствует действительности, если речь идёт о веществах сложного строения, таких как полимеры. Если же биодеградации подвергается вещество простейшей структуры в таком случае чаще всего, наоборот, происходит усложнение строения [6].

Разложение листовых пластинок [9] (широколиственный опад) происходит как в результате химических процессов, участвующих в разложении (выщелачивание), так и благодаря работе грибов, бактерий, а также беспозвоночных фито- и детритофагов. На самых первых этапах в активной деструктуризации листового опада и других крупных растительных частей участвуют микробы и беспозвоночные-измельчители. Затем бактерии и грибы колонизируют лист, смягчая его, поскольку мицелий гриба, внедряясь, «разрыхляет» листовую пластину. Комбинированное действие бактерий, грибов, животных и химических процессов ускоряет процессы растительного разложения, измельченное вещество в виде крупнодисперсного органического вещества (КОВ) и мелкодисперсного (МОВ) поступает в толщу потока как новое по форме органическое вещество.

Мертвые листья (опад) [3] обеспечивают энергию и субстрат для большого количества организмов в пресноводных экосистемах. При этом листовой опад сильно различается по химическому составу. Некоторые виды подстилки богаты питательными веществами или углеродом, которые можно легко утилизировать (лабильный углерод), тогда как другие бедны питательными веществами или содержат высокие концентрации органических соединений, таких как лигнин, которые устойчивы к разложению (стойкий углерод). Химические и физические свойства опада определяют пищевую ценность, а также лабильность и токсичность подстилки для беспозвоночных детритофагов и микробов-разрушителей. В то время как некоторые виды подстилки богаты питательными веществами и состоят из подвижного углерода (подстилка высокого качества), другие могут иметь высокие концентрации некоторых вторичных соединений и неподатливого углерода, такого как лигнин (подстилка низкого качества), которые могут ингибировать или препятствовать деятельности микробов-деструкторов и детритофагов беспозвоночных.

Показано [4], что микроорганизмы играют важную роль в разложении мусора, а повышение температуры на 4°C может ускорить микробное разложение в тропических водных системах. Это особенно важно, поскольку разложение в тропических пресноводных экосистемах в основном осуществляется микроорганизмами (т.е. бактериями и грибами).

Целью исследования являлось изучение биодеградации листьев древесных пород в условиях естественной ферментации под водой методом ИК-спектроскопии.

Материалы и методы

Материалом служили листья древесной породы осины, отобранных в зоне увлажнения на территории Ладожского заказника в 2022 и 2024 гг. Исследования подготовленных образцов проводили на базе межкафедральной научно-исследовательской лаборатории университета на спектрометре Bruker, ИК-фурье спектры снимали в диапазоне частот 400–4000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} , расстоянием между точками около 1 см^{-1} , усреднением 150 см^{-1} . Образец готовили в виде таблеток с использованием порошка KBr. При интерпретации ИК-спектров

наиболее информативными являются области $4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$ и $2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$. Интерпретацию полученных результатов проводили, опираясь на работы [2,7,8]. Обработка данных проведена с использованием Microsoft Excel. В качестве примера представлены образцы материала осины (рис. 1), который подвергался исследованию в данной работе.



Рис. 1. Изображение состояния опада в условиях естественной ферментации в экосистеме (а) и предварительно высушенного при нормальных условиях ферментированного образца опада листа осины (*Populus tremula* L.) (б) перед подготовкой к исследованию.

Результаты исследований

Для большинства исследованных образцов опада осины содержание СН (алканов) групп в общей структуре опада увеличивается у ферментированных образцов по сравнению с не ферментированными. Содержание –ОН и С=С групп в модифицированных структурах в результате естественного процесса ферментирования уменьшается. Следует отметить, что количество карбонильных групп практически не изменяется. Особенность ферментации в зоне естественного протекания процесса при увлажненных условиях, где доминируют гидробионты в органогенном слое почвы, значительно увеличивается количество нитросоединений в исследованных образцах осины.

Сравнительные данные результата ИК-спектроскопии образцов опада осины, которые были высушены при нормальных условиях и хранились в лаборатории в бумажном крафт пакете представлены в таблице 1: неферментированные образцы (массовый опад в точках формирования слоя опада в рекреационной зоне) - позиция 1; ферментированные образцы (закладка октябрь 2022 и отбор октябрь 2023 год до массового опада) - позиция 2.

Таблица 1.
Сравнительные характеристики ИК спектров образцов опада осины, исследования 2024 года.

Функциональные группы/ образцы	Алканы	Карбонильные соединения	Нитро соединения	Спирты OH	Алкены	Спирты C–O
Длина волн	2810	1740	1510	3400	1650	1100
Осина	58.2	7.4	0.31	289	29.2	315
Осина ферм.	73.7	9	1.84	264	24.8	318

Интерпретировать полученные данные следует опираясь на нижеизложенные данные, полученные авторами в аналогичных исследованиях. Алканы [1] содержатся в современных и ископаемых растительных материалах, в почвах, а также в озерных и морских осадках. Вследствие прочной консервации, в последние десятилетия активно используют н-алканы как биомаркеры растительных сообществ и климатических условий при палеореконструкциях. Присутствующие в торфах алканы, стероиды и тритерпеноиды являются биомаркерами – соединениями, отражающими источник и условия накопления органического вещества. Их

состав свидетельствует о вкладе в торф той или иной группы торфообразующих растений, условиях торфообразования и о процессах, протекавших при разложении торфа [10].

Характерной особенностью хвойных растений, в отличие от лиственных, является присутствие помимо алканов большого количества других компонентов, в частности смол. Алканы, из-за своего строения (прочные сигма связи), являются очень стабильными, практически не вступают в химические реакции, и сохраняются неизменными на всех этапах преобразования органического вещества [5].

Природными источниками поступления углеводородов, в том числе и нормальных алканов в почву являются растительные и, в меньшей степени, животные остатки. Алканы играют важную роль в создании почвенной гидрофобности, регулируют скорость разложения органического вещества, увеличивая стабильность почвенных агрегатов и плодородие почв. Твердые алканы встречаются в природе в виде залежей горного воска – озокерита, в восковых покрытиях листьев, цветов и семян растений, входят в состав пчелиного воска. Высшие алканы содержатся в кутикуле растений, предохраняя их от высыхания, паразитных грибков и мелких растительноядных организмов. Увеличение алканов в ферментированных образцах и объясняется их биомаркерными свойствами в торфах.

В связи с тем, что в составе аминокислот азот находится в аминной форме, нитратный азот в растениях, прежде чем включиться в состав аминокислот, подвергается восстановлению в аммонийную форму с помощью специальных ферментных систем. Восстановление нитратного азота в аммонийный в клетках растений, водорослей, грибов и бактерий осуществляется в два этапа. На первом этапе под действием фермента нитратредуктазы происходит превращение нитратов в нитриты, а затем нитриты с участием фермента нитритредуктазы восстанавливаются с образованием аммонийной формы азота, которая используется для синтеза аминокислот и амидов. У большинства растений при активном фотосинтезе и достаточном количестве углеводов, являющихся источниками образования НАД \times Н, процесс восстановления нитратов практически полностью происходит в корнях. Однако при недостатке света и низких температурах, ослабляющих синтез углеводов, а также избыточном азотном питании значительная часть нитратов поступает в вегетативную часть растений и подвергается восстановлению в листьях [11]. Этим объясняется увеличение количества нитросоединений в ферментированных образцах.

Таким образом, ИК спектроскопия биодеградации листьев древесных пород в условиях естественной ферментации под водой показала, что для большинства образцов содержание СН (алканов) групп увеличивается у ферментированных образцов по сравнению с неферментированными. В результате биодеградации уменьшается содержание –ОН и С=С групп. Практически не изменяется количество карбонильных групп. Значительно увеличивается количество нитросоединений при биодеградации.

Библиографический список

1. Анохина Н. А. Биогенные углеводороды в почвах парковых зон города Москвы // дисс....канд. биол. наук. Москва 2020. 124с.
2. Брель А. К. Спектральные методы анализа органических соединений [Текст] Брель А. К., Василькова Е. А., Ниязов Л. Н., Хайдаров А. А., Ахмедов В. Н. - Бухара: Издательство “Durdon”, 2019. 105 с.
3. Вшивкова Т. С., Иваненко Н. В., Якименко Л. В., Дроздов К. А. Введение в биомониторинг пресных вод // Учебное пособие Редактор М.А. Шкарабо Владивосток Издательство ВГУЭС. 2019. 241 с.
4. Дучко М. А., Гуляя Е. В., Серебренкова О. В., Стрельникова Е. Б., Прейс Ю. И. Распределение н-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениях болота Тёмное // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 1 С.40-44.
5. Киселева А. А. Палеореконструкция условий и источников вещества углеобразования // Проблемы геологии и освоения недр с. 47-48. Available from: <https://core.ac.uk/download/pdf/132418741.pdf>

6. Миндубаев А.З. Биодеградация? Нет, биосинтез // Национальные приоритеты России. 2021. № 4 (43) С. 89-102.
7. Ситникова В. Е. Практикум по колебательной спектроскопии: Учебное пособие / Т.Н. Носенко, В.Е. Ситникова, И.Е. Стрельникова, М.И. Фокина– СПб: Университет ИТМО, 2021. 173 с.
8. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва. 2012. 54с.
9. Gessner M. O. et al. (Mark O. Gessner, Christopher M. Swan, Christian K. Dang, Brendan G. McKie, Richard D. Bardgett, Diana H. Wall, Stephan Härtenschwiler) Diversity meets decomposition // Trends Ecol. Evol. 2010. V. 25, I 6 P. 372–380.
10. Gustavo H. Migliorini, Gustavo Q. Romero Warming and leaf litter functional diversity, not litter quality, drive decomposition in a freshwater ecosystem // Scientific Reports | 2020 11p 10:20333 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77382-7> www.nature.com/scientificreports/
11. Available from: 11.https://studopedia.ru/1_121325_vosstanovlenie-nitratnogo-azota-v-rasteniyah.html?ysclid=ly9y8nb9fi299070666/