

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования

«Санкт-Петербургский государственный университет»

**ЛЕОНТЬЕВ Александр Алексеевич**

**Выпускная квалификационная работа**

**Характеристика биохимического состава органического вещества вермикомпостов**



Уровень образования: бакалавриат

Направление 06.03.02. «Почвоведение»

Основная образовательная программа СВ.5022 «Почвоведение»

Научный руководитель: профессор  
Кафедры Почвоведения и экологии  
почв СПбГУ, доктор с.-х. наук,  
Попов Александр Иванович



Рецензент: доцент кафедры  
почвоведения и агрохимии  
СПбГАУ, к. б. н.,  
Ефремова Марина Анатольевна

Санкт-Петербург

2023

## Оглавление

Введение .....	3
1. Обзор литературы.....	5
1.1 Вермикомпостирование .....	5
1.1.1 Осадки сточных вод.....	5
1.1.2 Утилизация осадков сточных вод.....	6
1.1.3 Вермикомпостирование.....	8
1.1.4 Дождевые черви (вермикультура).....	10
1.1.5 Физиологическая характеристика процесса вермикомпостирования и превращения органического вещества .....	10
1.2 Органическое вещество природных объектов.....	13
2. Объекты и методы .....	24
2.1 Объекты исследования .....	24
2.2 Методы исследования .....	25
3. Результаты и обсуждение .....	28
3.1 Биомасса и репродуктивная способность вермикультуры .....	28
3.2 Базальное дыхание исходных субстратов и вермикомпостов.....	30
3.3 Агрохимическая характеристика исходных смесей и полученных из них вермикомпостов.....	31
3.4 Характеристика качественного состава органического вещества исходных субстратов и вермикомпостов.....	36
3.4.1 Хемодеструкционное фракционирование органического вещества исходных субстратов и вермикомпостов .....	36
3.4.2 Характеристика биохимического состава органического вещества субстратов и вермикомпостов.....	37
4. Выводы .....	46
5. Список литературы .....	47
Приложение.....	55

## **Введение**

В настоящее время остро стоит проблема утилизации органических отходов, образующихся в результате деятельности человека. Одним видом таких отходов являются илы сточных вод очистных сооружений, называемых также активными илами. Такие отходы представляют экологическую опасность и должны обезвреживаться. В настоящее время наиболее распространённым методом их утилизации является складирование на полигонах, что приводит к отчуждению земель и эмиссии токсичных и парниковых газов, образующихся при разложении осадков сточных вод. Создание эффективной переработки органических отходов является одной из ключевых задач для достижения устойчивого развития государства, и острота данной проблемы подчёркивается тем, что она является одной из ключевых в национальном проекте «Экология» (2019–2024 гг.).

Вермикомпостирование является перспективным методом обезвреживания органических отходов, т. к. позволяет не только обезопасить исходный материал, но и получить из него качественное удобрение. Исследование биологических, агрохимических и биохимических параметров вермикомпостов, полученных из осадков сточных вод позволит в дальнейшем оптимизировать систему вермикомпостирования данного вида отходов для получения наиболее безопасных и эффективных удобрений, что определило актуальность наших исследований.

**Цель работы:** выявить закономерности изменения биохимического состава органического вещества при вермикомпостировании смесей на основе осадков сточных вод, а также биологического состояния вермикультуры в процессе вермикультивирования.

### **Задачи:**

1. Оценить динамику биомассы и репродуктивную способность *E. foetida* в процессе вермикультивирования.
2. Охарактеризовать агрохимические свойства исходных смесей и полученных из них вермикомпостов.
3. Сравнить биохимический состав органического вещества исходных смесей и вермикомпостов, полученных из них.

По теме ВКР опубликованы работы:

1. Леонтьев А.А., Холостов Г.Д. Особенности вермикомпостирования илов очистных сооружений // Материалы Междунар. науч. конф. «Матрица почвоведения» XXVI Докучаевские молодежные чтения, посвященной 140-летию науки о почвах. СПб., 2023. С. 102–103.
2. Попов А.И., Цивка К.И., Сазанова Е.В., Холостов Г.Д., Жилкибаев О.Т., Шалунова Е.П., Леонтьев А.А., Борисова В.П., Симонова Ю.В., Романов О.В. К вопросу о качественном составе органического вещества природных объектов // Грунтоведение. 2023. (В печати)

### **Благодарности.**

Автор искренне благодарен своему научному руководителю профессору А.И. Попову за ценные советы и поддержку во время выполнения выпускной квалификационной работы. Автор очень признателен коллективам кафедры Почвоведения и экологии почв СПбГУ и кафедры Зоологии беспозвоночных СПбГУ за консультационную поддержку и помощь в проведении исследования.

# 1. Обзор литературы

## 1.1 Вермикомпостирование

### 1.1.1 Осадки сточных вод

Осадки (илы) сточных вод, называемые также активным илом, являются осадком, образующимся в процессе эксплуатации очистных сооружений на основном (биохимическом) этапе очистки городских или локальных сточных вод. Они представляют собой преимущественно органический материал, образованный колониями бактерий и простейших, развивающийся в коллекторах очистных сооружений после внесения затравки (часто из предыдущих партий активного ила). Он имеет вид хлопьевидной бурой массы, часто обладающей неприятным запахом. При этом различают первичный и вторичный илы. Первичный — продукт осаждения твердой фазы из поступающих сточных вод. Вторичный же ил именуется активным и производится из вод, оставшихся после первичной очистки (Лобовиков, Завизион, 2013; Soil amendments..., 1995). В Российской Федерации каждый год на очистных сооружениях образуется порядка 2 млн т осадков сточных вод в расчете на сухое вещество (Лобовиков, Завизион, 2013; Надпорожская и др., 2012).

Утилизация осадков сточных вод (ОСВ) является сложной задачей с экологической и технологической позиций (Águila Juárez et al., 2011; Лобовиков, Завизион, 2013). Причиной этого является содержание в ОСВ широкого круга веществ, обладающих токсичными, канцерогенными и прочими неблагоприятными свойствами для человека и животных. Так, в состав ОСВ могут входить хлор- и серосодержащие соединения, соединения тяжелых металлов в повышенных концентрациях, инвазионные личинки и яйца гельминтов, патогенные микроорганизмы (Лобовиков и др., 2013). Кроме этого, ОСВ, в зависимости от происхождения и технологии обработки, могут содержать различные концентрации таких экологически опасных органических соединений, как полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензо-*n*-фураны, диэтилгексил, фталат, полибромированные дифениловые эфиры, остатки моющих средств, фармацевтические препараты, средства личной гигиены, эндогенные гормоны, синтетические стероиды и другие (Головачева и др., 2019).

При длительном хранении на иловых картах происходит анаэробное разложение осадков сточных вод, в результате которого образуются парниковые (углекислый газ, метан) и токсичные газы (сероводород), а также инфильтрат — водный раствор (своего рода вытяжка) с высоким содержанием соединений тяжелых металлов. Инфильтрат, попадая в гидрологическую сеть или подземные воды, приводит к загрязнению водных объектов и почв на значительных площадях (Сметанин, Земсков, 2013). Это особенно важно по той

причине, что иловые карты расположены поблизости очистных сооружений, имеющих прямой контакт с водными объектами.

С другой стороны, в состав ОСВ, помимо ксенобиотических веществ, входит большое количество соединений элементов минерального питания растений. Этот факт позволяет судить о том, что ОСВ обладают потенциальной агрономической ценностью, которая может увеличить эффективное плодородие почв после их очистки и обеззараживания. Так, ОСВ богаты органическим веществом — 20–50% в расчёте на сухую массу (Águila Juárez et al., 2011), включая гуминовые вещества, протеины и гликопротеиды, углеводы и нуклеиновые кислоты. Также в состав ОСВ входят соединения азота, фосфора, калия, кальция, магния и биофильных микроэлементов, которые повышают удобрительную ценность компостов, полученных на основе ОСВ. Содержание некоторых элементов в ОСВ представлено в таблице 1.

Таблица 1. Среднее содержание некоторых элементов в ОСВ в расчёте на сухое вещество; валовые формы (цит. по: Надпорожская и др., 2012).

Параметр	рН	Сорг.	Нобщ.*	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	K <sub>2</sub> O*	Cu*	Zn*	Pb*
		%				мг/кг субстрата		
Значение	5,5–6,9	20,0–75,8	1,6–9,8	0,9–8,0	0,1–0,9	200–1600	300–1300	30–350

### 1.1.2 Утилизация осадков сточных вод

Свежие активные илы в первоначальном виде являются экологически опасным материалом и должны обезвреживаться. Особенно это актуально вблизи населённых пунктов и водных объектов.

Таблица 2. Возможные способы утилизации осадков городских очистных сооружений в зависимости от уровня их загрязнения (цит. по: Сметанин, Земсков, 2013).

Способ утилизации	Уровень загрязнения				
	Допустимый	Низкий	Средний	Высокий	Очень высокий
<i>Использование в качестве удобрения:</i>					
– под сельскохозяйственные культуры	++	+ <sup>2</sup>	–	–	–
– при благоустройстве и озеленении городов, придорожных полос	+	+	+ <sup>2</sup>	–	–
– при рекультивации нарушенных и загрязнённых земель	+	+	+	+ <sup>2</sup>	–
– в лесопитомниках, на специальных участках для выращивания древесины и другой растительной биомассы	+	+	+	+ <sup>2</sup>	–

Способ утилизации	Уровень загрязнения				
	Допустимый	Низкий	Средний	Высокий	Очень высокий
<i>Сжигание</i>	+	+	+	+	–
<i>Захоронение:</i>					
– на специально оборудованных площадках	+	+	+	++	+
– на заброшенных карьерах	+	+	+ <sup>3</sup>	+ <sup>3</sup>	+ <sup>3</sup>
– на полигонах ТБО с последующей рекультивацией	+	+	+	++	++ <sup>3</sup>
<i>Использование при производстве керамзита</i>	+	+	+	+	+
<i>Получение белково-витаминных добавок и аминокислот</i>	++	+	–	–	–
<i>Пиролиз</i>	+	+	+	+	+
<i>Электролиз тяжёлых металлов</i>	–	–	–	+	+
<i>Обработка специальными реагентами с последующей утилизацией</i>	–	–	+	++	++
<i>Вермикомпостирование</i>	++	++	++	++	++

Примечания: знаком «+» обозначена утилизация без ограничений (после дегельминтизации); знаком «++» — наиболее целесообразные способы утилизации; знаком «–» — недопустимые методы утилизации. Уровни загрязнения даны в соответствии с документом «Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами». (Яковлев и др., 1993). «<sup>2</sup>» — утилизация предусматривает ограничение норм внесения и недопущение загрязнения поверхностных и грунтовых вод; «<sup>3</sup>» — необходимы меры, предотвращающие загрязнение подземных вод.

Наиболее распространёнными способами обезвреживания и утилизации активных илов являются сжигание, компостирование и складирование на специальных полигонах (табл. 3), причём подавляющее большинство массы осадков утилизируется с помощью последнего из перечисленных методов (в России — 96,7%) (Зыкова, 2010, Сметанин, Земсков, 2013). Только в России площадь действующих полигонов превышает 15 тыс. га, а площадь закрытых полигонов — более 40 тыс. га (Зыкова, 2010). Так, в Санкт–Петербурге полигоны занимают более 196 га, на которых размещается свыше шести миллионов тонн обезвоженного нестабилизированного осадка. За год в среднем на городских очистных сооружениях Санкт–Петербурга образуется около 450 тыс. тонн осадков, для захоронения которых требуются площади порядка 8–10 га (Зыкова, 2010). При этом рост стоимости зе-

мель приводит к увеличению издержек такого вида утилизации ОСВ (Лобовиков, Завизион, 2013). Ввиду этого, разработка методов обезвреживания активных илов, снижающее нагрузку на полигоны, является крайне перспективным направлением. При этом, с применением методов биоконверсии, возможно не только утилизировать, но и трансформировать илы сточных вод в удобрения и мелиоранты.

*Таблица 3. Доля использования методов обезвреживания и утилизации осадков очистных сооружений в разных странах (2010 г) (цит. по: Зыкова, 2010).*

Страна	Доля использования методов, % от массы осадков			
	Складирование на полигонах	Сжигание	Компостирование	Другие методы
Россия	96,7	2,0	1,3	–
Австрия	70,0	10,0	18,0	2,0
Великобритания	89,0	9,5	1,4	0,1
Бельгия	62,0	29,0	9,0	–
Дания	27,5	70,0	0,5	2,0
Италия	60,0	25,0	10,0	5,0
Канада	80,0	19,0	1,0	–
Польша	98,5	–	1,5	–
США	85,0	14,0	0,1	0,9
Франция	46,4	40,7	12,0	0,9
Швейцария	14,0	70,0	10,0	6,0
Швеция	45,0	45,0	9,8	0,2
Япония	27,0	70,0	0,3	2,7

Как субстрат для вермикомпостирования – одного из наиболее эффективных методов биоконверсии – активные илы рассматриваются в различных исследовательских работах (Hartenstein et al., 1979; Neuhauser et al., 1980; Ramnarain et al. 2019; Лобовиков, Завизион, 2013; Vozum, 2016; Александрова, 1980). Чаще всего, сравнение производится с вермикомпостами из навоза. При этом, в большинстве случаев, исследуются система субстрат-почва или субстрат-абсорбент (например, илы с добавлением опилок, бумаги или очищенной целлюлозы). Оценка степени переработки субстрата, а также его токсичности, производится посредством регистрации изменения биомассы малощетинковых червей и динамики их репродукции в системе вермикомпостирования.

### **1.1.3 Вермикомпостирование.**

Вермикомпостирование — биотехнологический процесс, при котором с использованием кольчатых малощетинковых червей в совокупности с микроскопическими беспозвоночными (в частности, круглыми червями и панцирными клещами) и сапротрофными

микроорганизмами происходит биоконверсия субстрата с получением вермикомпоста. Последний представляет собой богатый органическим веществом материал, который может использоваться в качестве органического удобрения или мелиоранта (Yadav, Garg, 2011; Edwards et al., 2010). У этой технологии есть множество преимуществ. Во-первых, вермикомпостирование даёт возможность конвертировать в эффективное удобрение широкий ряд субстратов, включая органические бытовые, сельскохозяйственные и производственные отходы, лиственный опад, солому, навоз, опилки, илы очистных сооружений и т. д. (Águila Juárez et al., 2011; Edwards et al., 2010). Другим важным достоинством метода является доступность: в отличие от термофильного компостирования, не происходит нагревания до высоких температур, что позволяет производить вермикомпосты в практически любой таре, при этом при вермикомпостировании практически не выделяется дурно пахнущих и токсичных веществ. Это позволяет организовать процесс вермикомпостирования органических отходов прямо в производственных помещениях и/или в складских помещениях (*On-Site production*) (Edwards et al., 2010).

Помимо эффективности с точки зрения логистики, вермикомпост является высококачественным продуктом с оптимальными структурой и агрофизическими свойствами, так как черви в процессе жизнедеятельности, пропуская исходный субстрат через свою пищеварительную систему, преобразуют его в копролиты, имеющие мюллеровый тип гумуса. Образование этих специфических агрегатов сопровождается значительными изменениями свойств и характеристик исходного субстрата, как физических (увеличивается влагоёмкость, возникает агрономически ценная структура за счёт агрегирования элементарных почвенных частиц выделениями, агрегаты становятся более водопрочными (Смагин, Прусак, 2008), так и химических свойств (например, улучшение устойчивости субстрата к изменению реакции среды (Кульбачко, Дидур, 2011)). Есть сведения о том, что в процессе жизнедеятельности олигохет происходит биоаккумуляция некоторых тяжёлых металлов (Cu, Zn, Mn) в тканях их организма, поэтому нередко наблюдается снижение их содержания в вермикомпостах по сравнению с исходным сырьём (Arroyo et al., 2004; Ramnarain et al. 2019). Это свойство является важным аргументом в пользу возможности применения вермикомпостирования для переработки отходов с высоким (токсичным) содержанием данных элементов.

Наконец, вермикомпосты в микробиологическом отношении представляют собой равновесные системы, управляемые консорциумом микроорганизмов сложного состава. Причем, согласно микробиологическому анализу копролитов червей, значительная часть микрофлоры вермикомпоста относится к так называемой PGPR-микрофлоре, осуществляющей функции контроля ризосферы растений, благодаря продуцированию широкого

спектра стимуляторов роста и биофунгицидов, снижающих риск развития болезней (Терещенко и др., 2012).

#### **1.1.4 Дождевые черви (вермикультура)**

Дождевые (земляные) черви принадлежат к типу *Annelida* (Кольчатые черви), к классу *Oligochaeta* (малощетинковые). Этот класс включает в себя более 1300 видов, большая часть которых принадлежит к семейству *Lumbricidae*. Это семейство включает в себя такие роды, как *Allophora*, *Aporrectodea*, *Bimastos*, *Dendrobaena*, *Eisenia*, *Lumbricus* и многие другие.

В вермикомпостировании применяются разные виды из этого семейства, наибольшее распространение нашли олигохеты вида *Eisenia foetida* (Hartenstein, 1983; Hartenstein, 1983; Hartenstein, 1983; Ali et al., 2015). Этот вид обладает отличной репродуктивной способностью, обладает быстрым ростом и эффективно накапливает биомассу, интенсивно перерабатывая исходный субстрат. Половой зрелости данный вид достигает по прошествии, в среднем, 90 дней. Половозрелые особи при оптимальных условиях развития способны образовывать в среднем 2–5 коконов в неделю, при этом из одного кокона может выйти от 1 до 7 молодых особи. Показано, что в среднем за период в 3 месяца одна половозрелая особь *E. foetida* способна произвести 12,3 кокона, при этом из них 88,3% жизнеспособны. Из одного кокона в среднем формируется 3,75 молодых особи. (Domínguez, et al., 2003).

#### **1.1.5 Физиологическая характеристика процесса вермикомпостирования и превращения органического вещества**

Вермикомпостирование является биоокислительным процессом с участием малощетинковых червей. Преобразование органического вещества в пищеварительной системе олигохет происходит в два этапа. На первом этапе (физико-механический) наблюдается аэрирование, механическое перемешивание и измельчение органического вещества. На втором этапе (биохимическом) происходят более сложные преобразования органического вещества: выделяются лабильные соединения (сахариды, аминокислоты, липиды, целлюлоза и т.п.), которые впоследствии разлагает микробиом кишечника червя; происходит созревание устойчивых органических веществ (гемицеллюлозы и лигнина), формирование стабильных гумусовых веществ.

Основным источником питательных веществ для олигохет служит органическое вещество, получаемое из пропускаемого через пищеварительную систему субстрата (поч-

вы, растительных остатков, других богатых органическим веществом материалов, включая навоз, пищевые отходы и илы сточных вод).

Часто это органическое вещество является труднорастворимым, и для более эффективного его усваивания в пищеварительной системе червя формируется специфический микробиом, представители которого активно участвуют в переработке органического вещества. Микробиом в данном случае представляет собой сообщество целлюлозолитических, лигнолитических и других микроорганизмов, обитающих в пищеварительном тракте червя и формирующих мутуалистическую пищеварительную систему. Эффективность ассимиляции органического вещества при этом варьирует в пределах 1–60%. Показано, что микробиом пищеварительной системы малощетинковых червей сравним с микробиомом почвы, что говорит о его высокой метаболической активности (Singh et al., 2015).

Пищеварительную систему дождевых червей, таким образом, можно рассматривать как своего рода биореактор. Биореактор можно рассматривать как своего рода биореактор, в котором происходит множество сложных процессов биохимической природы, что отражается в разнообразии видов и функциональных групп микроорганизмов, в ней обитающих. Среди прокариот микробиома *E. foetida* выделяются роды, осуществляющие нитрификацию, дегалогенирование, восстановление сульфата и нитрита, окисление сульфидов. Преобладают при этом микроорганизмы, отвечающие за процессы нитрификации (24,1%) и фиксацию азота (7,4%) (Singh et al., 2015). Представлены группы целлюлозолитических и лигнолитических организмов (12,1–24,1%), и микроорганизмов, разлагающих полиароматические углеводороды (3,7%), что говорит о потенциальной способности к биоремедиации субстратов, загрязнённых данным типом соединений (Singh et al., 2015).

В среднем одна особь пропускает через пищеварительную систему 100–300 мг питательного субстрата (в расчёте на сухую массу) на 1 г общей биомассы червя. 5–10 % этого материала усваивается, а остаток выделяется в форме копролитов, богатых гликопротеиды и мочевины. По мере прохождения через пищеварительную систему, органическое вещество подвергается воздействию ферментов: амилазы, протеаз, липаз, целлюлаз, щелочной фосфатазы, нитрат-редуктазы. Эти ферменты способствуют разложению сложных органических веществ на более простые и легко усваиваемые компоненты, которые могут быть поглощены червём либо участвовать в процессе гумификации — формировании биохимически устойчивых соединений.

Важным параметром при вермикомпостировании является отношение C:N. Данное отношение в субстрате, которым питаются олигохеты, оказывает влияние на качество вермикомпоста. Избыточный азот в рационе червей приводит к образованию более липких

копролитов, обладающих неприятным запахом, а в условиях избытка углерода теряются удобнительные свойства ОСВ, и замедляется процесс вермикомпостирования. Наиболее оптимальным отношением считается 25:1 (Ndegwa, Thompson, 2000) или 20:1 (Águila Juárez et al., 2011). С другой стороны, в работе (Ndegwa, Thompson, 2000) показано снижение содержания растворимых соединений фосфора в вермикомпостах на субстрате с отношением C:N 25:1, чего не происходило при более узких значениях последнего.

В процессе вермикомпостирования отношение C:N меняется. Наблюдается снижение содержания органического углерода и увеличение содержания валового азота в вермикомпосте по сравнению с исходным материалом. Снижение содержания углерода органических соединений можно связать с минерализацией органического вещества при прохождении через пищеварительную систему олигохет, при которой углерод либо поглощается червём, либо происходит эмиссия CO<sub>2</sub> в процессе дыхания как червей, так и его микробиома. Увеличение содержания N можно объяснить следующими факторами: усложнение органического вещества, сопровождаемое включением в него азотсодержащих групп; выделение слизи тканями червя, богатых азотом; разрушение отмерших тканей с выделением аммония; повышение относительной концентрации азота за счёт минерализации и снижения количества углерода органических соединений.

Резюмируя, можно выделить общие тенденции, связанные с преобразованием органического вещества при вермикомпостировании:

1. Усложнение и стабилизация трудноокисляемых органических соединений с образованием гумусовых веществ;
2. Минерализация легкоокисляемых фракций органического вещества с эмиссией и биологической аккумуляцией в форме биомассы углерода органических соединений;
3. Относительное обогащение азотом конечного продукта — вермикомпоста.

## **1.2 Органическое вещество природных объектов.**

Органическое вещество почв (ОВП), или шире – органическое вещество природных объектов (ОВПО) представляет собой комплекс органических соединений разной природы, отличных по своим строению, функциям и свойствам. Оно представляет собой динамичную и сложную систему, играющую важнейшую роль в почвообразовании и формировании других органогенных природных тел, в том числе сапропелей, торфов, углей и др. (Александрова, 1980).

Сложность состава ОВПО приводит, в свою очередь, и к сложностям в его изучении. Возникает множество противоречий в формулировке понятий, связанных с номенклатурой органических соединений, встречаемых в данных объектах (Александрова, 1980; Попов и др., 2018). Модельным объектом, как правило, выбирают почвы.

Содержание и качественный состав ОВПО могут значительно варьировать и зависеть от состава органического вещества, поступающего в систему с посмертными остатками и экскретами живых организмов (Александрова, 1980). При этом под словом «гумус» подразумеваются совокупность всех органических веществ, попадающих в почву (и в другие природные объекты), после утраты их связи с элементами клеток живых организмов, где эти вещества берут своё начало. Согласно Д.С. Орлову (Орлов и др., 1996; Нестерова, 2005; Жеребцов и др., 2014), понятие «гумус» применимо только к почвам, однако это остаётся дискуссионным вопросом, т. к. и другие природные объекты содержат аналогичные почвенным органические вещества, в особенности сапропели (донные осадки), торфы, бурые угли и др. В данной работе мы считаем, что термин «гумус» также применим и к непочвенным природным объектам.

В составе гумуса можно выделить две общие группы органических соединений: неспецифические вещества — обширная группа соединений, состоящая из веществ, входивших в исходные органические остатки и промежуточных продуктов их трансформации; и специфические органические соединения — гуминовые вещества. (Александрова, 1980; Мамонтов и др., 2008; Орлов и др., 1996; Орлов, 1985).

### **Компонентный состав неспецифических соединений.**

Группа неспецифических соединений в составе ОВПО отличается особым разнообразием качественного состава, так как они преимущественно являются производными веществами исходных органических остатков и наследуют свой состав от организмов, в которых они образовались (Александрова, 1980; Попов и др., 2018; Мамонтов и др., 2008). Содержание их варьирует в диапазоне 6–20% (Мамонтов и др., 2008), при этом отмечается недостаточная изученность этой группы соединений в почвах и прочих природных объек-

тах (Попов и др., 2018; Мамонтов и др., 2008), несмотря на сходство продуктов распада с прогуминовыми веществами (предшественниками собственно гуминовых веществ, которые прочно связаны с минеральной фазой природных объектов и представляют собой лабильные специфические органические соединения) (Мамонтов и др., 2008; Попов, 2004).

В состав неспецифического ОВПО входят такие группы органических соединений, как: лигнин; органические кислоты, углеводы (представленные как моно- и олигосахаридами, так и полисахаридами, включая целлюлозу и гемицеллюлозы), белки, включая ферменты, пептиды, аминокислоты, витамины; гликопротеиновые конъюгаты (гломалины), липиды, фотосинтетические и другие пигменты, битумоиды (углеводороды, в частности — разнообразные ароматические соединения), нуклеотиды, и другие соединения (Попов и др., 2018; Мамонтов и др., 2008; Александрова, 1980; Орлов, 1985; Паников и др., 1984). Кроме того, к неспецифическим органическим соединениям можно отнести грубодисперсные органические остатки (Попов и др., 2018). Эти соединения в большинстве случаев лабильны и быстро вовлекаются в процессы биологического преобразования. Далее приводим краткую характеристику некоторых из этих соединений.

**Лигнин** — один из обязательных компонентов наземных растений, составляющий в тканях высших растений 15–30% от общей сухой беззольной массы. Он имеет сложный биохимический состав фенилпропановой природы (Ковалев, 2015). Считается, что лигнин является полимером ароматических спиртов, в качестве мономеров чаще всего выступают остатки *n*-кумарилового, кониферилового и синапилового спиртов. С бензольными кольцами связаны алкильные, метоксильные и гидроксильные группы. С алкильными частями (чаще всего — пропиловыми) группами могут быть связаны также карбонильные и альдегидные группы. Лигнин характеризуется большой молекулярной массой — до 50 000 000 дальтон. В растительных остатках этот полимер содержится в форме лигноуглеводного комплекса, строение которого требует дальнейшего изучения. Лигнин — один из самых устойчивых к разложению полимеров в составе тканей растений, в результате чего способен сохраняться в природных объектах долгое время. По этим причинам лигнин считают одним из ключевых соединений, вовлечённых в процесс гумусообразования. Важно отметить, что лигнин является безазотистым соединением. В этом заключается его существенное отличие от гуминовых веществ (Александрова, 1980; Бамбалов, 2011; Орлов, 1985).

**Битумоиды и липиды** (в зарубежной литературе — суммарные нефтяные углеводороды) — сложный комплекс соединений, включающий в себя циклические и цепочечные молекулы различных углеводородов, некоторые гетероатомные соединения, полиаро-

матические углеводороды (ПАУ), а также такие высокомолекулярные полимерные соединения, как смолы. Эти соединения выделяются из почвы неполярными и малополярными органическими растворителями: гексаном, хлороформом или спиртобензольной смесью (Попов и др., 2018; Геннадиев и др., 2015; Геннадиев и др., 2018; Цибарт, Геннадиев, 2013). Источники такого рода соединений в почвах и других природных объектах различны. Они могут образовываться в почве в результате биогеохимических процессов, при пожарах в результате пиролиза растительного материала, при миграции из глубоких нефтеносных пластов, а также попадать в природные объекты техногенным путём, например при загрязнении нефтью и её производными, сточными водами (Цибарт, Геннадиев, 2013). Показано, что алканы, входящие в состав данной группы веществ, способны образовываться в почвах. Их источниками могут быть воски, входящие в состав растений, микроорганизмов, грибов и экскрементов животных. Алканы с короткой цепью (до 20 атомов) образуются в процессе жизнедеятельности микроорганизмов (Геннадиев и др., 2015).

Битумоиды могут разлагаться в процессе биodeградации, при этом в первую очередь разлагаются цепочечные углеводороды, а затем более устойчивые ароматические. В частности, к окислительному разложению ПАУ способны представители микрофлоры кишечника малощетинковых червей (Геннадиев и др., 2015; Singh et al., 2015). Это является важным аспектом при вермикомпостировании объектов, обогащённых данной фракцией, так как ПАУ, входящие в состав битумоидов, токсичны и обладают канцерогенной и мутагенной активностью для человека и животных, поэтому эти соединения считаются опасными (Цибарт, Геннадиев, 2013). Интересным наблюдением является то, что полиарены в природных объектах могут не только подвергаться биологическому разложению, но и вовлекаться в формирование молекул темноокрашенных высокомолекулярных соединений, близких к гуминовым веществам (Ressler et al., 1999).

Термин «почвенные липиды» во многом схож с термином «битумоиды», т. к. под липидами подразумеваются соединения, растворимые только в неполярных растворителях. Характерной чертой для этой фракции является растворимость в спиртобензольной смеси, что и отличает её от других битумоидов (Ressler et al., 1999; Пиковский, 1993). Кроме этого, по мнению Е.В. Фридланда (Пиковский, 1993; Паников и др., 1984), отличительные признаки этой фракции — наличие высших алкильных радикалов и присутствие таких соединений в тканях живых организмов. Эта фракция чётко отличается от других компонентов органического вещества сильно выраженной гидрофобностью, поэтому соединения этой фракции трудно подвергаются трансформации в природных объектах (Пиковский, 1993; Паников и др., 1984).

На практике в геохимии выделяют две основные фракции битумоидов — битумоиды «А», извлекаемые трихлорметаном и обозначаемые, как ХБА, и битумоиды «С», связанные с минеральной фазой природных объектов. Последние битумоиды выделяются спиртобензольной смесью после обработки образца раствором соляной кислотой (с целью разрушения карбонатов и удаления ионов двухвалентных металлов:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ) и обозначаемые, как СББС. В составе ХБА преобладают углеводородная и гетероатомная части органического вещества, в составе СББС — более кислые компоненты, включая смолы и кислоты, эти битумоиды, как правило, имеют тёмную окраску (Ермолкин, Керимов, 2012).

Соотношение содержания ХБА к общему содержанию органического вещества называется степенью битуминизации ( $\beta$ ) (О.К. Баженова и др., 2000; Ермолкин, Керимов, 2012):

$$\beta = (\text{ХБА}/\text{Сорг}) * 100 \%$$

Показано также, что соотношение ХБА/СББС позволяет судить о степени восстановления органического вещества, при этом эти параметры имеют прямой характер зависимости (Ермолкин, Керимов, 2012).

**Меланины** (или меланиновые вещества) представляют собой высокомолекулярные темноокрашенные пигменты, продуцируемые многими почвенными грибами и прокариотами. Считается, что эти соединения во многом сходны с гуминовыми кислотами по элементному составу, ЯМР спектрам, содержанию ароматических фрагментов, аминокислот и другим параметрам. Существует мнение, что данная группа соединений может доминировать в составе стабильных фракций ОВПО, включая гуминовые вещества и гумин, и служить основой для их образования (Завгородняя, 2000; Попов и др., 2016; Лях, Рубан, 1972; Семёнов, Когут, 2015).

**Белки** в почве представлены протеинами (молекулами, состоящими исключительно из не менее 100 остатков аминокислот, ковалентно связанных пептидными связями) и протеидами — сложными белками, состоящими из протеина и каких-либо других органических соединений. Эти вещества играют важнейшую роль в биогеохимических процессах, так как многие из них обладают ферментной (биокаталитической) активностью и с помощью них осуществляется множество реакций как в живых организмах, так и в почве. Среди этих процессов особенно можно выделить превращения азота, фосфора, серы, микроэлементов и, особенно важно, органических соединений. Также полипептиды богаты азотом (20–50% от всего азота ОВПО), который может быть сравнительно легко минерализо-

ван и активно вовлекается в общий круговорот данного элемента (Александрова, 1980; Попов и др., 2018; Hurisso et al., 2018; Лабутова, Банкина, 2013; Паников и др., 1984). Показано (Rillig et al., 2007), что в стабилизации белка в природных объектах играет важную роль наличие таннинов — полифенолов растительного происхождения. Реагируя с этими соединениями, полипептиды образуют растворимые и нерастворимые комплексы, посредством образования ковалентных связей с хинонами. Биологическое разложение этих комплексов затруднено. Похожие взаимодействия происходят и с лигнином (Rillig et al., 2007).

Интерес с точки зрения изучения ОВПО представляют такие группы полипептидов, как гидрофобины и гломалины (Семёнов, Когут, 2015). Это вещества грибного происхождения (в первую очередь микоризных грибов).

Гидрофобины являются важными структурными белками клеточной поверхности мицелиальных (преимущественно — асковых и базидиевых) грибов, активно выделяемых мицелием. Специфика данных полипептидов является наличие в их составе большого количества аминокислотных остатков с гидрофобными свойствами. За счёт этого их молекулы амфифильны, в результате чего проявляют поверхностно-активные свойства при условии контакта с клеточной стенкой гриба. Главным образом эти белки выделяются в плодовых телах, покрывая споры «мантией» и на поверхности воздушных гиф. Они помогают преодолеть поверхностное натяжение воды, способствуя распространению спор гриба с атмосферными потоками (Белозерская, 2001; Hektor, Scholtmeijer, 2005; Rillig et al., 2007).

**Гломалины** — это гликопротеиды (гликопротеиновые конъюгаты — белки, состоящие из полипептидной основы, с которой ковалентно связаны с молекулой углевода), производимые арбускулярно-микоризными грибами класса *Glomeromycetes* (Семёнов, Когут, 2015; Nichols, 2003; Nichols, 2005; Rillig et al., 2004; Rillig, 2007). Имеются данные о способности гломалинов к связыванию ионов железа. Как и гидрофобины, гломалины в своём составе имеют высокое содержание гидрофобных аминокислот, поэтому амфифильны и обладают поверхностной активностью. Имеются данные, что данные белки играют значимую роль в поддержании водоустойчивости почвенных агрегатов (Nichols, 2005; Rillig, 2004). Эти вещества достаточно широко представлены в почвах, на них приходится 5-9,5% всего углерода органических веществ (Nichols, 2003; Nichols, 2005; Rillig, 2004). Высокое содержание может быть обусловлено тем, что гломалины способны сохраняться в почвах в течение очень долгого времени от 7–42 до 100 лет (Rillig, 2004). Показано, что гломалины сходны с ГВ по химическому составу и могут извлекаться щелочными растворами совместно с последними (Семёнов, Когут, 2015; Nichols, 2005).

**Кероген** — нерастворимое органическое вещество, наиболее прочно связанное с минеральной частью природных объектов (Семёнов, Когут, 2015; Ермолкин, Керимов, 2012). Эта фракция включает в себя различные остатки детрита и тонкодисперсных органических остатков, как правило, слабо преобразованных в анаэробных условиях. Существует расхождение в трактовке определения понятия «кероген» (Богородская и др., 2005). Изначально под этим термином подразумевалось рассеянное органическое вещество, не растворимое ни в органических растворителях, ни в щелочных растворах. Их извлечение трудоёмко и включает в себя полное растворение минеральных компонентов с использованием плавиковой кислоты (HF). Такая трактовка преобладает в геохимических исследованиях, связанных с изучением нефти, при этом кероген считается её предшественником (Богородская и др., 2005; Ермолкин, Керимов, 2012). Другое толкование термина подразумевает, что кероген — это часть ОВПО, растворимая в водных щелочных растворах и не растворимая в органических растворителях. В данном случае считается, что кероген может переходить в жидкую фазу при щелочном извлечении ОВПО (Богородская и др., 2005).

### **Пигменты.**

Существует большое разнообразие пигментов, включая фотосинтетические пигменты (тетрапиррольные соединения, каротиноиды), оксиантрахиноны, флавоноиды и др. Эти пигменты также могут извлекаться щелочными растворами (Орлов, 1985) и, таким образом, становиться частью фракции, традиционно называемой гуминовыми кислотами и фульвокислотами.

Фотосинтетические пигменты — группа биогенных соединений преимущественно растительного и микробного происхождения, обладающих разнообразной окраской и извлекаемые 90% раствором диметилкетона (ацетона) или других полярных органических растворителей, например — низкомолекулярных спиртов (в основном этанола) (Sanger, 1971; Паников и др., 1984). К этой группе относятся пигменты, в состав которых входит гетероциклическое ароматическое кольцо, состоящее из четырёх пиррольных колец, соединённых метильными мостиками, так называемые, тетрапиррольные или порфириновые соединения (Паников и др., 1984; Березин и др., 2003; Орлов, 1985). Среди тетрапиррольных соединений можно выделить хлорофиллиды *a* и *b*, хлорофиллы *a*, *b*,  $c_1+c_2$ , *d* и *f*, феофетины *a* и *b*, бактериохлорофилл *c* и феофорбиды. Особенностью порфиринов является возможность образования комплексов с металлами, чаще всего двухвалентными: магнием, медью, никелем и некоторыми другими (Березин и др., 2003). Так, наиболее известный представитель хлоринов — хлорофилл — содержит ион магния. В кислой среде катион

магния может заменяться двумя ионами гидроксония и трансформироваться в феофитин. Хлорофиллы имеют максимум поглощения в области 660–670 нм (Yilmaz, Gökmen, 2016).

Группа каротиноидов представлена различными соединениями, ключевым структурным элементом которых является остаток изопрена, сопряженных в сплошную цепь из двойных связей. Сопряженные двойные связи обуславливают фотоактивность этих веществ: они имеют максимум поглощения в синей части спектра (Орлов, 1985). Каротиноиды обладают выраженными антиоксидантными свойствами (Stahl, Sies, 2003).

Тетрапиррольные соединения и каротиноиды поступают в почву с растительными остатками и вовлекаются в процессы трансформации ОВПО, обогащая последнее гетероциклическими формами азота и развитыми цепочками сопряженных двойных связей. При этом имеются данные (Ермолкин, Керимов, 2012; Богородская и др., 2005), что эти пигменты постоянно присутствуют в почве в неизменном виде, поскольку способны сольбулизироваться в почвенных мицеллах и сохраняться в течение долгого времени (Попов и др., 2018). Интересным наблюдением является четкая зависимость между содержанием хлорофилла и биологической активностью почв (Stahl, Sies, 2003). Повышенные его содержания говорят об ослабленной биологической активности, в частности — о переувлажнении (Ермолкин, Керимов, 2012; Богородская и др., 2005).

Другая группа пигментов носит название оксиантрахиноны. К ним, например, относится пигмент хризоталунин, хризанин и скирин. Эти пигменты обладают физиологической активностью и способны участвовать в реакциях конденсации и, таким образом, выступать в роли «доноров» ароматических ядер гумусовых кислот (Орлов, 1985). Особенно интересен в этой группе зелёный пигмент, который носит довольно смелое название — «зелёная гуминовая кислота», впервые описанный японским исследователем К. Кумадой (Орлов и др., 1996; Kumada, Hurst, 1967). Этому пигменту было присвоено обозначение  $P_g$ . Он, как и гумусовые кислоты, выделяется щелочными растворами, но, в отличие от последних, обладает выраженными пиками на спектре поглощения на длинах волн 615, 570, 450 и 430 нм. Данный пигмент хорошо растворим в растворах щелочей и крепких минеральных кислотах, но практически нерастворим в органических растворителях. Характерной чертой является его зелёный цвет (Орлов и др., 1996; Kumada, Hurst, 1967). Иногда, при высоких содержаниях  $P_g$ , щелочная вытяжка может иметь явный зеленоватый оттенок. Эта фракция хорошо отделяется при хроматографировании в колонке с гелем сефадекса и имеет небольшую молекулярную массу. Имеются данные, что данные вещества синтезируются микроскопическими грибами и высокое её содержание как правило наблюдается в почвах, испытывающих переувлажнение: пойменных, дерново-подзолистых, глеевых и даже луговых чернозёмах (Орлов и др., 1996).

### **Специфические органические соединения.**

Как считала М.М. Кононова (1963): «Специфические, или собственно гумусовые вещества (ГВ) почвы — комплекс органических соединений коричневого, бурого и жёлтого цвета, выделяемых из почвы растворами щелочей или органическими растворителями (с. 20)». Для ГВ свойственны полидисперсность, высокая молекулярная масса, высокая устойчивость, амфифильность и амфотерность (Александрова, 1980; Орлов и др., 1996; Попов и др., 2021). Эти вещества были впервые выделены из торфа ещё в 1786 году. Затем проводились многочисленные исследования ГВ в почвах, а также в торфах, углях, сапропелях и т. п. (Нестерова, 2005; Жеребцов и др., 2014; Орлов, 1993; Заславский, 1993).

Гуминовые вещества являются важнейшим звеном функционирования биосферы, и выполняют аккумулятивную (на них приходится значительная доля от общего содержания углерода и азота), транспортную, регуляторную, протекторную, физиологическую и др. функции (Орлов и др., 1996). Это обусловлено большим содержанием функциональных групп, главным образом — кислотных (Александрова, 1980; Орлов и др., 1996; Кононова, 1963). Интересно, что ГВ в почвах проявляют меньшую физиологическую активность, чем их препараты (Орлов, 1993). Д.С. Орлов (1993) объяснял данный факт тем, что в почве ГВ находятся в малоактивной органоминеральной форме, причем большинство функциональных групп этих соединений заблокированы, будучи связанными с катионами поливалентных металлов, их оксидами и гидроксидами, алюмосиликатами.

Среди ГВ выделяют гумусовые кислоты, среди которых традиционно различают гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК), гиматомелановые кислоты (ГМК) (Александрова, 1980; Орлов и др., 1996; Кононова, 1963). Основное их различие заключается в способах выделения. Все эти вещества извлекают из почвы водными щелочными растворами. Гумусовые кислот разделяют на группы ФК и ГК разделяют на основании потери агрегативной устойчивости ГК в кислой среде, т. е. ГК в сильно кислой среде образуют осадок, а ФК остаются в жидкой фазе (Кононова, 1963; Пономарева, Плотникова, 1980). Гиматомелановые кислоты отделяют от ГК раствором этилового спирта. Гуминовые кислоты и ГМК имеют тёмную окраску, ФК — более светлую (Орлов и др., 1996). Все эти группы ГВ отличаются непостоянством химического состава (Александрова, 1980; Орлов и др., 1996; Орлов, 1993; Пономарева, Плотникова, 1980). Д.С. Орлов (Орлов, 1993) объяснял это тем, что ГВ формируются не в результате генетически запрограммированных биохимических процессов как в живой материи, а в результате своего рода естественного отбора, при котором в почве и других природных объектах сохраняются только наиболее стабильные соединения (Орлов, 1993).

Гуминовые кислоты включают в себя две фракции, отличающиеся по цвету: чёрные и бурые (Орлов и др., 1996; Пономарева, Плотникова, 1980). Эти фракции обладают различными функциями в почвообразовании (Пономарева, Плотникова, 1980). Чёрные ГК связаны преимущественно с  $\text{Ca}^{2+}$ , в то время как бурые связаны с  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Кроме того, считается (Орлов, 1993; Пономарева, Плотникова, 1980), что ГК имеют органоминеральную природу. Следует отметить, что существуют разные точки зрения о строении молекул ГК (Семёнов, Когут, 2015; Комиссаров, Логинов, 1993; Piccolo, 2002). В ранних публикациях (Комиссаров, Логинов, 1993) считалось, что элементарная ячейка молекулы состоит из двух принципиальных компонентов, один из которых — полисопряжённое полиароматическое ядро, состоящее из 5–6 бензольных колец, а другой — периферические нерегулярные структурные компоненты, т. н. «хвосты», которые в составе макромолекул могут находиться в переменном количестве и иметь различный химический состав.носителем основных свойств ГК, таких как термодинамическая устойчивость, лёгкая поляризуемость, особенности реакций замещения и присоединения, является именно полициклическое ядро. Считалось (Комиссаров, Логинов, 1971; Комиссаров, Логинов, 1993), что поликонденсированные ядра влияют на перераспределение электронной плотности всей молекулы и таким образом определяют её свойства. Наличие полиароматических фрагментов подтверждалось на основе анализа результатов флюоресцентной спектроскопии (Комиссаров, Логинов, 1971; Комиссаров, Логинов, 1993). Чуть позже, в 1977 году, Д.С. Орловым (Орлов, 1977) была предложена несколько другая структура молекул ГВ, в составе которой не имелось поликонденсированных ароматических колец. Вместо этого, ароматические фрагменты, по его мнению, состоят из меньшего количества циклических соединений (1–3) и связаны через фрагменты углеводородных и других цепочек (Комиссаров, Логинов, 1993; Орлов, 1977). Наконец, сейчас набирает популярность теория о супрамолекулярном строении ГК (Семёнов, Когут, 2015; Piccolo, 2002). Эта концепция ставит под сомнение полимерную структуру ГК и ГВ в целом, основываясь на исследованиях фракционирования ГВ по молекулярной массе. Согласно супрамолекулярной модели, ГВ представляют собой самособирающиеся ассоциативные комплексы — мицеллы, устойчивость которых обеспечивается гидрофобными взаимодействиями и связью с поливалентными металлами (von Wandruszka, 1998). Компонентами, из которых «собирается» такие ассоциации, могут выступать и неспецифические (индивидуальные) органические соединения. Высокая молекулярная масса ГВ с этой позиции является кажущейся (apparent high-molecular-size materials), что экспериментально подтверждалось данными высокоэффективной жидкостной хроматографии (Piccolo, 2002). Отметим, что, по нашему мнению, су-

прамолекулярной строение ГВ не противоречит существующим представлениям о строении молекул ГК. В состав ОВПО входят неспецифические (индивидуальные) органические соединения (см.: раздел 2.1) и полиароматические соединения, и алифатические, поэтому выявление данных соединений в составе ГВ закономерно.

Фульвокислоты, как считал И. В. Тюрин (Орлов и др., 1996), включают в себя всю совокупность кислоторастворимых органических соединений, остающихся в растворе после осаждения ГК. Отметим, что в данном случае, несмотря на то что именно эту фракцию используют для расчёта соотношения углерода ФК к углероду ГК — важнейшего параметра при оценке гумусного состояния почв — вовсе не обязательно, что в неё входят только специфические органические соединения.

По мнению Д.С. Орлова (Орлов и др., 1996), а позднее и В.М. Семёнова и Б.М. Когута (Семёнов, Когут, 2015), отделение неспецифических веществ от ГВ в щелочной вытяжке практически невозможно. Об этом же упоминала и М. М. Кононова (Кононова, 1963), мотивируя тем, что в составе группы ФК обнаруживали глюкозиды, вещества фенольной природы, уроновые кислоты и др.

**Щелочное извлечение специфических органических веществ** остаётся главным методом извлечения ГВ из почв и других природных объектах (Орлов, 1977; Орлов и др., 1996; Нестерова, 2005; Жеребцов и др., 2014; Попов, 2004; Орлов, 1993; Пономарева, Плотникова, 1980). При этом, большинство исследований за последнее время направлены на исследование способов применения препаратов ГК, полученных из щелочных вытяжек, как правило, сапропелей и бурых углей, реже — вермикомпостов (Полтавская и др., 2023; Халецкая, Безуглова, 2022; Дубинина, Безуглова, 2022; Безуглова и др., 2016), даже в фундаментальных исследованиях изучают ГВ торфа (Дмитриева и др., 2019), несмотря на то, что ГВ считаются специфическими веществами для почв. Крайне мало внимания уделяется вопросам разработки и совершенствования методик фракционирования ОВПО, подробного изучения его качественного состава (Попов и др., 2018; Попов и др., 2021; Попов и др., 2023; Семёнов, Когут, 2015).

В то же время, ещё с первых исследований ОВПО, существовали разногласия о том, находятся ли ГВ в них изначально, или же формируются в результате воздействия щелочи на ОВПО (Орлов и др., 1996; Попов и др., 2021; Кононова, 1963). С.А. Ваксман (Семёнов, Когут, 2015) даже отмечал, что эти вещества являются просто препаратами, полученными особыми способами. Как отмечалось в прошлом разделе, многие исследователи говорили о невозможности разделения специфических и индивидуальных компонентов, которые в процессе выделения приобретают признаки и свойства, характерные для ГВ в привычном

понимании (Орлов и др., 1996; Семёнов, Когут, 2015), . Так, по мнению Д.С. Орлова (Орлов, 1990) и других исследователей (Попов и др., 2023; Hayes , Clapp , 2001), при разделении ГВ на фракции, происходит множество побочных реакций, включая: гидролиз, ресинтез, частичную конденсацию. Кроме этого, в ГВ попадают и другие органические соединения, например липиды и другие индивидуальные соединения (Семёнов, Когут, 2015; Орлов, 1990).

Другим фактом является образование тёмноокрашенных органических веществ, практически идентичных по поведению в щелочных и кислых растворах и аналогичными ГВ свойствами, при воздействии щелочных растворов на такие соединения, как лигнин, полисахариды и другие соединения (Попов и др., 2023; Hayes , Clapp , 2001). Индивидуальные органические соединения (лигнин, сахариды, белки и проч.) могут переходить в жидкую фазу, образуя тёмноокрашенный коллоидный раствор, известный как чёрный щёлок (Попов и др., 2023; Thring et al, 1990; Cordoso et al., 2009). Принимая это во внимание, мы считаем, что нельзя быть уверенными в том, что водные щелочные растворы извлекают именно специфические — гуминовые — вещества.

Мы считаем, что выделение специфических органических соединений из ОВПО не позволяет получить достоверной информации о его свойствах и составе. Мы придерживаемся позиции, что для фракционирования ОВПО необходим такой метод, который бы, согласно мнению Ф. Дж. Стевенсона, позволял бы извлекать компоненты ОВПО наиболее полно, без неорганических примесей, и был универсальным (Попов и др., 2023).

## 2. Объекты и методы

### 2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись смеси на основе осадков сточных вод (ОСВ), полученных с очистных сооружений компании ООО «Аквафор», а также вермикомпосты, полученные из них. Компонентный состав исходных смесей представлен в таблице 4.

Таблица 4. Компонентный состав субстратов вермикомпостирования

Обозначение	Состав
ИО	ОСВ с ОЛП в отношении 1:1
ИВ	ОСВ с В в отношении 1:1
ИОВ	ОСВ с ОЛП и В в отношении 1:1:1

Примечания: ОЛП — опилки лиственных пород деревьев; В — вспученный вермикулит; отношение компонентов представлено по объёму.

Выбор наполнителей обусловлен их влиянием на химические, микробиологические и химические свойства ОСВ. Как было показано (Hartenstein, 1983), добавление опилок в субстраты для вермикомпостирования способствовало оптимизации водно-воздушного режима, за счёт поглощения излишков влаги, при этом целлюлозная матрица опилок может служить дополнительным очагом развития микроорганизмов и грибов: пористое строение древесины создаёт условия для формирования компартментов, условия существования микроорганизмов и грибов в которых могут отличаться от таковых в толще субстрата, приводя к повышению микробиологического разнообразия. Вермикулит — минерал из группы гидрослюд, образующийся в природных условиях в результате гидратации и других вторичных изменений слюд — за счёт слоистой структуры является хорошим сорбентом для ионов и воды, а при его выветривании высвобождаются необходимые растениям элементы минерального питания (Соколова и др., 2005). Добавление вермикулита к исходным смесям ОСВ может приводить к стабилизации органического вещества (Орлов, Бирюкова, 1996), в результате улучшения физических свойств субстрата — увеличения порового пространства и способности к капиллярному удержанию влаги, а также к формированию структурных агрегатов.

Вермикомпосты (ВК) были получены на кафедре Почвоведения и экологии почв СПбГУ. Вермикомпостирование проводили в закрывающихся пластиковых контейнерах объёмом 2 л. В крышках контейнеров были сделаны вентиляционные отверстия. В каждую ёмкость помещали 1 л субстрата и 12 половозрелых особей *E. foetida* (вермикультура

была любезно предоставлена кафедрой Зоологии беспозвоночных СПбГУ). Время экспозиции вермикомпостирования составило 36 дней. Для каждого варианта субстрата компостирование проводилось в двукратной повторности, не считая аналитических повторностей. Эксперимент был прекращён, когда были отмечены либо смертность червей, либо продолжительное снижение биомассы вермикультуры.

## 2.2 Методы исследования

Для характеристики субстратов как среды обитания для *E. foetida* исследовали динамику изменения биомассы вермикультуры и количества коконов, образуемых червями. Биомассу измеряли путём взвешивания всех особей *E. foetida* после предварительной отмывки их от механических частиц субстрата. Коконны подсчитывали вручную. Исследование этих параметров проводили в двукратной повторности.

Химические и физико-химические параметры были определяли общепринятыми методами (Аринушкина, 1970; Растворова и др., 1995; Крейер и др., 2005):

1. Влажность — высушиванием при температуре 105 °С;
2. Величина рН водной суспензии — потенциометрическим методом;
3. Содержание обменного фосфора — по Кирсанову;
4. Содержание обменного калия — по Кирсанову;
5. Потери при прокаливании — прокаливанием в муфельной печи при 900° С;
6. Формы органического вещества — хемодеструкционным фракционированием (Попов, Русаков, 2016);
7. Содержание углерода органических соединений — методом Тюрина;
8. Содержание общего азота — колориметрически с реактивом Несслера;
9. Базальное дыхание (интенсивность эмиссии CO<sub>2</sub>) – улавливанием углекислого газа раствором NaOH с последующим титрованным

Биохимический состав органического вещества проводился по схеме, предложенной А.И. Поповым с соавторами (2023). Схема фракционирования представлена на рисунке 1.

Фракционирование заключалось в последовательном выделении разных компонентов (фотосинтетических пигментов, меланиновых веществ, гликопротеиновых конъюгатов (гломалинов), битумоидов А и С ), входящих в состав органического вещества исходных смесей и вермикомпостов, с помощью органических растворителей и последующим выделением «чистых» гуминовых (протогуминовых) веществ (ПГВ) 0,5 н. раствором КОН.

Фотосинтетические пигменты (хлорофиллы *a* и *b*, феофитин *a*, каротиноиды) выделяли 90% водным раствором диметилкетона (ацетона), их содержание в образцах определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.4.02-90.

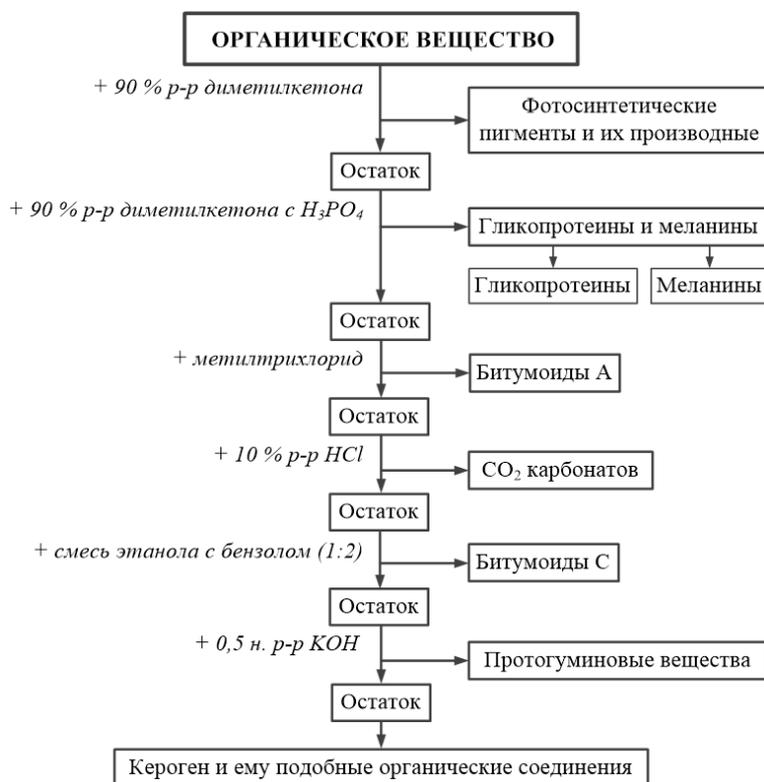


Рисунок 1. Схема фракционирования органического вещества (Попов и др., 2023)

В полипропиленовую пробирку для центрифугирования (ёмкостью 50 мл) добавляли 40 мл диметилкетона, после чего центрифугировали в течение 15 минут при 3000 об./мин. (на последующих этапах взбалтывание и центрифугирование проводилось при тех же параметрах). После остановки центрифуги жидкую фазу декантировали в конические колбы. Извлечение повторялось до тех пор, пока надосадочная жидкость не становилась бесцветной.

Меланиновые вещества (МВ) и гликопротеиновые конъюгаты (ГПК) выделяли 90% водным раствором диметилкетона с добавлением 5 мл концентрированной ортофосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ) на 1 л смеси. Ортофосфаты, с позиции теории кислот и оснований Льюиса (Спозито, 1984) являются основаниями, которые реагируют с катионами поливалентных металлов (кислотами), поэтому воздействие на образцы данной кислотой позволило выделить МВ и ГПК. Извлечение МВ и ГПК проводили из той же навески изучаемого объекта, после выделения фотосинтетических пигментов. Для этого в пробирки с навеской приливали 40 мл смеси диметилкетона с  $H_3PO_4$ , взбалтывали 30 минут на ротаторе, а затем центрифугировали, после чего декантировали в колбы ёмкостью 500 мл.

Процедуру повторяли до обесцвечивания надосадочной жидкости. Гломалины (гликопротеиновые конъюгаты) отделяли от меланинов на основании потери агрегативной устойчивости ГПК в водных растворах с  $\text{pH} = 7$ . Для достижения этого значения водородного показателя разбавляли вытяжку в 3 раза дистиллированной водой, после чего нейтрализовали 0,5 н раствором КОН, контролируя  $\text{pH}$  индикаторной бумажкой. При достижении  $\text{pH} = 7$  выпадал осадок, который фильтровали через предварительно высушенный при  $105^\circ \text{C}$  и взвешенный фильтр «жёлтая лента». Фильтрат сохраняли для определения меланинов. По окончании фильтрования фильтры высушивали при  $105^\circ \text{C}$  и определяли содержание гликопротеиновых конъюгатов по разнице масс фильтра с осадком и сухого фильтра.

Меланиновые вещества (МВ) определяли массовым способом. Для этого измеряли объём фильтрата после осаждения гломалинов, отбирали в стеклянные стаканчики аликвоту объёмом 100 мл. Содержимое выпаривали на водяной бане до постоянной массы, после чего стаканы с осадком взвешивали. Затем добавляли 5 мл 37% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и небольшое количество дистиллированной воды для предотвращения бурной реакции. После обесцвечивания раствора за счёт окисления органических соединений, содержимое стаканчиков вновь выпаривали, до постоянной массы. Затем стаканчики снова взвешивали, а количество меланинов определяли по убыли массы после обработки  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В той же навеске определяли содержание битумоидов А, растворимых в хлороформе (ХБА). Для этого в ту же пробирку добавляли 20 мл метилтрихлорида (хлороформа), взбалтывали и центрифугировали, после чего надосадочную жидкость декантировали в предварительно взвешенные алюминиевые чашечки. Выделение проводили дважды. Вытяжку выпаривали при комнатной температуре в вытяжном шкафу. Содержание ХБА определяли массовым способом после полного испарения хлороформа.

Битумоиды С (СББС) определяли после обработки навески раствором 10%  $\text{HCl}$ , что необходимо для разрушения соединений битумоидов С с карбонатными минералами. Обработку производили однократно, прилив в пробирки с образцом 40 мл реагента, взбалтывания и центрифугирования. Надосадочную жидкость отбрасывали. После обработки 10% раствором  $\text{HCl}$  образцы промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион, путём взбалтывания и центрифугирования. После удаления хлорид-ионов образец в центрифужном стаканчике высушивали на водяной бане. Затем выделяли битумоиды С (СББС) смесью 1:2 этанола с бензолом. Для этого в центрифужную пробирку добавляли 20 мл спиртобензольной смеси, взбалтывали и центрифугировали, надосадочную жидкость декантировали в предварительно взвешенные алюминиевые чашечки. Процедуру повторяли дважды. Смесь этанола с бензолом удаляли выпариванием при комнат-

ной температуре в вытяжном шкафу. Содержание СББС определяли массовым способом после полного испарения растворителя.

Извлечение протогуминовых веществ (ПГВ) проводили 0,5 н. раствором КОН. Пробирки с раствором взбалтывали и центрифугировали, надосадочную жидкость декантировали в колбы. Извлечение производили трижды. Вытяжку нейтрализовали 10% раствором HCl до pH = 7. Содержание ПГВ определяли тем же способом, что и МВ (по разности массы стаканчика с высушенным остатком вытяжки до и после обработки H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Полученные результаты исследований подвергались математической обработке методами вариационной статистики (Доспехов, 1979; Попов и др., 2009). Аналитическая повторность — трёхкратная. Оценка существенности различия между выборочными средними (между средними вариантов) проводилась с помощью дисперсионного анализа при сравнении фактического критерия Фишера ( $F_{\text{факт.}}$ ) с теоретическим критерием при  $\alpha = 0,05$  ( $F_{05}$ ), а оценка значимости разности между средними — по величине наименьшей существенной разности ( $НСР_{05}$ ).

### **3. Результаты и обсуждение**

#### **3.1 Биомасса и репродуктивная способность вермикультуры**

Для характеристики вермикомпостирования исходных смесей на основе ОСВ нами проводилась оценка изменения биомассы и репродуктивная способность вермикультуры (*E. foetida*).

Как показали наши исследования, во всех вариантах смесей наблюдался существенный прирост биомассы вермикультуры по сравнению с её значениями при инокуляции (рис. 2). Наибольший прирост биомассы *E. foetida* наблюдался в первые 20 дней вермикомпостирования. Этот период сопровождалось активной переработкой субстрата дождевыми червями, о чём свидетельствовало образование большого количества копролитов, разрыхление материала, образование комковатых агрегатов.

По прошествии 20 дней интенсивный набор биомассы снижался. Вероятно, к этому времени большая часть ОСВ — основного питательного материала — была переработана вермикультурой и между особями червей возрастала конкуренция за трофический субстрат. Кроме того, по мере вермикомпостирования исходного субстрата в перерабатываемом субстрате накапливались копролиты, которые способны оказывать негативное воздействие на жизнедеятельность червей. В научной литературе имеются сведения (Hartenstein, 1983; Neuhauser, 1980), подтверждающие, что копролиты, образуемые дождевыми червями, могут быть токсичными для самих.

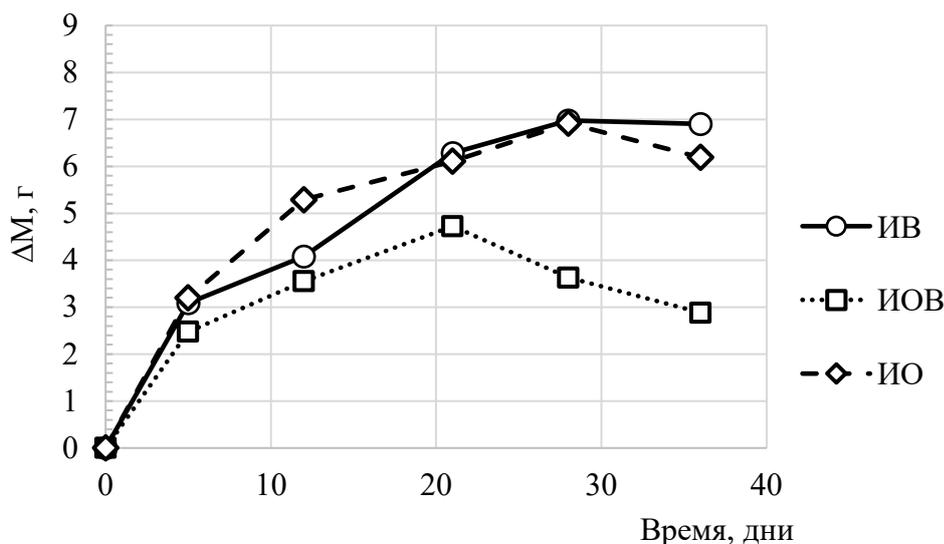


Рисунок 2. Добавочная биомасса вермиккультуры *E. foetida* в процессе вермикомпостирования в смесях на основе илов сточных вод:  
 $\Delta M$  — разность биомассы в день измерения и её значения при инокуляции.

Наибольший прирост биомассы был зарегистрирован в вариантах опыта с добавлением либо только вермикулита, либо только опилок (табл. 5). Величина биомассы вермиккультуры при завершении опыта на данных смесях составили более 230% по сравнению с исходными значениями. В варианте субстрата с добавлением двух наполнителей значение биомассы достигло максимума (195% от исходной биомассы вермиккультуры) к 20 дню исследования, после чего снижалось и к завершению опыта составило лишь 158% от исходного. Такой характер динамики биомассы мы связываем с тем, что запас питательного материала в смеси 1:1:1 ОСВ, содержащей опилки и вермикулит (вариант ИОВ) был меньше, чем в смесях 1:1 ОСВ с наполнителями (варианты ИВ и ИО).

Таблица 5. Биомасса вермиккультуры *E. foetida* и отношение биомассы в день измерения ( $M$ ) к исходной массе ( $M_0$ ).

Время, дни	Варианты					
	ИВ		ИОВ		ИО	
	М, г	М/М <sub>0</sub> , %	М, г	М/М <sub>0</sub> , %	М, г	М/М <sub>0</sub> , %
0	4,663	100	4,949	100	4,663	100
5	7,751	166	7,433	150	7,751	171
12	8,741	187	8,509	172	8,741	218
21	10,947	235	9,680	196	10,947	237
28	11,670	250	8,582	173	11,670	254
36	11,633	249	7,845	159	11,633	239

По данным нашего исследования, репродуктивная способность *E. foetida* в смеси, в которую добавляли только вермикулит (вариант ИВ), значительно угнеталась по сравнению с другими вариантами опыта (рис. 3). Наибольшее количество коконов было образовано в варианте с добавлением только опилок (вариант ИО). Вероятно, добавление вермикулита оказывало отрицательный эффект на репродуктивную способность вермикультуры.

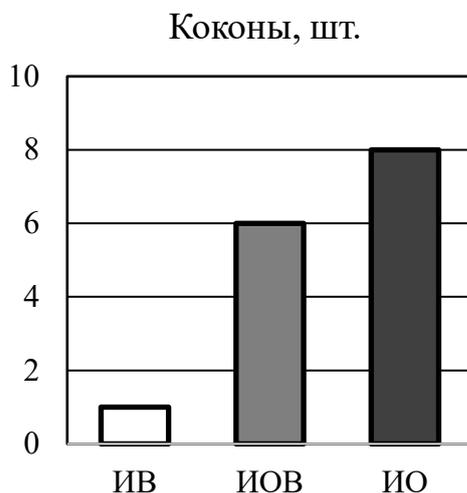


Рисунок 3. Количество коконов, образованных вермикультурой *E. foetida* в процессе вермикомпостирования в смесях на основе илов сточных вод.

### 3.2 Базальное дыхание исходных субстратов и вермикомпостов

Базальное дыхание в процессе вермикомпостирования изменялось по-разному в различных вариантах опыта (рис 4).

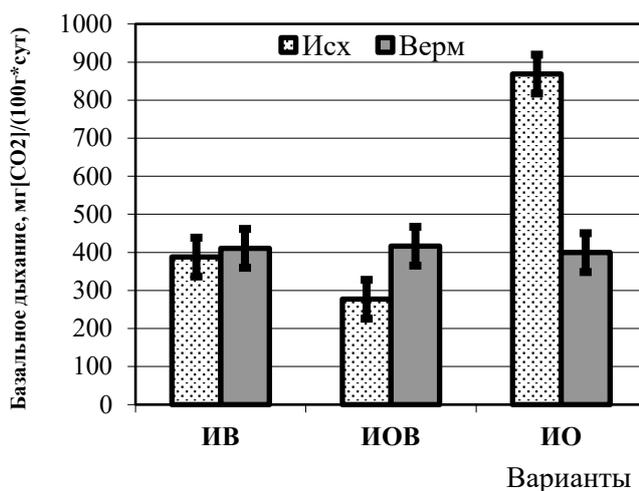


Рисунок 4. Интенсивность эмиссии CO<sub>2</sub> (базальное дыхание) в исходных субстратах (Исх.) и вермикомпостах (Верм.).

Как следовало из полученных нами экспериментальных данных, в варианте с добавлением только вермикулита значимых изменений выявлено не было. В варианте с добавлением в ОСВ и опилок, и вермикулита, интенсивность базального дыхания достоверно возрастала в вермикомпостах по сравнению с исходным субстратом. Это свидетельствовало о возрастании микробной минерализации органического вещества. В варианте с добавлением только опилок отмечено резкое существенное снижение интенсивности базального дыхания в вермикомпосте по сравнению с исходным материалом, что, по всей видимости, было связано со снижением темпов минерализации. Известно (Kholostov et al, 2022), что в процессе вермикомпостирования скорость минерализации органического вещества и интенсивность эмиссии  $\text{CO}_2$  могут снижаться из-за сокращения биомассы грибов — ключевых целлюлозо- и лигнолитических микроорганизмов.

### 3.3 Агрохимическая характеристика исходных смесей и полученных из них вермикомпостов

Для агрохимической характеристики исходных смесей и полученных из них вермикомпостов нами использовались: величины водородного показателя водной вытяжки и потерь при прокаливании, содержание общего азота и углерода органических соединений, отношение C:N, содержание подвижных форм фосфора и калия. Сводная таблица (табл. 3п) результатов представлена в Приложении.

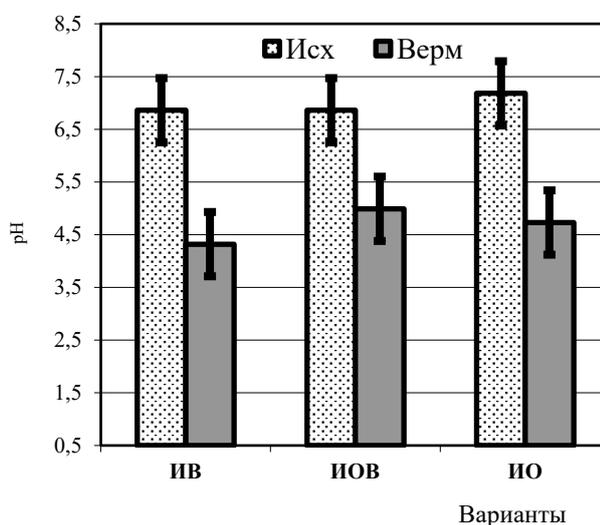


Рисунок 5. Величина водородного показателя.  
Здесь и далее размах —  $\text{HCP}_{05}$ .

Результаты определения водородного показателя водной вытяжки из исходных смесей и полученных из них вермикомпостов представлены на рисунке 5. Выявлена общая закономерность: вермикомпостирование привело к подкислению конечного продукта

по сравнению с исходными смесями — величины водородного показателя значительно снизились (реакция среды из нейтральной стала кислой). Подобные результаты были получены и другими исследователями (Kholostov et al., 2022; Ramnarain et al., 2019). Резкое снижение pH может быть вызвано образованием органических кислот в результате трансформации органического вещества сообществом микроорганизмов (Ramnarain et al., 2019). Низкие значения водородного показателя могут приводить к снижению биомассы и репродуктивной способности олигохет, поскольку оптимальный диапазон значений водородного показателя находится в пределах pH = 6–8 (Bozum, 2016).

Результаты определения содержания общего N представлены на рисунке 6. Содержание данного элемента статистически значимо возрастало в процессе вермикомпостирования. Увеличение содержания общего N может быть связано с экскретами дождевых червей такими, как слизи и ферменты (Ramnarain et al., 2019), стимуляцией жизнедеятельности свободноживущих азотфиксирующих микроорганизмов, входящих в микробиом кишечника дождевых червей (Singh et al., 2015; Hussain et al., 2016; Sharma, Garg, 2019). Как нами было выявлено, наибольшее содержание общего N наблюдалась в варианте без добавления опилок, сравнительно обедненных азотом.

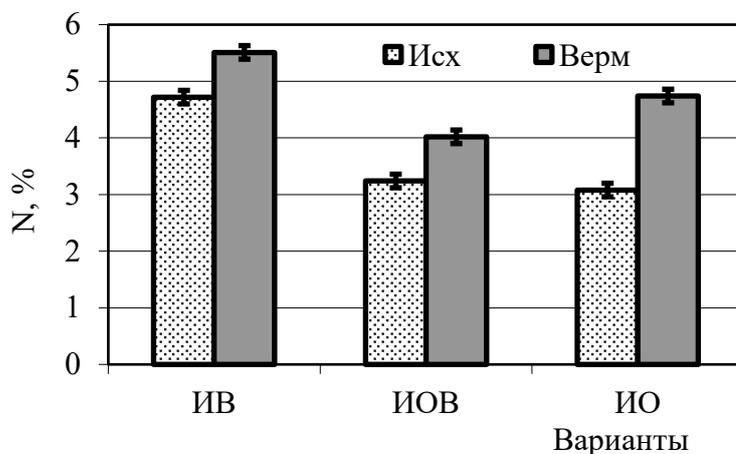


Рисунок 6. Содержание общего азота в исходных смесях (Исх.) и вермикомпостах (Верм).

Содержание углерода органических соединений ( $C_{орг.}$ ) уменьшалось во всех вариантах опыта (рис. 7), однако статистически значимые изменения были нами отмечены только в вариантах с добавлением опилок (ИО и ИОВ). Снижение содержания  $C_{орг.}$  в вермикомпосте по сравнению с исходным субстратом отмечалось и в других работах, посвященных вермикомпостированию (Kholostov et al., 2022; Ramnarain et al., 2019; Sharma, Garg, 2019). Такие преобразования авторы связывают с активизацией сапротрофных микроорганизмов, разлагающих органический материал субстрата, в результате чего углерод

органических соединений либо ассимилируется червями и микроорганизмами, либо разлагается до  $\text{CO}_2$  (Ndegwa, Thompson, 2000). Принимая во внимание, что наиболее выраженное уменьшение произошло на субстратах с опилками, мы считаем, что особенно важную роль в данном случае играют целлюлозолитические микроорганизмы. Наибольшее содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  нами было выявлено в субстратах с добавлением опилок.

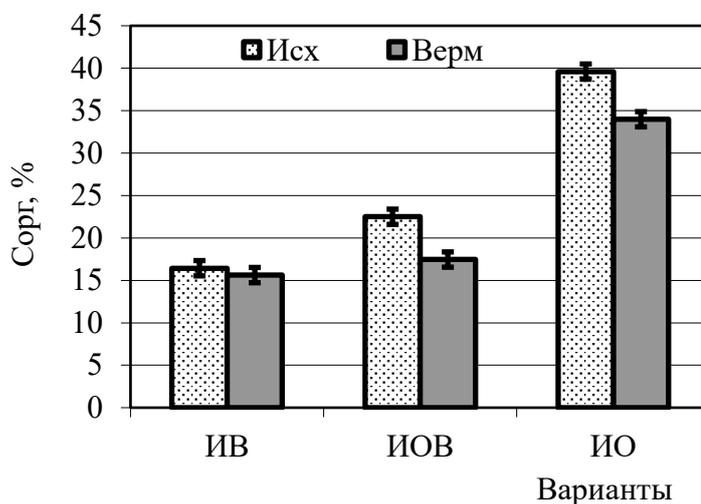


Рисунок 7. Содержание углерода органических соединений в исходных смесях (Исх.) и вермикомпостах (Верм).

Как нами было установлено, величина отношения  $\text{C}:\text{N}$  статистически значимо уменьшалось в процессе вермикомпостирования во всех вариантах опыта (Рис. 8). Та же тенденция наблюдалась и в других исследовательских работах (Ramnarain et al., 2019; Sharma, Garg, 2019). Снижение данного параметра ниже 20 свидетельствует о том, что вермикомпост становится «зрелым». Уменьшение значения соотношения  $\text{C}:\text{N}$  как правило связывают с разложением гемицеллюлоз, целлюлозы и других органических соединений. Кроме того, снижение этого параметра может говорить о стабилизации органических соединений в составе субстрата. Результаты, полученные нами, закономерны, так как в процессе вермикомпостирования нами наблюдалось значимое снижение содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$ , с ростом содержания общего  $\text{N}$ , в результате чего можно говорить об относительном обогащении субстрата последним.

В смесях с добавлением вермикулита (ИВ и ИОВ), и опилок, значение потерь при прокаливании было значительно меньше, чем в варианте с добавлением только опилок (ИО), что связано с большим содержанием минерального материала. В вариантах ИВ и ИО потери при прокаливании в вермикомпосте были больше, чем в варианте ИОВ. Вероятно, это связано с более благоприятным состоянием вермикультуры по сравнению с

ИОВ, аккумуляция органических соединений могла быть обусловлена активным выделением слизи и других экскретов олигохет.

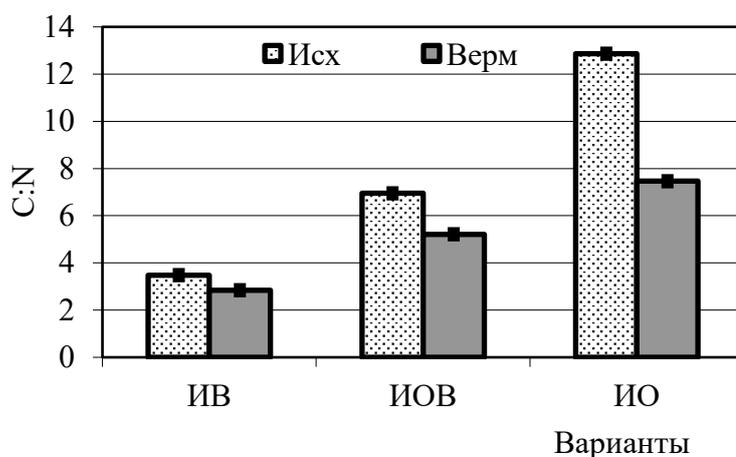


Рисунок 8. Отношение C:N исходных смесей (Исх.) и вермикомпостах (Верм)

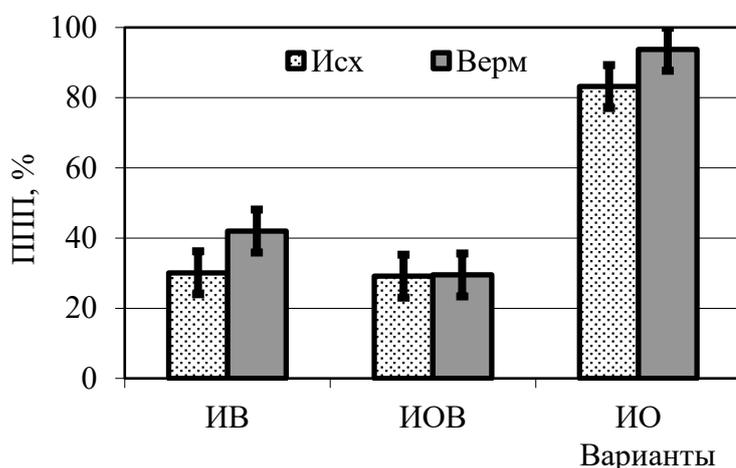


Рисунок 9. Потери при прокаливании в исходных смесях (Исх.) и вермикомпостах (Верм).

Содержание подвижных форм фосфора в изученных объектах представлено на рисунке 10. Как нами было выявлено, вермикомпостирование смесей на основе ОСВ привело к существенному изменению содержания подвижных форм данного химического элемента. Так, добавление к ОСВ вермикулита и опилок в результате вермикультивирования способствовало значимому возрастанию подвижных форм фосфора в вермикомпостах по сравнению с исходными субстратами. Увеличение подвижных форм фосфора в вермикомпостах может объясняться более высокой активностью фосфатаз, выделяемых микробиомом червя (Ramnarain et al., 2019; Sharma, Garg, 2019, Kholostov et al., 2022). В варианте с добавлением вермикулита и опилок наблюдалось достоверное снижение содержания подвижных форм подвижных форм фосфора, по всей видимости, за счет снижения микробиологической активности.

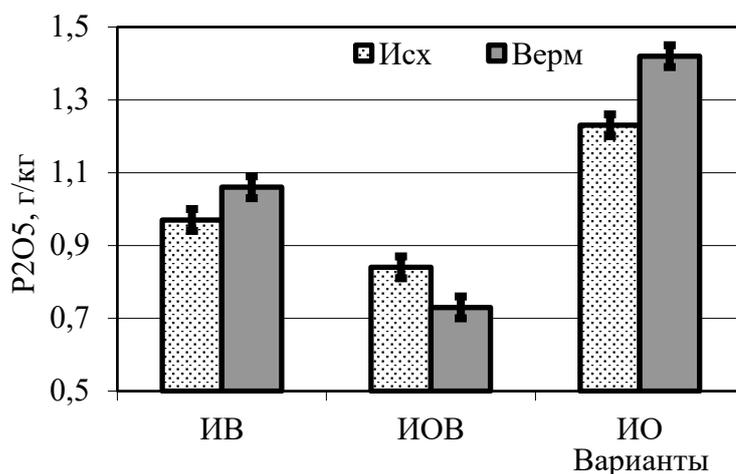


Рисунок 10. Содержание подвижных форм фосфора в расчёте на  $P_2O_5$  в исходных смесях (Исх.) и вермикомпостах (Верм).

В научной литературе отмечается (Ramnarain et al., 2019; Sharma, Garg, 2019, Kholostov et al., 2022), что при вермикомпостировании наблюдалось либо отсутствие значимых различий, либо лишь небольшое увеличение в содержании подвижных форм фосфора в вермикомпостах по сравнению с исходными субстратами.

Содержание подвижных форм калия в изучаемых объектах представлено на рисунке 11. Во всех вариантах опыта содержание калия в вермикомпостах по сравнению с исходными субстратами значительно увеличивалось. Наибольшее содержание подвижных форм калия было отмечено в варианте добавлением опилок (вариант ИО). Мы считаем, что относительное обогащение данным элементом вермикомпостов может быть связано, как мобилизацией калия за счет активизации биологической активности, так и минерализацией органической составляющей исходных смесей (Sharma, Garg, 2019).

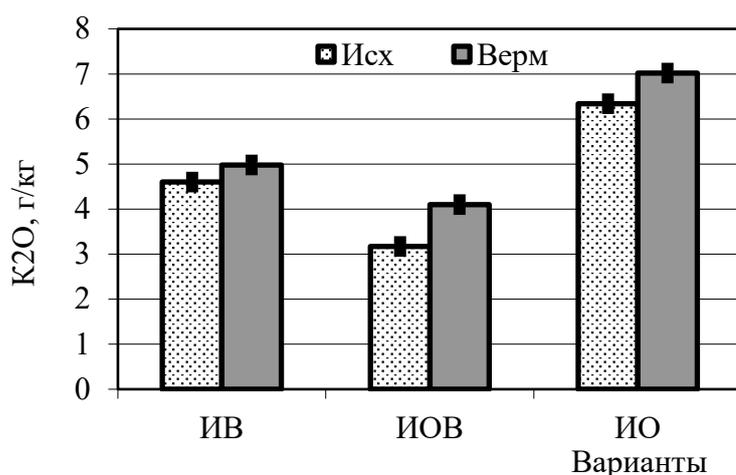


Рисунок 11. Содержание подвижных форм калия в расчёте на  $K_2O$  в исходных смесях (Исх.) и вермикомпостах (Верм).

### 3.4 Характеристика качественного состава органического вещества исходных субстратов и вермикомпостов

Оценка качественного состава органического вещества исходных субстратов и вермикомпостов проводилась с помощью хемодеструкционного и биохимического фракционирования.

#### 3.4.1 Хемодеструкционное фракционирование органического вещества исходных субстратов и вермикомпостов

Как известно (Попов, Русаков, 2013; 2016), разнообразные компоненты ОВПО и различные части органических макромолекул имеют неодинаковую устойчивость к окислению. Относительно трудно и легко разлагаемые органические соединения выполняют разную роль в экологическом функционировании почв и в проявлении некоторых свойств почв. Так, легкоокисляемые органические соединения принимают участие в трофическом цикле биоты как резервный источник веществ и энергии. Эта часть ОВПО связана с биохимическими свойствами почвы. В свою очередь, трудноокисляемый органический материал, главным образом влияет на физические и физико-химические свойства почвы.

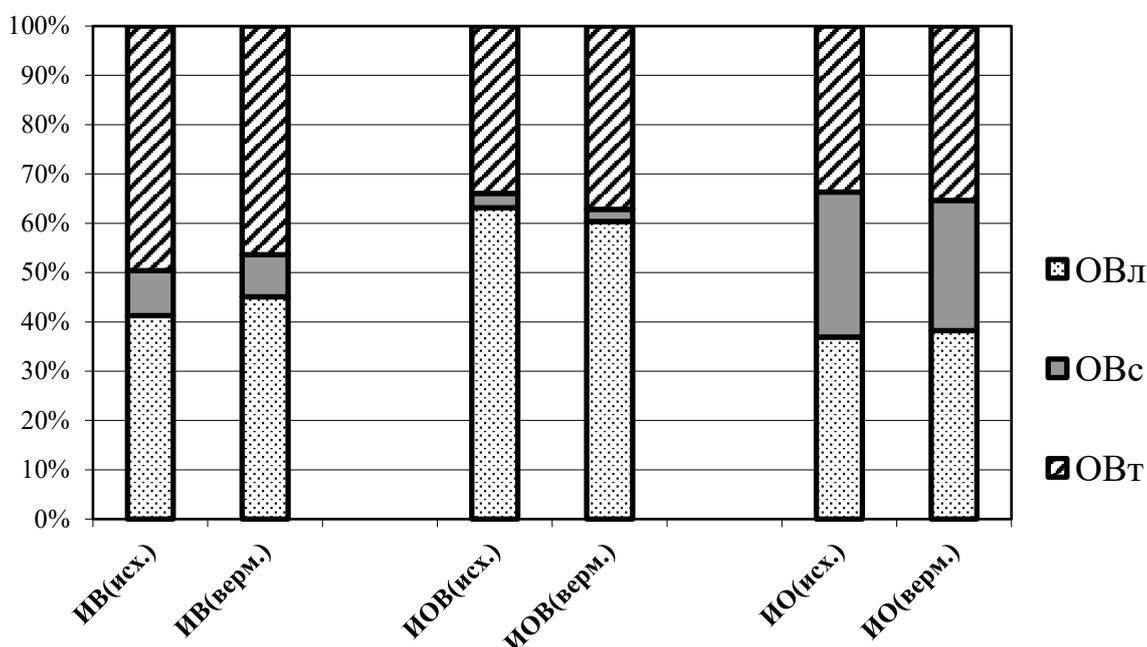


Рисунок 12. Результаты хемодеструкционного фракционирования органического вещества исходных смесей (Исх.) и вермикомпостов (Верм.). ОВл — легкоокисляемое; ОВс — среднеокисляемое; ОВт — трудноокисляемое органическое вещество.

Результаты хемодеструкционного фракционирования органического вещества исходных смесей и вермикомпостов представлены на рисунке 12 и таблице 6. Влияние вермикомпостирования на содержание различных по окисляемости фракций органического

вещества оказалось незначительным во всех вариантах исследования. Предположительно, время экспозиции было недостаточным для того, чтобы произошли существенные изменения фракций органического вещества, различающихся по устойчивости к окислению. В то же время можно отметить общую тенденцию к небольшому сокращению доли фракции среднеокисляемого органического вещества (ОВс).

Наибольшее содержание легкоокисляемой фракции органического вещества было отмечено в субстрате с добавлением вермикулита и опилок. Данный факт может объясняться снижением биологической активности, в результате которой произошло относительное снижение средне- и трудноокисляемых частей органического материала.

Таблица 6. Результаты хемодеструкционного фракционирования.

Объект	Фракции органического вещества		
	Легкоокисляемое	Среднеокисляемое	Трудноокисляемое
	Доля, % от суммы		
ИВ (Исх.)	41,3	9,1	49,6
ИВ (Верм.)	45,1	8,6	46,3
ИОВ (Исх.)	63,1	2,9	33,9
ИОВ (Верм.)	60,4	2,5	37,2
ИО (Исх.)	36,9	29,5	33,7
ИОК (Верм.)	38,2	26,5	35,3
F <sub>факт.</sub>	16,58	72,28	4,48
F <sub>05</sub>	3,11	3,11	3,11
HCP <sub>05</sub>	8,65	4,29	10,03

### 3.4.2 Характеристика биохимического состава органического вещества субстратов и вермикомпостов

Для характеристики биохимического состава органического вещества субстратов и вермикомпостов нами определялись: фотосинтетические пигменты (хлорофиллы и каротиноиды), пигментный индекс Маргалефа, меланиновые вещества, гликопротеиновые конъюгаты (гломалины), соединения, извлекаемые хлороформом (битумоиды А) и этанол-бензольной смесью (битумоиды С), и протогуминовые вещества. Сводная таблица (табл. 1п; табл. 2п) результатов представлена в Приложении.

Как следовало из наших исследований, содержание фотосинтетических пигментов существенно изменялось в процессе вермикомпостирования (табл. 7, рис. 13). Во всех вариантах опыта наблюдается тенденция к снижению содержания хлорофиллов *a* и *b* в вермикомпостах по сравнению с исходными смесями. Содержание хлорофилла *a* снижалось

сильнее, чем хлорофилла *b*, что мы можем объяснить меньшей стабильностью первого. Содержание каротиноидов существенно снижалось в вариантах смесей с добавлением опилок (вариант ИО) и обоих наполнителей (вариант ИОВ), но оставалось неизменным в варианте с добавлением только вермикулита. Несмотря на кислую реакцию среды в вермикомпостах, феофетины в исследованных объектах обнаружены не были, что может объясняться возможной солубилизацией хлорофиллов гуминовыми веществами (Попов, 2019), которая мешает образованию феофетинов.

Таблица 7. Содержание фотосинтетических пигментов и пигментный индекс Маргалефа в исходных смесях (исх.) и вермикомпостах (верм.).

Объекты	Сха	Схв	Ск	I <sub>430/664</sub>
	мг/кг объекта			
ИВ (исх.)	7,30	8,56	3,60	1,46
ИВ (верм.)	2,50	3,95	2,20	2,03
ИОВ (исх.)	2,90	8,30	3,70	2,09
ИОВ (верм.)	0,30	7,45	3,10	1,79
ИО (исх.)	1,40	4,10	3,30	3,11
ИО (верм.)	1,35	2,25	1,65	2,79
F <sub>факт.</sub>	152,77	54,35	22,23	11,14
F <sub>05</sub>	3,11	3,11	3,11	3,11
НСР <sub>05</sub>	0,616	1,114	0,538	0,575

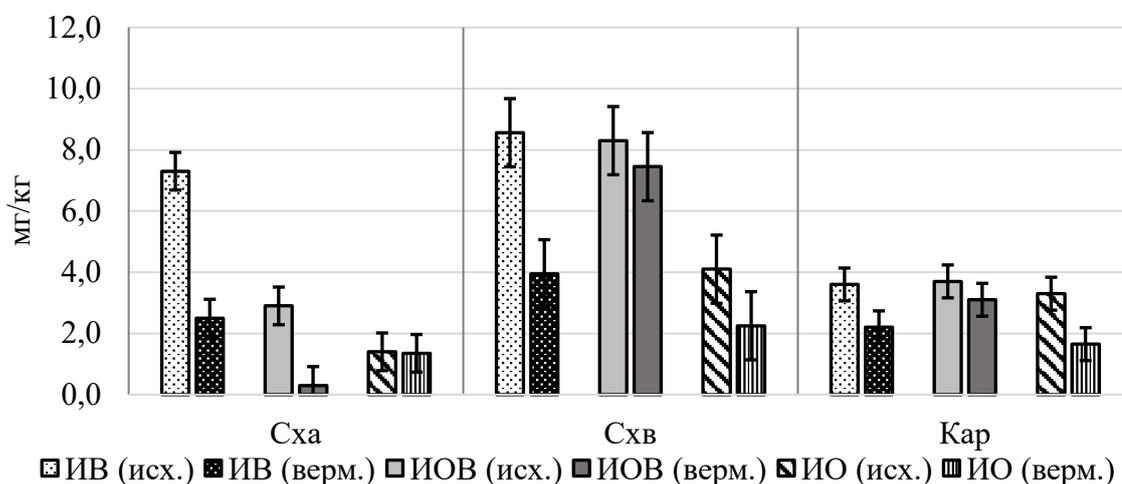


Рисунок 13. Фотосинтетические пигменты в исходных смесях (Исх.) и вермикомпостах (Верм.).

Пигментный индекс Маргалефа, отражающий физиологическое состояние альгоценоза, значительно снижался в вариантах с добавлением опилок (варианты ИО и ИОВ), но возрастал в варианте с добавлением вермикулита (вариант ИВ). Более низкие его значения

соответствуют улучшению состояния сообщества водорослей (Попов и др., 2020; Станиславская, 2016).

Содержание меланинов в органическом веществе субстратов и вермикомпостов представлено на рисунке 14. Значимыми были изменения в субстратах, содержащих опилки (варианты ИОВ и ИО). Содержание меланинов в обоих случаях существенно возросло. По нашему мнению, такие изменения могут быть связаны с большей активностью грибов на богатых целлюлозой и лигнином смесях. Большая активность и биомасса данной группы организмов могла привести к накоплению меланинов в данных вариантах.

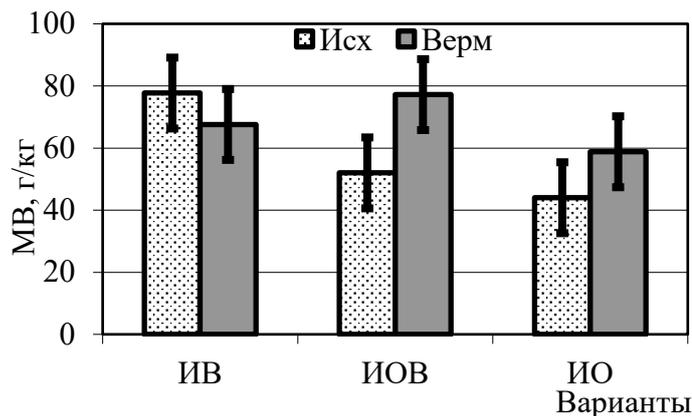


Рисунок 14. Содержание меланиновых веществ (МВ) в исходных субстратах (Исх.) и вермикомпостах (Верм.).

На рисунке 15 приведено содержание гликопротеиновых конъюгатов (ГПК), или гломалинов, в исследуемых образцах субстратов и вермикомпостов. Содержание этих соединений значимо снижалось только в субстрате с добавлением опилок (вариант ИО). В остальных вариантах существенных различий между содержанием ГПК в исходных смесях и вермикомпостов, полученных из них, выявлено не было.

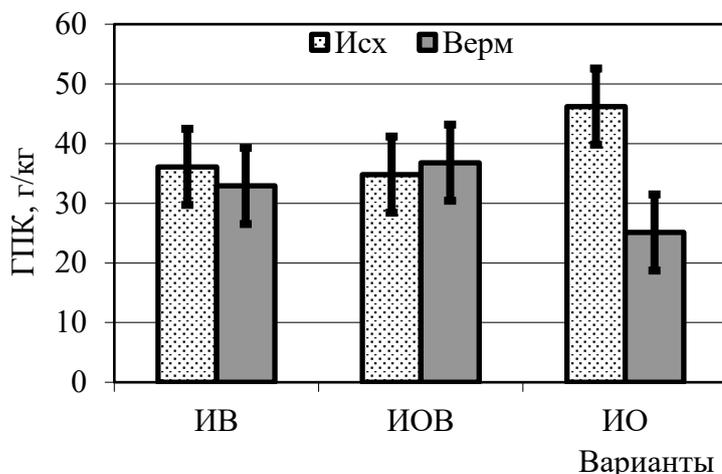


Рисунок 15. Содержание гликопротеиновых конъюгатов (ГПК) в исходных субстратах (Исх.) и вермикомпостах (Верм.).

Как известно (Баженова, Бурлин, 2000; Ермолкин, Керимов, 2012), в состав битумоидов А (ХБА), извлекаемых хлороформом, входят углеводородная (масляная) и гетероатомная части органического вещества природных объектов.

Содержание хлороформенных битумоидов А (ХБА) в органическом материале исходных субстратов и полученных из них вермикомпостов представлено на рисунке 16. Существенных различий в содержании ХБА обнаружено не было, что говорит о слабой вовлечённости этих соединений в процессы трансформации органического материала при вермикомпостировании. Отсутствие достоверных различий между содержанием ХБА во всех исходных смесях свидетельствовало о сходном взаимодействии используемых добавок (опилки, вермикулит) с углеводородами.

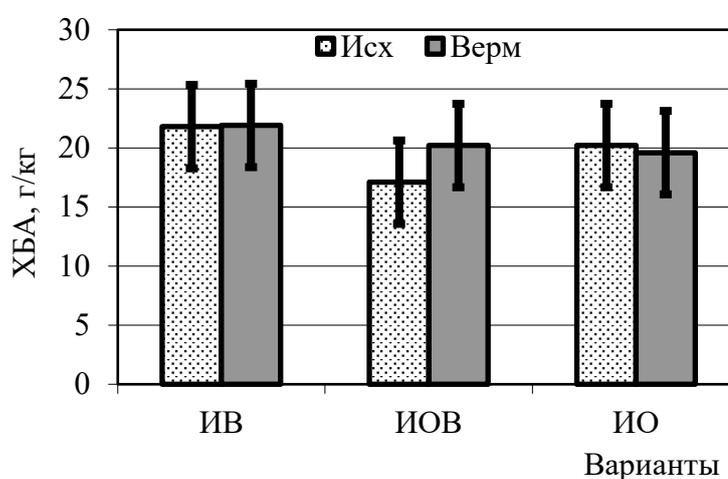


Рисунок 16. Содержание битумоидов А (ХБА), извлекаемых хлороформом в исходных субстратах (Исх.) и вермикомпостах (Верм.).

В состав битумоидов С (СББС), извлекаемых этанол-бензольной смесью, входят смолы, которые представляют собой соединения углеводородной природы с высокой концентрацией гетероэлементов — большей частью кислорода, проявляющие свойства кислот (Баженова, Бурлин, 2000; Ермолкин, Керимов, 2012). Данные битумоиды способны взаимодействовать с карбонатными минералами.

Содержание битумоидов С в органическом материале исходных субстратов и полученных из них вермикомпостов приведено на рисунке 17. Значимые отличия между исходной смесью и вермикомпостом наблюдались не только субстратах с добавлением одного наполнителя: либо опилок, либо вермикулита (варианты ИВ и ИО, соответственно). В этих вариантах содержание СББС в органическом веществе вермикомпостов значительно увеличивалось. В случае субстрата с добавлением опилок такое поведение можно обосновать выделением смол из древесных остатков. Тем же можно объяснить и более высокое содержание СББС в субстрате с добавлением опилок (вариант ИО). В случае добавления в

ОСВ вермикулита (вариант ИВ) можно предположить, что произошло закрепление соединений группы СББС на минеральных частицах. Отсутствие значимого различия между содержанием СББС в исходном субстрате с двумя наполнителями и вермикомпосте (вариант ИОВ), вероятно, обусловлено более сложным взаимодействием указанных углеводов с наполнителями.

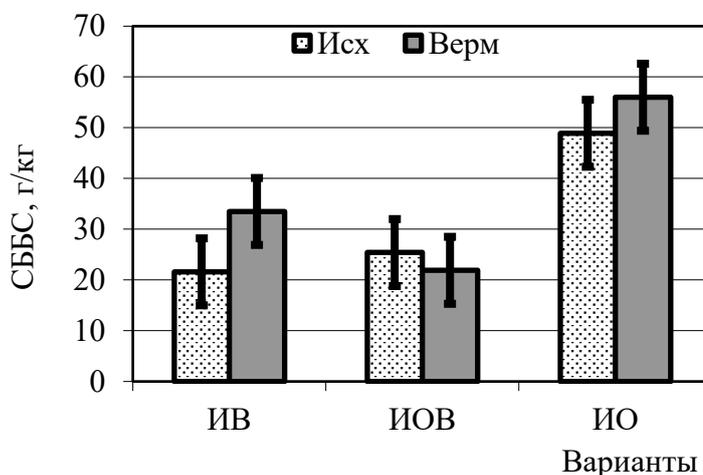


Рисунок 17. Содержание битумоидов С (СББС), извлекаемых спиртобензольной смесью в исходных субстратах (Исх.) и вермикомпостах (Верм.).

В практике геохимических исследований используются ряд коэффициентов, характеризующих органическое вещество ОВПО. Прежде всего, это степень битуминизации органического вещества — коэффициент  $\beta$  (Баженова, Бурлин, 2000; Ермолкин, Керимов, 2012). Степень битуминизации органического вещества исходных субстратов и вермикомпостов (рис. 18) в вариантах ИВ и ИО значимо не отличалась между, а в варианте ИОВ вермикомпостирование исходных субстратов приводило к существенному различию между значениями коэффициентов  $\beta$ . Величина степени битуминизации была наименьшей в варианте с добавлением опилок (вариант ИО) и наибольшей в варианте с вермикулитом (вариант ИВ), как следовало ожидать, в варианте ИОВ величина коэффициента  $\beta$  была промежуточной. Данный факт может объясняться тем, что добавление опилок в ОСВ способствовало большей сорбции ХБА по сравнению с вермикулитом. Подтверждением данного объяснения может служить вариант ИОВ.

В геохимии для определения степени восстановленности органического вещества природных объектов используется отношение содержания хлороформенного битумоида А (ХБА) к спиртобензольному битумоиду С (СББС) — чем больше значение отношение ХБА/СББС, тем больше восстановлено ОВПО (Баженова, Бурлин, 2000; Ермолкин, Керимов, 2012).

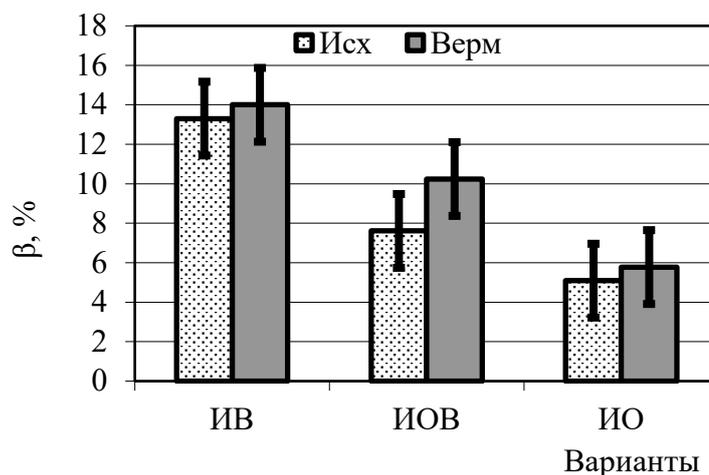


Рисунок 18. Степень битуминизации ( $\beta$ ) в исходных субстратах (Исх.) и вермикомпостах (Верм.).

Анализ данных отношения ХБА:СББС органического вещества субстратов и вермикомпостов (рис. 19) не выявил существенных различий этого параметра между исходным субстратом и вермикомпостом в вариантах с добавлением опилок (варианты ИО и ИОВ). Достоверное уменьшение величины отношения ХБА:СББС в варианте с добавлением только вермикулита (вариант ИВ) позволяет заключить, что органический материал при вермикомпостировании ОСВ с добавлением вермикулита восстанавливался. Значения данного отношения исходных субстратов значительно различались между вариантами, при этом с возрастанием доли опилок величина отношения ХБА:СББС снижалась, следовательно, органический материал субстратов с опилками (варианты ИОВ и ИО) был более окисленным по сравнению с вариантами с вермикулитом (ИВ и ИОВ).

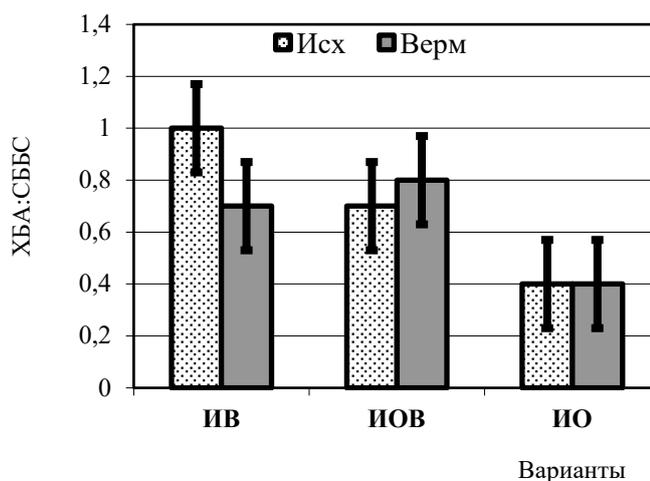


Рисунок 19. Соотношение ХБА:СББС в исходных субстратах (Исх.) и вермикомпостах (Верм.).

В органическом веществе всех изученных нами объектах определялось содержание собственно гуминовых, или протогуминовых веществ (ПГВ). Нами было выявлено, что вермикомпостирование субстратов с добавлением вермикулита (вариант ИВ) приводило к существенному увеличению содержания ПГВ. Как известно (Орлов, Бирюкова, 1996), глинистые минералы способствуют гумификации. Кроме того, в субстрате богатом азотом (вариант ИВ), по всей видимости, динамическое равновесие процессов трансформации органического материала сместилось в сторону стабилизации ПГВ, что подтверждается также данными хемодеструкционного фракционирования. В вариантах с добавлением в ОСВ опилок (варианты ИВО и ВО) вермикомпостирование приводило к существенному снижению содержания ПГВ. Данный факт, вероятно, может быть связан с более интенсивной минерализацией этих соединений в сравнительно обеднённых азотом субстратах (варианты ИВО и ВО).

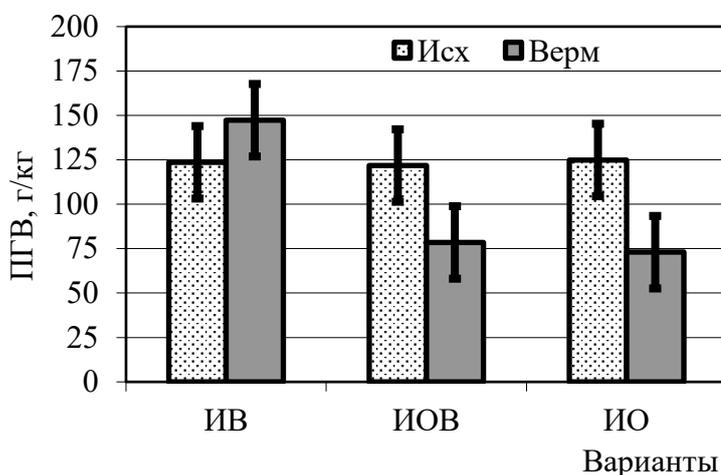


Рисунок 20. Содержание протогуминовых веществ (ПГВ), извлекаемых 0,5 н КОН в исходных субстратах (Исх.) и вермикомпостах (Верм.).

Доля компонентов органического вещества изученных объектов относительно величины потерь при прокаливании представлена на рисунке 21. В варианте ИО была выявлена наименьшая доля всех: гликопротеиновых конъюгатов (ГПК); меланиновых веществ (МВ); битумоидов А, извлекаемых хлороформом (ХБА); битумоидов С, извлекаемых спиртобензольной смесью (СББС).

Суммарная доля всех определённых нами соединений была наименьшей в варианте с добавлением только опилок (вариант ИО). В этом случае вермикомпостирование приводило к пропорциональному снижению суммарной доли извлекаемых веществ. Данный факт может объясняться тем, что опилки представляют собой преимущественно неразложившийся органический материал, содержащий небольшое количество экстрактивных веществ и обладающий высокой сорбцией. В вариантах с добавлением в исходный суб-

страт вермикулита (варианты ИВ и ИОВ) суммарная доля извлекаемых компонентов была наибольшей. При этом наличие опилок и вермикулита в исходном субстрате (вариант ИОВ) не повлияло на извлечение разных соединений.

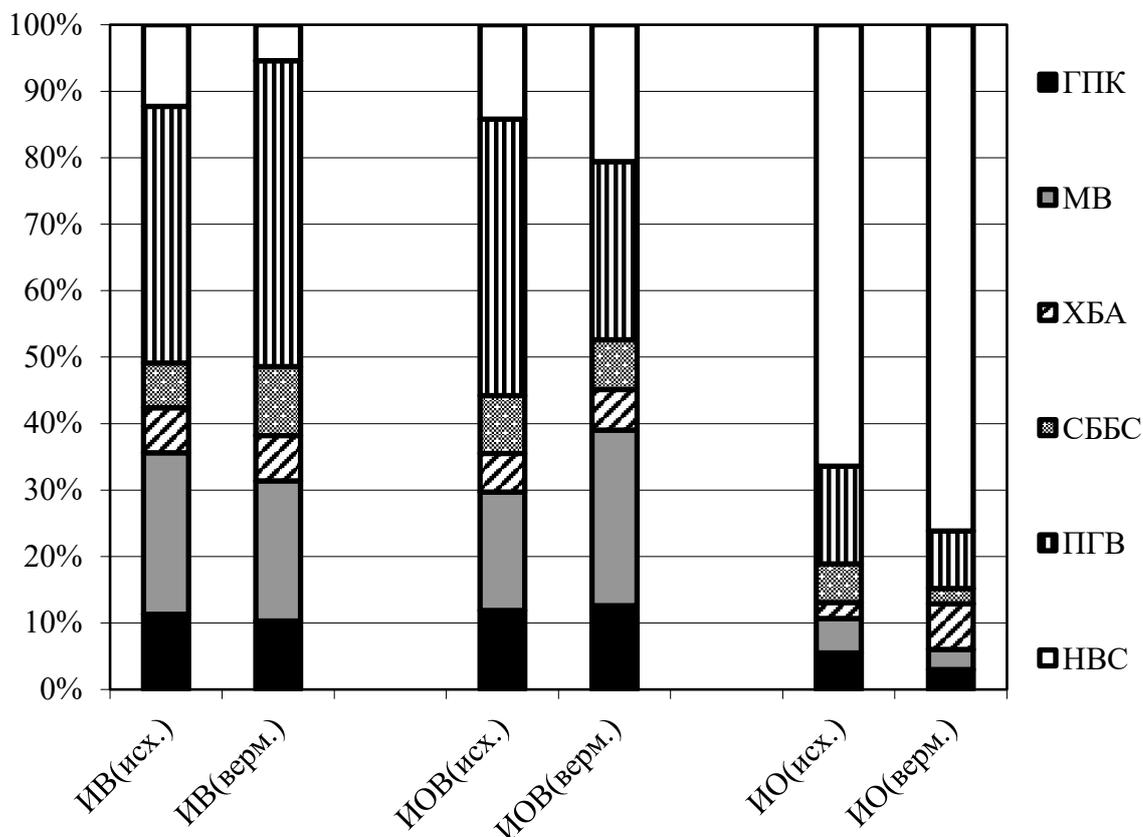


Рисунок 21. Доля компонентов органического вещества изученных объектов относительно величины потерь при прокаливании:

ГПК — гликопротеиновые конъюгаты; МВ — меланиновые вещества; ХБА — битумоиды А, извлекаемые хлороформом; СББС — битумоиды С, извлекаемые спиртобензольной смесью; ПГВ — протогуминовые вещества НВС — невыделенные соединения (неразложившийся органический материал).

Как нами было установлено, в обоих вариантах с добавлением опилок (ИО и ИОВ) снижалась доля ПГВ, что, вероятно, связано с минерализацией. В варианте с добавлением только вермикулита, напротив, наблюдалась стабилизация органического вещества, сопровождающаяся возрастанием доли ПГВ и СББС. Отметим, что в варианте ИО в процессе вермикомпостирования снизилась доля СББС, но возросла доля фракции ХБА, чего не наблюдалось в других вариантах. Предположительно, это было связано с мобилизацией и трансформацией более устойчивой фракции СББС на фоне активной минерализации органического вещества в условиях преобладания труднорастворимого органического материала. Доля меланиновых веществ уменьшилась во всех вариантах кроме варианта ИОВ. Предположительно, в следствие менее активной переработки органического материала

дождевыми червями, о чём свидетельствовал менее интенсивный набор ими биомассы, деятельность грибов — основных организмов, синтезирующих МВ — угнеталась в меньшей степени, чем в других вариантах.

Таким образом, в результате вермикомпостирования разных смесей на основе осадков сточных вод было выявлено, что наиболее оптимальными субстратами для жизнедеятельности вермикультуры (*E. foetida*) являлись смеси с добавлением вермикулита и опилок (варианты ИВ и ИО). При этом репродуктивная способность червей угнеталась при добавлении к осадкам сточных вод вермикулита (вариант ИВ).

В вермикомпостах по сравнению с исходными смесями значительно изменялись агрохимические свойства. В частности, увеличивалось содержание подвижных форм калия и фосфора, уменьшалось соотношение C:N и снижался водородный показатель водной вытяжки.

Выявлено, что в варианте с добавлением в осадки сточных вод и опилок, и вермикулита (вариант ИОВ), интенсивность базального дыхания достоверно возрастала в вермикомпостах по сравнению с исходным субстратом, в то время как в варианте с добавлением только опилок наблюдалось резкое снижение данного показателя. В варианте с добавлением только вермикулита (вариант ИВ) значимых изменений не было.

Установлено, что изменялся качественный состав органической составляющей вермикомпостов по сравнению с исходными смесями.

#### 4. Выводы

1. Наиболее оптимальными субстратами для развития *E. foetida* являлись смеси осадков сточных вод с опилками либо вермикулитом. Репродуктивная способность червей при вермикультивировании субстрата с добавлением вермикулита была наиболее низкой по сравнению с другими вариантами.
2. Было выявлено, что в вермикомпостах значительно изменялись агрохимические свойства вермикомпостов по сравнению с исходными смесями: увеличивалось содержание подвижных форм калия и фосфора, сузилось отношение C:N, снизилась величина водородного показателя водных вытяжек.
3. Во всех вариантах опыта в вермикомпостах наблюдалось снижение содержания хлорофиллов *a* и *b* по сравнению с исходными смесями.
4. Вермикомпостирование смесей с добавлением опилок приводило к существенному снижению интенсивности базального дыхания, содержания каротиноидов, пигментного индекса Маргалефа и содержания гликопротеиновых конъюгатов, а также возрастанию содержания меланиновых веществ и содержания битумоидов С.
5. Вермикомпостирование смесей с добавлением вермикулита приводило к существенному снижению содержания каротиноидов и протогуминовых веществ, увеличению величины пигментного индекса Маргалефа и содержания битумоидов С, а также восстановлению органического вещества вермикомпоста.
6. Вермикомпостирование смесей с добавлением опилок и вермикулита способствовало к достоверному возрастанию базального дыхания и меланиновых веществ, а также снижению содержания битумоидов С и протогуминовых веществ.

## 5. Список литературы

- Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Наука. 1980.
- Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв: учебное пособие. – МГУ, 1970.
- Баженова О. К., Бурлин Ю. К., Соколов Б. А. и др. Геология и геохимия нефти и газа /– М.: Изд-во МГУ, 2000. – 384 с.
- Бажина Н. Л., Ондар Е. Э., Дерябина Ю. М. Специфика поглощения света в видимой и ультрафиолетовой области спектра гуминовыми кислотами почв Западной части территории Тувы //Вестник Оренбургского государственного университета. – 2014. – №. 6 (167). – С. 189-194.
- Бамбалов Н. Н. Изменение элементного состава лигнина в процессе гумификации //Почвоведение. – 2011. – №. 10. – С. 1193-1200.
- Безуглова О. С., Полиенко Е. А., Горовцов А. В. Гуминовые препараты как стимуляторы роста растений и микроорганизмов (обзор) //Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2016. – №. 4 (60). – С. 11-14.
- Белозерская Т. А. Гидрофобины грибов: структура и функции //Микология и фитопатология. – 2001. – Т. 35. – №. 1. – С. 3-11.
- Березин Б. Д. и др. ХЛОРОФИЛЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ-ХЛОРИНЫ И ПОРФИРИНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЛАСС ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ //Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – №. 12. – С. 2008-2011.
- Бирюкова О. Н., Орлов Д. С. О содержании хлорофилла в современных и погребенных почвах в ископаемых почвах и ископаемых осадках // Известия АН СССР. Биол. науки, 1978. № 6. С. 119–122.
- Богородская Л. И., Конторович А. Э., Ларичев А. И. Кероген: методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005, 254 с.
- Вильямс В. Р. Рецензия на диссертацию П. Р. Слёзкина «Этюды о гумусе» // Собрание сочинений. В двух томах. Т. 1. М.: Сельхозгиз, 1949. С. 238–253.
- Геннадиев А. Н. и др. Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) //Почвоведение. – 2015. – №. 10. – С. 1195-1195.
- Геннадиев А. Н., Пиковский Ю. И., Смирнова М. А. Углеводородное состояние почв в ландшафтах: генезис, типизация //Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2018. – №. 6. – С. 3-9.

- Головачева Н. А. и др. Опыт стран европейского союза в защите земель от воздействия сточных вод и безопасного применения осадка //Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2019. – №. 7. – С. 43-50.
- Дмитриева Е. и др. Физико-химические свойства гуминовых веществ торфов Тульской области //Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2019. – №. 1. – С. 134-146.
- Доспехов Б. А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований): Учебник для студ. / Изд-е 4-е, перераб. и доп. М.: Колос, 1979. С. 416.
- Дубинина М. Н., Безуглова О. С. Влияние гуминового препарата на фракционно-групповой состав фосфатов в черноземе обыкновенном карбонатном //Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2022. – №. 1 (213). – С. 38-48.
- Ермолкин В. И., Керимов В. Ю. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Недра, 2012. – 460 с.
- Жеребцов С. И. и др. Состав и биологическая активность гуматов бурого угля как стимуляторов роста сельскохозяйственных культур //Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2014. – №. 5 (105).
- Завгородняя Ю. А. Сравнительная характеристика гуминовых кислот и грибных меланинов //Автореф. дисс.... канд. биол. наук. М.: МГУ. – 2000.
- Заславский Е. М. Гуминовые вещества морских донных отложений //Органическое вещество донных отложений Волжских водохранилищ: Тр. Ин-та биол. внутр. вод. РАН.—СПб.: Гидрометеиздат. – 1993. – С. 57-66.
- Звягинцев Д. Г., Мирчинк Т. Г. О природе гуминовых кислот почв // Почвоведение, 1986. № 5. С. 68-75
- Зыкова И.В., Панов В.П. Проблемы утилизации избыточных илов, осадков БОС, донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга в глобализирующемся мире // Региональная экология. – 2010. – № 1-2(28). – С. 49-56.
- Ковалев И. В. Биохимия лигнина в почвах. Автореф. дис. д. с.-х. наук. М., 2015, 50 с.
- Козырев Ф. Н. Почвенный хлорофилл как индикатор переувлажнения почвы // Доклады ВАСХНИЛ, 1991. № 5. С. 30–33
- Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф. Молекулярная структура и реакционная способность гуминовых кислот //Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука. – 1993. – С. 36-45.
- Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот из гуминовых препаратов. Тюмень. 1971. С. 131–142.

- Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, 314 с.
- Крейер К. Г. и др. Практикум по агрохимическому анализу почв //СПб.: Изд. СПбГУ. – 2005.
- Кульбачко Ю. Л., Дидур О. А. Участие дождевых червей (Lumbricidae) в поддержании буферной способности почв на участке лесной рекультивации с насыпкой лессовидного суглинка //Питання біоіндикації та екології. – 2011. – №. 16-1. – С. 170-176.
- Лабутова Н. М., Банкаина Т. А. Основы биогеохимии: учеб. пособие. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2013. — 240 с.
- Лобовиков А. О., Завизион Ю. В. Эколого-экономическая эффективность использования наилучших доступных технологий утилизации осадков сточных вод //Управление экономическими системами: электронный научный журнал. – 2013. – №. 2 (50). – С. 38.
- Лях С. П., Рубан Е. Л. Микробные меланины. – Наука, 1972.
- Мамонтов В. Г. и др. К вопросу о лабильном органическом веществе почв //Плодородие. – 2008. – №. 2. – С. 20-22.
- Маслѐнкова Г. Л., Русакова Г. Н. Структурообразование в разбавленных суспензиях под влиянием полимеров // Почвоведение. 1971. № 9. С. 144–148.
- Надпорожская М. А. и др. Действие гумусовых препаратов, полученных из активных илов сточных вод, на растения и почву //Biological Communications. – 2012. – №. 3. – С. 114-125.
- Нестерова О. В. Особенности процессов гумусообразования в морской среде на примере залива Петра Великого : дис. – Владивосток : [Дальневост. гос. ун-т. Каф. почвоведения и экологии почв], 2005.
- Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990, 325 с.
- Орлов Д. С. Свойства и функции гуминовых веществ //Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука. – 1993. – С. 16-27.
- Орлов Д. С., Бирюкова О. Н., Суханова Н. И. Органическое вещество почв Российской Федерации. – 1996.
- Орлов Д. С. Кинетическая теория гумификации и схема вероятного строения гуминовых кислот II Науч. докл. высш. школы. Биол. науки. 1977. № 9. С. 5—16.
- Орлов Д. С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1985, 376 с
- Паников Н. С., Садовникова Л. К., Фридланд Е. Н. Неспецифические соединения почвенного гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984, 144 с.

- Пиковский Ю. И. Природные и техногенные потоки углеводов в окружающей среде. – 1993.
- Полтавская Н. А. и др. Особенности состава органического вещества донных осадков Чаунской губы (Восточно-Сибирское море) //Bulletin of the Tomsk Polytechnic University Geo Assets Engineering. – 2023. – Т. 334. – №. 2. – С. 130-146.
- Пономарева В. В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980. 222 с
- Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. – 2004.
- Попов А. И. и др. Компонентный состав почвенного органического вещества //The scientific heritage. – 2021. – №. 65-2. – С. 11-19.
- Попов А. И. и др. Оценочные и диагностические показатели качественного состава органического вещества постагрогенных почв Ярославского Поволжья на фоне современных изменений климата //Деградация земель и опустынивание: проблемы устойчивого природопользования и адаптации. – 2020. – С. 169-175.
- Попов А. И. и др. Поправки к некоторым показателям гумусового состояния почв //Гуминовые вещества в биосфере. – 2018. – С. 27-28.
- Попов А. И. и др. Проблемы изучения почвенного органического вещества // Экологические проблемы развития агроландшафтов и способы повышения их продуктивности. – 2018. – С. 243-246.
- Попов А. И., Зеленков В. Н., Теплякова Т. В. Биологическая активность и биохимия гуминовых веществ. Часть 1. Биохимический аспект (обзор литературы) //Вестник Российской академии естественных наук. – 2016. – Т. 16. – №. 1. – С. 11-18.
- Попов А. И., Игамбердиев В. М., Алексеев Ю. В. Статистическая обработка экспериментальных данных: Методическое пособие. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2009. 50 с.
- Попов А. И., Русаков А. В. Хемодеструкционное фракционирование органического вещества почв //Почвоведение. – 2016. – №. 6. – С. 663-670.
- Попов А. И. Способность коллоидных мицелл гуминовых веществ солиubilизировать фотосинтетические пигменты // Материалы Междунар. науч. конф. 1-е Никитинские чтения «Актуальные проблемы почвоведения, агрохимии и экологии в природных и антропогенных ландшафтах» (Пермь, 19–22 ноябрь 2019 г.). Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2020. С. 100–104.
- Попов А. И., Русаков А. В. Использование хемодеструкционного фракционирования для характеристики органического вещества почв // Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты: Сб. науч. трудов. Вып. 21. М.: РА-ЕН, 2013. С. 36–44.

- Попов А. И., Цивка К. И., Сазанова Е. В., Холостов Г. Д., Жилкибаев О. Т., Шалунова Е. П., Леонтьев А. А., Борисова В. П., Симонова Ю. В., Романов О. В. К вопросу о качественном составе органического вещества природных объектов // Грунтоведение. 2023. (В печати)
- Растворова О. Г. и др. Химический анализ почв. – 1995.
- Семёнов В. М., Когут Б. М. Почвенное органическое вещество. М.: ГЕОС, 2015, 233 с.
- Смагин А. В., Прусак А. В. Влияние копролитов дождевых червей на основную гидрофизическую характеристику почв //Почвоведение. – 2008. – №. 6. – С. 704-709.
- Сметанин В. И., Земсков В. Н. Рекультивация земель с использованием осадков сточных вод //Природообустройство, 2013. №. 2. С. 15-20.
- Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Толпешта И. И. Глинистые минералы в почвах. – 2005.
- Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов / Пер. с англ. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 340 с.
- Станиславская Е. В. Пигментные характеристики перифитона озерно-речных систем урбанизированных территорий //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2016. – Т. 18. – №. 2-2. – С. 502-506.
- Терещенко Н. Н., Юнусова Т. В., Писарчук А. Д. Микроорганизмы уникальные индикаторы качества верми-компоста //Достижения науки и техники АПК. – 2012. – №. 5. – С. 58-60.
- Туев Н. В. Микробиологические процессы гумусообразования. М.: Агропромиздат, 1989, 239 с.
- Халецкая Г. Ю., Безуглова О. С. Гуминовые препараты на основе сапропеля и их влияние на рост и развитие овощных культур //Актуальные вопросы развития отраслей сельского хозяйства: теория и практика. – 2022. – С. 103-107.
- Цибарт А. С., Геннадиев А. Н. Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) //Почвоведение. – 2013. – №. 7. – С. 788-788.
- Чернышева Т. В. и др. Влияние способов варки и породы древесины на компонентные составы целлюлозных масс и черных щелоков. – 2023.
- Яковлев А. С. и др. Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами //М.: Роскомзем. – 1993.
- Águila Juárez P. D., Lugo de la Fuente J., Vaca Paulín R. Vermicomposting as a process to stabilize organic waste and sewage sludge as an application for soil //Tropical and subtropical agroecosystems. – 2011. – Т. 14. – №. 3. – С. 949-963.

- Ali U. et al. A review on vermicomposting of organic wastes //Environmental Progress & Sustainable Energy. – 2015. – T. 34. – №. 4. – C. 1050-1062.
- Arroyo M. M. D. et al. Efecto de la vermicultura en la descomposición de residuos orgánicos //Revista internacional de contaminación ambiental. – 2004. – T. 20. – №. 2. – C. 83-86.
- Bozym M. Vermicomposting of sewage sludge //CHEMIK. – 2016. – T. 70. – №. 10. – C. 618-619.
- Comey A. M., Hahn D. A. A dictionary of Chemical Solubilities Inorganic. - 2 ed. - New York, The MacMillan Company, 1921 стр. 693
- Cordoso M. de Oliveria D.D., Passos M.L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills // Fuel. 2009. V. 88. Is. 4. P. 756-763.
- Domínguez, J., Velando, A., Aira, M., & Monroy, F. (2003). Uniparental reproduction of *Eisenia fetida* and *E. andrei* (Oligochaeta: Lumbricidae): evidence of self-insemination. *Pedobiologia*, 47(5-6), 530–534.
- Edwards C. A., Arancon N. Q., Sherman R. L. (ed.). Vermiculture technology: earthworms, organic wastes, and environmental management. – CRC press, 2010.
- Kholostov G. et al. Sewage sludge as an object of vermicomposting //Bioresource Technology Reports. – 2022. – T. 20. – C. 101281.
- Hartenstein R. Assimilation by the earthworm *Eisenia fetida* //Earthworm ecology. – Springer, Dordrecht, 1983. – C. 297-308.
- Hartenstein R., Neuhauser E. F., Kaplan D. L. Reproductive potential of the earthworm *Eisenia foetida* //Oecologia. – 1979. – T. 43. – №. 3. – C. 329-340.
- Hayes M.H.B., Clapp C.E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences // Soil Sci., 2001. V. 166 P. 723–737.
- Hektor H. J., Scholtmeijer K. Hydrophobins: proteins with potential //Current opinion in biotechnology. – 2005. – T. 16. – №. 4. – C. 434-439.
- Hughes R. C. Glycoproteins. – Springer Science & Business Media, 2012.
- Hurisso T. T. et al. Soil protein as a rapid soil health indicator of potentially available organic nitrogen //Agricultural & Environmental Letters. – 2018. – T. 3. – №. 1. – C. 180006.
- Hussain N. et al. Excellent N-fixing and P-solubilizing traits in earthworm gut-isolated bacteria: a vermicompost based assessment with vegetable market waste and rice straw feed mixtures //Bioresource Technology. – 2016. – T. 222. – C. 165-174.
- Kumada K., Hurst H. M. Green humic acid and its possible origin as a fungal metabolite //Nature. – 1967. – T. 214. – №. 5088. – C. 631-633.

- Liang C., Cheng G., Wixon D.L., Balser T.C. An absorbing Markov Chain approach to understanding the microbial role in soil carbon stabilization // *Biogeochemistry*, 2011. V. 106. P. 303-309
- Ndegwa P. M., Thompson S. A. Effects of C-to-N ratio on vermicomposting of biosolids // *Bioresource technology*. – 2000. – T. 75. – №. 1. – C. 7-12.
- Neuhauser E. F., Hartenstein R., Kaplan D. L. Growth of the earthworm *Eisenia foetida* in relation to population density and food rationing // *Oikos*. – 1980. – C. 93-98.
- Nichols K. A. Characterization of glomalin, a glycoprotein produced by arbuscular mycorrhizal fungi. – University of Maryland, College Park, 2003.
- Nichols K.A., Wright S.F. Comparison of glomalin and humic acid in eight native U.S. soils// *Soil Science*, 2005. V. 170. Is. 12. P. 985–997
- Piccolo A. The Supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science // *Advances in Agronomy*, 2002. V. 75. P. 57–134
- Ramnarain Y. I., Ansari A. A., Ori L. Vermicomposting of different organic materials using the epigeic earthworm *Eisenia foetida* // *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*. – 2019. – T. 8. – C. 23-36.
- Rechcigl J. E. (ed.). *Soil amendments and environmental quality*. – CRC Press, 1995. – T. 2.
- Ressler B. P., Kneifel H., Winter J. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of humic acid-like residues during bacterial PAH degradation // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 1999. – T. 53. – C. 85-91.
- Riling M. C. Arbuscular mycorrhizae, glomalin and soil quality // *Canadian Journal of soil Science*. – 2004. – T. 84. – C. 355-363.
- Rillig M. C. et al. Role of proteins in soil carbon and nitrogen storage: controls on persistence // *Biogeochemistry*. – 2007. – T. 85. – C. 25-44.
- Sanger J. E. Identification and quantitative measurement of plant pigments in soil humus layers // *Ecology*. – 1971. – T. 52. – №. 6. – C. 959-963.
- Sharma K., Garg V. K. Recycling of lignocellulosic waste as vermicompost using earthworm *Eisenia fetida* // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – T. 26. – C. 14024-14035.
- Singh A. et al. Taxonomic and functional annotation of gut bacterial communities of *Eisenia foetida* and *Perionyx excavatus* // *Microbiological research*. – 2015. – T. 175. – C. 48 56.
- Stahl W., Sies H. Antioxidant activity of carotenoids // *Molecular Aspects of Medicine*, 2003. V. 24. P. 345–351.

- Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. / 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 512 p.
- Thring R.W., Chornet E., Bouchard J., Vidal P.F., Overend R.P. Characterization of lignin residues derived from the alkaline hydrolysis of glycol lignin. // Canadian Journal of Chemistry. 1990. V. 68. No. 1. P. 82-89.
- von Wandruszka R. The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements //Soil science. – 1998. – T. 163. – №. 12. – C. 921-930.
- Yadav A., Garg V. K. Industrial wastes and sludges management by vermicomposting //Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. – 2011. – T. 10. – №. 3. – C. 243-276.
- Yilmaz C., Gökmen V. Chlorophyll // Encyclopedia of Food and Health, 2016. V 2. P. 37– 41.

## Приложение

*Таблица 1п. Содержание фракций органического вещества, соотношение ХБА:СББС, степень битуминизации ( $\beta$ ) и потери при прокаливании в исходных смесях (исх.) и верми-компостах (верм.).*

Объект	ППП	ГПК	МВ	ХБА	СББС	$\frac{\text{ХБА}}{\text{СББС}}$	$\beta$ , %	ПГВ, г/кг
	г/кг							
ИВ (исх.)	301,0	36,1	77,7	21,8	21,6	1,0	13,26	123,6
ИВ (верм.)	339,9	32,9	67,6	21,9	33,5	0,7	14,02	147,3
ИОВ (исх.)	291,3	34,8	52,0	17,1	25,4	0,7	7,60	121,8
ИОВ (верм.)	294,8	36,8	77,2	17,9	21,9	0,8	11,58	78,5
ИОК (исх.)	831,6	46,2	44,0	20,2	48,9	0,4	5,10	124,9
ИОК (верм.)	862,8	25,1	58,8	19,6	56,0	0,4	5,77	73,0
$F_{\text{факт.}}$	77,68	10,86	13,69	2,96	47,03	19,14	43,8	19,55
$F_{05}$	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11	3,1	3,11
$\text{НСР}_{05}$	97,87	6,38	11,42	3,53	6,60	0,17	1,8	20,41

ГПК — гликопротеиновые конъюгаты; МВ — меланиновые вещества; ХБА — битумоиды А, извлекаемые хлороформом; СББС — битумоиды С, извлекаемые спиртобензольной смесью, ПГВ — протогуминовые вещества.

*Таблица 2п. Доля фракций органического вещества от потерь при прокаливании.*

Объект	ГПК	МВ	ХБА	СББС	ПГВ	Сумма
	% от ППП					
ИВ (исх.)	11,3	24,3	6,8	6,7	38,6	87,6
ИВ (верм.)	10,3	21,1	6,8	10,4	46,0	94,6
ИОВ (исх.)	11,9	17,8	5,8	8,7	41,6	85,7
ИОВ (верм.)	12,6	26,4	6,1	7,5	26,8	79,3
ИОК (исх.)	5,5	5,2	2,4	5,8	14,7	33,5
ИОК (верм.)	3,0	6,9	2,3	6,6	8,6	27,4

*Таблица 3п. Агрохимические параметры исходных смесей и вермикомпостов*

Объект	Влажность, %	pH	Нобщ, %	Сорг, %	C:N	$P_2O_5$ , г/кг	$K_2O$ , г/кг	Базальное дыхание, $mgCO_2/(100g \cdot \text{сут.})$
ИВ (исх.)	11,30	6,86	4,72	16,43	3,48	0,97	4,60	387,58
ИВ (верм.)	28,06	4,32	5,51	15,62	2,84	1,06	4,98	410,57
ИОВ (исх.)	8,27	6,86	3,24	22,49	6,95	0,84	3,17	276,8
ИОВ (верм.)	13,57	4,99	4,02	17,45	5,21	0,73	4,10	416,19
ИО (исх.)	5,39	7,18	3,08	39,60	12,86	1,23	6,34	868,42
ИО (верм.)	17,05	4,73	4,74	33,99	7,46	1,42	7,02	399,34
$F_{\text{факт.}}$		13,85	15,35	47,28	86,09	17,54	24,15	51,89
$F_{05}$		3,11	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11
$\text{НСР}_{05}$		1,04	0,11	0,87	0,18	0,03	0,14	88,47