

WHAT IS THE MAXIMAL POSSIBLE SOIL METHANE UPTAKE?

Glagolev M.V.^{1,2,3}, Suvorov G.G.⁴, Il'yasov D.V.³, Sabrekov A.F.³, Terentieva I.E.⁵¹⁾Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia²⁾Institute of Forest Science, Russian Academy of Sciences, Uspenskoe (Moscow region), Russia³⁾Yugra State University, Khanty-Mansyisk, Russia⁴⁾A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia⁵⁾University of Calgary, Calgary, Canadam_glagolev@mail.ru**Citation:** Glagolev M.V., Suvorov G.G., Il'yasov D.V., Sabrekov A.F., Terentieva I.E. 2022. What is the maximal possible soil methane uptake? // Environmental Dynamics and Global Climate Change. V. 13. N. 3. P.123-141.**DOI:** [10.18822/edgcc133609](https://doi.org/10.18822/edgcc133609)

Разброс опубликованных скоростей поглощения метана почвами составляет несколько порядков: от $\sim 10^{-4}$ до $\sim 1 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$. При этом верхняя граница оценок абсолютных величин этих скоростей приближается к величинам, сравнимым с удельными потоками эмиссии метана из наиболее «продуктивных» в отношении CH_4 природных экосистем – болот. Однако **поступление метана в почву** может происходить только за счет относительно медленного диффузионного механизма, а его окисление микроорганизмами в почве подчиняется закону Михаэлиса-Ментен с определенными кинетическими параметрами. Таким образом, учитывая эти физические и биокинетические ограничения, ожидать высоких абсолютных значений удельных потоков поглощения CH_4 мы не можем. В статье представлена попытка количественно оценить максимально возможную величину поглощения метана почвой, опираясь на строгий базис биокинетики и физики почв. На основании этого теоретического анализа показано, что встречающиеся в литературе величины удельного потока поглощения CH_4 (около $0.4 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$ и более) нереалистичны, если речь идет о таких почвах, которые всегда находятся при концентрациях метана не больших, чем атмосферная (1.8 ppmv).

Ключевые слова: метанотрофия, диффузия метана в почву, окисление метана, закон Михаэлиса-Ментен.**Key words:** methanotrophy, methane diffusion into soil, methane oxidation, Michaelis-Menten law.

The spread of published values of the rate of methane uptake by soils makes up several orders of magnitude from 0.0001 to $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, which is comparable in magnitude to the spread of estimates of the release of CH_4 out of waterlogged soils. The high values of CH_4 emissions out of waterlogged soils are well explained, since with high methane production, it can be removed from the soil at almost any speed through a convective (most often bubble) transport mechanism. But when being absorbed by the soil, methane can penetrate in it only due to an apparently slow diffusion mechanism. Thus, the question arises of the maximum theoretically justified assessment of methane consumption by the soil. The aim of our work was to try to quantify the maximum possible amount of CH_4 consumption by the soil relying on a strict basis of soil biokinetics and physics.

To estimate the maximum specific absorption flux of CH_4 by the soil, we used the "mass conservation equation" [Walter et al., 1996; Zhuang et al., 2004; Глаголев, 2006, p. 316; 2010, p. 35-36]:

$$\partial C / \partial t = -\partial F / \partial z + Q_{\text{ebull}} + Q_{\text{plant}} + R_{\text{prod}} + R_{\text{oxid}}$$

where $C \text{ (mg/m}^3\text{)}$ is the concentration of methane at time t at depth z ; $F \text{ (mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$ is the specific flux of methane due to diffusion; Q_{ebull} and $Q_{\text{plant}} \text{ (mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$ are the rates of change in methane concentration at time t at depth z due to the formation of bubbles and drainage through the roots of plants, respectively; R_{prod} and $R_{\text{oxid}} \text{ (mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$ are the rates of formation and consumption of methane, respectively.

Since we going to estimate the flux of CH_4 only at its maximum possible consumption, the equation is simplified, as far as its terms accounted for the formation and transport of methane (R_{prod} , Q_{ebull} , Q_{plant}) will be equal to 0. Finally, we will consider the system in a steady state, i.e. $\partial C / \partial t = 0$. Thus: $\partial F(t, z) / \partial z = R_{\text{oxid}}(t, z)$.

Using Fick's first law to calculate the diffusion flux (used with a modified sign compared to its traditional form):

$$F(t, z) = D(z) \cdot \partial C / \partial z,$$

where $D(z)$ is the diffusion coefficient [Zhuang et al., 2004]; and the modified Michaelis-Menten equation for calculating methane oxidation is: $R_{\text{oxid}}(t,z) = -V_{\text{max}} \cdot (C - C_{\text{Th}}) / (K_M + C - C_{\text{Th}})$, where C_{Th} ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) is the threshold concentration [Panikov, 1995, p. 151]; V_{max} ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) is the maximum specific consumption rate; K_M ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) is the half-saturation constant, and also under assumptions, (i) the concentration of CH_4 is approximately equal to atmospheric ($C_A = 1.29 \text{ mg/m}^3$) at the upper boundary (soil/atmosphere); (ii) the flux of CH_4 can be assumed to be zero at an infinitely great depth [Born et al., 1990]; (iii) D , V_{max} and $K_M \gg (C - C_{\text{Th}})$ do not change with depth. Therefore, the absolute value of the specific flux from the atmosphere to the soil is:

$$|F(0)| = (C_A - C_{\text{Th}}) \cdot (V_{\text{max}} \cdot D / K_M)^{1/2}.$$

The maximum value of the **diffusion coefficient** can be estimated by the Penman equation: $D = D_o \cdot P_a \cdot 0.66$, where D_o is the diffusion coefficient in air; P_a is the porosity of aeration [Смагин, 2005, p. 165]. Since we are going to estimate the maximum value of diffusion, we will take the limit value of porosity, which is 1, but as far as the proportion of pores of stable aeration accounts for half of the total pore volume [Пасмопова, 1983, p. 52], then for further calculations we will take $P_a = 0.5$, hence $D = D_o \cdot 0.33$. According to [Arah and Stephen, 1998], for CH_4

$$D_o = 1.9 \cdot 10^{-5} \cdot (T/273)^{1.82} \text{ m}^2/\text{s} = 6.8 \cdot 10^{-2} \cdot (T/273)^{1.82} \text{ m}^2/\text{h},$$

where T is temperature (K). When solving our diffusion problem, we assumed that the temperature is the same throughout the soil profile, and is 293 K. then $D = 6.8 \cdot 10^{-2} \cdot (293/273)^{1.82} \cdot 0.33 = 2.55 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{h}$.

The maximum rate of CH_4 oxidation by soil was experimentally estimated in [Bender and Conrad, 1992] and was $57.3 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$, which is in good agreement with the value of $V_{\text{max}} = 47 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ obtained at $T = 32^\circ \text{C}$ according to the temperature dependence for automorphic soils of boreal forests $V_{\text{max}} = 1.5^{(T-5.4)/10} \text{ mmol}/(\text{h} \cdot \text{L})$, given in the work of Zhuang et al. [2004].

The half-saturation constant is the concentration of the substrate, at which the specific growth rate of microorganisms takes a value equal to a half of the maximum. Summaries of the values K_M have been repeatedly published (see, for example, [King, 1992, Tab. II; Segers, 1998, Tab. 4; Глаголев, 2006, pp. 324-325]). For our purposes, we should take the K_M obtained directly in the experiments with substrate concentrations (CH_4) closest to those found in natural conditions. The minimum value ($3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$) is given in [Bender and Conrad, 1992]. This value corresponds to the methane concentration in the air of about 20 ppm (14.3 mg/m^3). This K_M value will be taken for further calculations.

The threshold concentration of CH_4 for methanotrophs in the upper soil layer, given in the scientific literature, varies from 0.1 to 3.5 ppm [Crill, 1991; Bender and Conrad, 1992; Kravchenko et al., 2010]. Since we are interested in the minimum value of this indicator, we will bring it to the minimum temperature (273 K or 0°C): $C_{\text{Th}} = 0.0714 \text{ mg/m}^3$.

Now, having all the necessary numerical values, we can estimate the maximum intensity of methane consumption by natural soils:

$$|F(0)| = 1.2186 \cdot (57.3 \cdot 2.55 \cdot 10^{-2} / 14.3)^{1/2} \approx 0.39 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}).$$

Thus, for a certain "ideal" soil (evenly warmed throughout the profile, perfectly aerated, and at the same time containing enough moisture to create optimal living conditions for methanotrophs, which, by the way, are extremely numerous in the soil, and their methane half-saturation constant is very low, etc.) we obtained an absorption intensity of CH_4 of about $0.39 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Since the combination of optimal values of all factors affecting methane consumption is very unlikely (or, rather, even improbable) in real soils, the resulting value can be considered extremely possible. And in view of this, the empirical generalization made in [Crill, 1991] becomes clear: "From the Amazon floodplain to the Arctic, the most rapid rates rarely exceed $6 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ " i.e. $0.25 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

CONCLUSION. So, we considered the absorption of methane as a biochemical process (following the Michaelis-Menten law with certain kinetic parameters), limited by diffusion in porous medium (soil). Based on this theoretical analysis, we came to the conclusion that the extremely large values of the specific absorption flux of CH_4 (about $0.4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ and more), which are sometimes found in the literature, are unrealistic, if we are talking about the soils, which are always under methane concentrations no greater than atmospheric – 1.8 ppmv . This applies to the vast majority of soils – almost all, except for wetlands and soils covering landfills, underground gas storage facilities or other powerful sources of methane.

Проф. Бете..., это такой человек: если имеется какое-то хорошее экспериментальное число, он непременно должен получить его из теории.

R.P. Feynman (1967)

ВВЕДЕНИЕ

Метан в проблеме парниковых газов

Метан является важным парниковым газом, концентрация которого в атмосфере за последние столетия существенно возросла (к концу 80-х гг. XX в. скорость роста концентрации CH_4 составляла

около 1% в год [Khalil et al., 1989] и хотя потом рост на некоторое время практически прекратился, но с 2007 г. возобновился со скоростью около 0.4%/год [Nisbet et al., 2019]). Для понимания механизмов изменения концентрации атмосферного метана необходимо, среди прочего, количественное знание о его источниках и стоках [Crill, 1991]. В частности, почвы способны как образовывать, так и потреблять CH_4 (т.е. выступать и как источники, и как стоки метана). Эти противоположные процессы осуществляются двумя специфическими группами микроорганизмов – соответственно, метаногенами и метанотрофами [Zhuang et al., 2004]. Последние используют CH_4 в качестве единственного источника энергии. Но, кроме того, возможно и неспецифическое со-окисление метана, которое осуществляют окисляющие аммоний нитрификаторы [Bédard and Knowles, 1989].

Окисление CH_4 (как химическое явление) стало предметом научного исследования почти 250 лет назад – после того, как А. Вольта обнаружил (1776 г.), что пузыри, собранные из пруда, состоят из горючего газа. В результате, метан стал применяться как источник энергии для получения тепла и света. Однако, в противоположность хозяйственно-коммерческому значению, биологические и экологические аспекты окисления метана игнорировались до пионерских работ Зенгена (1906 г.), который, как принято считать, впервые¹ выделил метаноокисляющие бактерии [King, 1992]. В дальнейшем, когда акцент исследований, наконец, сместился в область биологии, значительное число работ было направлено на выяснение интенсивности и распределения **источников** метана (таких, как, например, болота), а проблематике **поглощения** CH_4 опять «не повезло» [Crill, 1991].

Одним из наиболее значительных источников метана являются болота, поскольку при избыточном увлажнении создаются анаэробные условия, а как раз в таких условиях разложение почвенного органического вещества в конечном итоге приводит к образованию CH_4 [Raivonen et al., 2017]. Если анаэробные условия возникают в каких-либо других местообитаниях, то метан может образовываться и там [Arah and Stephen, 1998] при наличии соответствующего микробного сообщества и необходимой органики. В частности, потенциальным источником метана (в настоящее время практически не учитываемым) могут быть леса, точнее говоря, их переувлажненные участки; другая часть территории леса – относительно сухие участки – действует как сток CH_4 , а не его источник (см., например, [Ambus and Robertson, 2006; Aronson et al., 2012; Christiansen et al., 2012]). В связи с этим модели эмиссии CH_4 из почв лесов должны рассчитывать поток метана как разность между его образованием и потреблением [Yavitt et al., 1990], но об интенсивности последнего процесса до сих пор идут споры.

Типичные значения скорости окисления метана в почвах

Разброс опубликованных скоростей поглощения метана почвами составляет несколько порядков: от 10^{-4} до $1 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$. Сводки этих величин неоднократно публиковались – см., например, [Born et al., 1990; King, 1992, Tab. III; Bárcena et al., 2010, Tab. 4; Sabrekov et al., 2016, Tab. 1]; мы в табл. 1 также приводим ряд данных, многие из которых не вошли в известные нам сводки. Как видно из табл., часто наблюдались весьма большие удельные потоки (УП) поглощения CH_4 почвой (сравнимые с максимальными УП эмиссии метана [Harriss et al., 1982; Паников, 1998; Глаголев, 2008, табл. 2; Raivonen et al., 2017] из наиболее «продуктивных» – в отношении CH_4 – почв).

Если все почвы лесов поглощают метан хотя бы со средней интенсивностью, наблюдавшейся в этих исследованиях, то «лесной» сток становится уже настолько большим, что может играть заметную роль в глобальном бюджете метана [Yavitt et al., 1990]. Однако при внимательном анализе табл. 1 становится очевидным, что как раз в лесах большие потоки поглощения CH_4 почти никогда не наблюдались. Обратное было бы совершенно удивительным (и даже представляется невозможным – какой механизм мог бы обеспечить **быстрое поступление** метана из атмосферы?). Действительно, при слишком высокой продукции метана в почве, он может отводиться из нее, фактически, с любой скоростью при помощи конвективного (чаще всего – пузырькового) механизма транспорта, что обеспечивает эмиссию практически сколь угодно большой величины. Но **при поглощении почвой, метан может входить в нее только за счет относительно медленного диффузионного механизма, следовательно, ожидать высоких абсолютных значений удельных потоков поглощения CH_4 мы не можем.** Кроме того, для решения вопроса об интенсивности потребления метана почвой важно и понимание того, насколько быстро или медленно микроорганизмы способны его окислять (если диффузия, все-таки, обеспечит приток достаточного количества CH_4). Однако все

¹ Согласно J.R. Quayle (1987), вероятно, **первым выделил** метаноокисляющие бактерии, все-таки, не Söhngen, а Lowe (в 1892 г.), но он не обнаружил у них способности окислять CH_4 [King, 1992].

эти оценочные понятия («быстрая» или «медленная» диффузия и окисление) – чисто качественные и требуют обоснованной количественной оценки.

К счастью, в настоящее время активно развивающейся областью, имеющей много интересных фундаментальных и практических приложений, является количественная микробиология, основанная на химико-кинетическом моделировании процессов микробного роста. Составной частью биокинетики является математическое описание протекания биопроцесса при использовании законов физической и химической кинетики [Варфоломеев и Калюжный, 1990, с. 3, 5]. И поэтому целью нашей работы было: попытаться дать количественную оценку максимально возможной величины поглощения метана почвой, опираясь на строгий базис биокинетики и физики почв.

Таблица 1. Потребление метана почвами различных объектов (обзор литературных данных).

<i>Объект</i>	<i>Метод^{а)}</i>	<i>Скорость (мг·м⁻²·час⁻¹)</i>	<i>Авторы</i>
Долина отступающего ледника (Гренландия)	FC	0.00014 ÷ 0.00076	[Bárcena et al., 2010]
Пахотные земли (Дания)	н.д.	0.0029 ÷ 0.005	Dobbie et al. (1996) ^{б)}
Городской лес (г. Балтимор, США)	н.д.	0.0096	Groffman, Pouyat (2009) ^{б)}
Эвтрофное болото (подтайга, Западная Сибирь)	FC	0 ÷ 0.013	[Glagolev et al., 2010]
Лес (Швеция)	н.д.	0.00042 ÷ 0.01875	Smith et al. (2002) ^{б)}
Удобренный луг (Шотландия)	н.д.	0.0004 ÷ 0.0192	Dobbie et al. (1996) ^{б)}
Тропический лес	FC	0.0208	Keller et al. (1983, 1986) ^{в)}
Мезотрофный лес	FC	0.0333	Keller et al. (1986) ^{в)}
Эвтрофное займище (РФ)	FC	0 ÷ 0.04	[Glagolev et al., 2012]
Еловый лес (центральные Аппалачи)	IC	0.0417	[Yavitt et al., 1990]
Луг (шт. Колорадо, США)	FC	0 ÷ 0.047	[Mosier et al., 1991, Fig. 1]
Африканская саванна	FC	0.05	Seiler et al. (1984) ^{в)}
Хвойный лес (Канада)	FC	0.0125 ÷ 0.0667	[King, 1992, p. 449]
Смешанный лес (центральные Аппалачи)	IC	0.0833	[Yavitt et al., 1990]
Грядово-мочажинный комплекс (средняя тайга)	FC	0 ÷ 0.107	[Sabrekov et al., 2011]
«Влажная» тундра (Аляска)	FC	0.113	[Whalen and Reeburgh, 1990]
Тундра (Канада)	FC	0.138	[King, 1992, p. 449]
Смешанный лес (близ г. Ханты-Мансийск)	FC	10 ⁻² ·(2.2±0.6÷13.9±1.5) ^{з)}	[Sabrekov et al., 2020]
Смешанный лес	FM	0.0103 ÷ 0.148	[Born et al., 1990, Tab. 2]
Кедровый лес (близ г. Ханты-Мансийск)	FC	0 ÷ 0.150±0.024 ^{ж)}	[Sabrekov et al., 2020]
Березовый лес (близ г. Ханты-Мансийск)	FC	0 ÷ 0.153±0.019 ^{ж)}	[Sabrekov et al., 2020]
Лес (США, шт. Нью-Йорк, 42° 52'с.ш, 71° 58'з.д.)	FC	0 ÷ 0.154	[Yavitt et al., 1993] ^{е)}
Средний рям (РФ, 56.3° с.ш., 76.5° в.д.)	FC	0.16	[Glagolev et al., 2012]
Смешанный лес (шт. Нью-Гэмпшир, США)	FC	<0.00417 ÷ 0.204	[Crill, 1991]
Great Dismal Swamp (шт. Вирджиния, США)	FC, FM ^{б)}	<0.0417 ÷ 0.22	[Harriss et al., 1982]
Луга (южная тайга Западной Сибири)	FC	0 ÷ 0.32	[Sabrekov et al., 2016]
Лес (южная тайга Западной Сибири)	FC	0 ÷ 0.49	[Sabrekov et al., 2016]
Торфяник (США, 42° 52'с.ш, 71° 58'з.д.)	FC	0 ÷ 0.937	[Yavitt et al., 1993] ^{е)}
Болото (шт. Флорида, США)	IC	0 ÷ 1.5	[King, 1992, p. 449]
Торфяник (Великобритания)	FC	0.5 ÷ 1.8	[Freitag et al., 2010] ^{е)}
Болото в Дании	IC	4.17	[King, 1992, p. 449]
Buckle's Bog (шт. Мэриленд, США)	SL	52.8 ^{в)}	[Yavitt et al., 1988, Tab. 4]

Примечания:

^{а)} Для методов использованы следующие сокращения: FC (flux chamber) – «камерный метод»; FM – «flux models»; IC – «intact cores»; SL – «sediment slurries»; н.д. – нет данных.

^{б)} Метод FC дал значение, в 1.4 раза большее, чем FM. Мы в качестве максимального привели значение, полученное методом FC, хотя авторы считают, что более правильное значение дает метод FM.

^{в)} Цитируется по [Bárcena et al., 2010, p. 29].

^{г)} Потенциальная скорость метаноокисления.

^{д)} Цитируется по [King, 1992, p. 449].

^{е)} Yavitt et al. [1993] приводят для разных дат измерений средние (по 6 камерам) значения и стандартные отклонения. Поскольку последние иногда были весьма велики, мы в каждом случае оценивали доверительный интервал при уровне значимости 5% и привели здесь минимальную и максимальную границы.

^{ж)} Потребление CH₄ измерялось при его концентрации в камере 50 мкМ (около 1200 ppm), а не при атмосферной.

^{з)} Для максимального значения приведена медиана ± стандартное отклонение.

^{и)} Приведены медианы ± стандартные отклонения.

Используемые сокращения

АСБ – абсолютно сухая биомасса;

КЛ – клетки (в размерности: мгКЛ – мг клеток, нмоль/КЛ – наномоль на клетку);

MeMO – метанмонооксигеназа;

ПоВыК – «почвы высоких концентраций» (метана);

ПоНиК – «почвы низких концентраций» (метана);

ПоПоГИГ – почвы, покрывающие глубинные источники газа;

ПЦР – полимеразная цепная реакция;

СуП – сухая почва (в размерности: гСуП – г сухой почвы);

УП – удельный поток (размерность УП поглощения CH_4 : $\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$, т.е. количество мг CH_4 , поглощаемых 1 кв.м почвы в течение 1 часа).

ВОЗМОЖНЫЙ ПОДХОД К ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ МАКСИМАЛЬНОГО УДЕЛЬНОГО ПОТОКА ПОГЛОЩЕНИЯ CH_4 ПОЧВОЙ

Поток метана на границе почва/атмосфера определяется как интенсивностью микробиологических процессов разложения, так и скоростью диффузии газа в почве [Born et al., 1990]. Уже в конце XX в. были разработаны подробные математические модели для оценки этого потока. Модели оказались относительно сложными, ибо учитывали множество факторов, влияющих на газообмен [Zhuang et al., 2004]. Но поскольку мы не ставим перед собой задачу точного вычисления потока в тех или иных условиях, а хотим оценить его лишь при **максимально возможном** потреблении CH_4 , то математическая сторона исследования сильно упрощается.

Для описания динамики концентрации метана широко используется (см., например, [Walter et al., 1996; Zhuang et al., 2004; Глаголев, 2006, с. 316; 2010, с. 35-36]) «уравнение сохранения массы» – уравнение переноса, дополненное членами, описывающими образование и потребление CH_4 :

$$\partial C / \partial t = -\partial F / \partial z + Q_{\text{ebull}} + Q_{\text{plant}} + R_{\text{prod}} + R_{\text{oxid}}, \quad (1)$$

где C ($\text{мг}/\text{м}^3$) – концентрация метана в момент времени t на глубине z ; F ($\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$) – удельный поток метана за счет диффузии; Q_{ebull} и Q_{plant} ($\text{мг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{час}^{-1}$) – скорости изменения концентрации метана в момент времени t на глубине z за счет образования пузырьков и за счет отвода через корни растений, соответственно; R_{prod} и R_{oxid} ($\text{мг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{час}^{-1}$) – скорости образования и потребления (окисления) метана.

В нашем случае это уравнение сильно упростится. Действительно, поскольку мы рассматриваем только почвы, поглощающие, но не образующие CH_4 , то $R_{\text{prod}} = 0$. Пузырьки формируются только если почва заполнена водой, но это – не наш случай (при наличии воды создавался бы анаэробный и метан образовывался бы, а не поглощался²), следовательно, $Q_{\text{ebull}} = 0$. Член Q_{plant} описывает скорость выхода избытка CH_4 из почвы в атмосферу через растения, но раз избытка метана нет, то $Q_{\text{plant}} \approx 0$. Наконец, будем рассматривать систему в стационарном состоянии, т.е. $\partial C / \partial t = 0$. Таким образом, (1) упрощается до

$$\partial F(t, z) / \partial z = R_{\text{oxid}}(t, z). \quad (2)$$

Диффузионный поток рассчитывается по первому закону Фика:

$$F(t, z) = -D(z) \cdot \partial C / \partial z, \quad (3)$$

² Анаэробным окислением мы пренебрегаем, что кажется вполне допустимым для автоморфных почв. Анаэробное окисление метана – относительно слабо изученный процесс. Конечно, если вода в каком-то количестве в почве есть, то могут сохраняться зоны с анаэробной обстановкой. Но ведь метан еще должен продиффундировать в эти зоны. А коэффициент диффузии метана в воде на несколько порядков (!) меньше, чем в воздухе, поэтому очень значительная его часть должна быть уже потреблена в обычном процессе аэробного окисления к тому моменту, когда несколько жалких молекул проникнут в анаэробную зону. Действительно, почему эти зоны вообще сохраняются? Почему кислород туда не проникает? Потому что его успевают потребить аэробы. Вот, точно так же аэробные метанотрофы «ссыдают» и метан, пока он будет пытаться проникнуть в анаэробную зону. Более того, нужно учитывать, что концентрация кислорода в атмосферном воздухе, поступающем в почву, превышает концентрацию метана на 5 порядков (!!!). И то практически весь кислород успевает потребиться, прежде чем дойдет до анаэробной зоны. Что уж говорить о метане!?

где $D(z)$ – коэффициент диффузии [Zhuang et al., 2004]. Почвенные частицы понижают площадь эффективного поперечного сечения, доступную для диффузии газов. В почве эта площадь равна площади, занятой воздухом. Это то же самое, что и порозность аэрации Π_a [Воронин, 1986, с. 207]. Следовательно, коэффициент диффузии будет уменьшаться с уменьшением пористости, т.е. падать с глубиной. Но мы примем его значение постоянным (максимальным), ибо хотим оценить максимальную величину удельного потока потребления CH_4 .

Окисление метана в общем случае следует дву-субстратной кинетике, ибо лимитируется как метаном, так и кислородом [Segers, 1998; Arah and Stephen, 1998; Raivonen et al., 2017; Sabrekov et al., 2017]. Однако, как показали (посредством математического моделирования) Sabrekov et al. [2017], в автоморфных почвах лесов и в луговых экосистемах концентрация O_2 не является лимитирующим фактором для метанотрофии. Следовательно, можно использовать приближение односубстратной кинетики – лимит лишь по CH_4 . В любом случае, поскольку мы хотим оценить **максимальную** скорость потребления, то будем считать, что кислорода всегда достаточно.

Часто для описания поглощения метана почвой использовалось обычное уравнение Михаэлиса-Ментен (см., например, [Walter et al., 1996; Zhuang et al., 2004; Глаголев, 2006, с. 327]). Однако для метанотрофов существует некоторая пороговая концентрация CH_4 [Bender and Conrad, 1992], и когда концентрация метана в окружающей среде становится меньше нее, бактерии потребляют CH_4 уже не могут.

Если часть лимитирующего экзосубстрата недоступна для микроорганизмов, то удельная скорость потребления этого субстрата описывается модифицированным уравнением:

$$R_{\text{oxid}} = -V_{\text{max}} \cdot (C - C_{\Pi}) / (K_M + C - C_{\Pi}),$$

где C_{Π} ($\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$) – пороговая концентрация [Panikov, 1995, с. 151]; V_{max} ($\text{мг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{час}^{-1}$) – максимальная удельная скорость потребления; K_M ($\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$) – «константа полунасыщения»³. Следовательно, ур. (2) для описываемой ситуации приобретает следующий вид:

$$\frac{d}{dz} \left(D \cdot \frac{dC}{dz} \right) = \frac{V_{\text{max}} \cdot (C - C_{\Pi})}{K_M + C - C_{\Pi}}. \quad (4)$$

Кинетические закономерности в большинстве случаев достаточно сложны. При изучении сложных микробных процессов *аналитическое* интегрирование уравнений становится невозможным. Необходимость использования ЭВМ определяется главным образом возможностями провести *численное* интегрирование дифференциальных уравнений микробного процесса [Варфоломеев и Калужный, 1990, с. 192-193]. В частности, и для ур. (4) можно показать, что аналитически (в элементарных функциях) проинтегрировать его нельзя.

В биологической кинетике численные расчеты проводились при помощи самых разных компьютерных средств, начиная от подпрограмм на языках низкого или высокого уровня (ЯМК34, BASIC, FORTRAN и др.) и заканчивая высокоуровневыми интегрированными системами типа MatLab, MathCad и т.п. [Panikov, 1995; Казаков и др., 2008; Sabrekov et al., 2016; Glagolev, 2021]. В настоящее время, по-видимому, одной из самых удобных систем для этой цели является MatLab. Однако стандартные средства MatLab могут решать только уравнения 1-го порядка или их системы, тогда как ур. (4) имеет 2-ой порядок. Поэтому прежде всего перепишем его в виде системы двух уравнений 1-го порядка:

$$\begin{cases} F = D \cdot \frac{dC}{dz} \\ \frac{dF}{dz} = \frac{V_{\text{max}} \cdot (C - C_{\Pi})}{K_M + C - C_{\Pi}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{dC}{dz} = \frac{F}{D} \\ \frac{dF}{dz} = \frac{V_{\text{max}} \cdot (C - C_{\Pi})}{K_M + C - C_{\Pi}} \end{cases} \quad (5)$$

³ С формальной точки зрения называть ее константой полунасыщения не совсем верно. Действительно, согласно определению (см., например, [Вавилин и Васильев, 1979]), истинная константа полунасыщения обладает тем свойством, что при $C = K_M$ наблюдается скорость, соответствующая $V_{\text{max}}/2$. А в данном случае $R_{\text{oxid}}(K_M) = -V_{\text{max}} \cdot (K_M - C_{\Pi}) / (2 \cdot K_M - C_{\Pi}) \neq 0.5 \cdot V_{\text{max}}$. Однако при $K_M \gg C_{\Pi}$ $R_{\text{oxid}}(K_M) \approx 0.5 \cdot V_{\text{max}}$, так что K_M численно не сильно отличается от истинной константы полунасыщения.

Поскольку (4) – уравнение 2-го порядка, то в дополнение к нему следует задать 2 граничных условия [Мышкис, 1964, с. 417]. На верхней границе (почва/атмосфера) можно приближенно считать концентрацию CH_4 равной атмосферной. А на бесконечно большой глубине поток CH_4 можно принять нулевым [Born et al., 1990]. Очевидно, что с очень хорошей степенью приближения условие нулевого потока можно поставить не на бесконечной, а на достаточно большой, но конечной глубине. Действительно, каждый слой почвы будет поглощать некоторое количество метана и в конце концов на какой-то глубине b (м) его концентрация упадет практически до C_{Π} , после чего уже не будет изменяться (первоначально b можно выбрать произвольно, например, 1 м, и из результата расчета будет видно – достаточна ли такая мощность почвы для того, чтобы концентрация CH_4 упала до C_{Π} ; если недостаточна, то можно принять $b = 2$ м и вновь провести расчет, и так до тех пор, пока не будет найдено достаточно большое b). Тогда, обозначая через C_A концентрацию метана на границе почва/атмосфера, можем записать граничные условия:

$$C(0) = C_A, \quad F(b) = 0. \quad (6)$$

Программа на языке MatLab для решения этой задачи (а также более сложной – с коэффициентами D и $V_{\text{м}}$, зависящими от температуры, которая, в свою очередь, зависит от глубины) приведена в Приложении 1.

Сформулированную задачу – систему ур. (5) с граничными условиями (6) – можно использовать для анализа влияния параметров в широком диапазоне их изменения на интенсивность потребления метана почвой. Но если в (4) не меняются с глубиной D , $V_{\text{м}}$ и $K_M \gg (C - C_{\Pi})$, то это уравнение достаточно хорошо аппроксимируется более простым – линейным – уравнением $d^2C/dz^2 \approx V_{\text{м}} \cdot (C - C_{\Pi}) / (D \cdot K_M)$, легко интегрирующимся в элементарных функциях. Из получающегося аналитического решения следует весьма компактное выражение для потока на границе почва/атмосфера⁴:

$$|F(0)| = (C_A - C_{\Pi}) \cdot (V_{\text{м}} \cdot D / K_M)^{1/2}. \quad (7)$$

ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ

Коэффициент диффузии

Максимальную величину коэффициента диффузии можно оценить по уравнению Пенмана:

$$D = D_0 \cdot \Pi_a \cdot 0.66,$$

где D_0 – коэффициент диффузии в воздухе; Π_a – пористость аэрации [Смагин, 2005, с. 165]. Для верхнего (0-6 см) «органического» и более глубокого «минерального» слоев почвы под лесом Р.М. Crill [1991] дает значения общей пористости, соответственно, 0.72 и 0.53. К сожалению, нельзя утверждать, что это – именно максимально возможные значения, хотя, на наш взгляд, они, по-видимому, близки к таковым. Тем не менее, поскольку мы хотим оценить максимальное значение диффузии, то примем предельное значение пористости – 1.

На долю пор устойчивой аэрации приходится половина всего объема пор [Растворова, 1983, с. 52], поэтому для дальнейших расчетов примем $\Pi_a = 0.5$ и, следовательно, $D = D_0 \cdot 0.33$. Согласно [Arah and Stephen, 1998], для метана

$$D_0 = 1.9 \cdot 10^{-5} \cdot (T/273)^{1.82} \text{ м}^2/\text{с} = 6.8 \cdot 10^{-2} \cdot (T/273)^{1.82} \text{ м}^2/\text{час},$$

где T – температура (К). Таким образом, D_0 довольно сильно зависит от температуры и при оценке возможности тех или иных больших величин удельных потоков расчет следует вести для той температуры, при которой проводились эксперименты в данном местообитании. С другой стороны, при решении нашей простой диффузионной задачи мы принимали, что температура одинакова во всем почвенном профиле, но на самом деле в летний период в большинстве природных зон она

⁴ Мы приводим абсолютное значение потока, чтобы не было противоречия с табл. 1, в которой *положительным считался поток в почву*.

падает с глубиной. Поэтому, вероятно, для максимальной оценки вполне можно принять значение $T = 293 \text{ K}$. Тогда $D = 6.8 \cdot 10^{-2} \cdot (293/273)^{1.82} \cdot 0.33 = 2.55 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{час}$.

Максимальная скорость окисления CH_4

Р.М. Crill [1991] в инкубационных экспериментах (при 20°C) получил максимальные значения скорости биологического поглощения метана почвой около $0.144 \text{ мкг}/(\text{сут} \cdot \text{гСуП})$. Учитывая, что плотность почвы составляла $720 \text{ кг}/\text{м}^3$, это соответствует $4.32 \text{ мг}/(\text{час} \cdot \text{м}^3)$. Почти в 2 раза большие значения получили Sabrekov et al. [2021] для почв лесов близ г. Ханты-Мансийск: до $8 \text{ мг}/(\text{час} \cdot \text{м}^3)$. На основе экспериментальных данных, полученных в лесу на Аляске, Zhuang et al. [2004] в своей модели использовали для автоморфных почв бореальных лесов зависимость $V_{\max} = 1.5^{(T - 5.4)/10}$ $\text{мкмоль}/(\text{час} \cdot \text{л})$, где T – температура почвы ($^\circ\text{C}$). Если (по максимуму) принять $T = 32^\circ\text{C}$, то по этой формуле получим $47 \text{ мг}/(\text{час} \cdot \text{м}^3)$. В [Bender and Conrad, 1992] экспериментально были получены величины максимальной скорости окисления CH_4 до $3.6 \text{ нмоль}/(\text{час} \cdot \text{гСуП})$. После пересчета⁶ получаем $V_{\max} = 57.3 \text{ мг}/(\text{час} \cdot \text{м}^3)$. Поскольку мы хотим оценить максимально возможное потребление метана, то будем пользоваться в наших расчетах именно этим значением (а не 4.32 или 47).

Заметим, что приведенные выше значения V_{\max} относятся к почвам, находившимся при естественной атмосферной концентрации CH_4 . Но М. Bender и R. Conrad [1992] выделяют два типа почв, способных к окислению метана: те, которые всегда находятся при концентрациях метана не больших, чем атмосферная (далее мы будем называть их «почвы низких концентраций» – ПоНиК); и те, которые хотя бы иногда оказываются в условиях высоких концентраций CH_4 («почвы высоких концентраций» – ПоВыК). К последним можно отнести почвы болот, осадки водоемов, «почвы, покрывающие глубинные источники газа» (ПоПоГИГ) и некоторые другие – они постоянно находятся в условиях существенно больших концентраций метана (в ПоПоГИГ концентрация метана превышает 5%; а в воздушной фазе⁷ верхнего слоя торфяника концентрация CH_4 может составлять проценты и даже десятки процентов [Yavitt et al., 1988, Tab. 3, p. 266; Sugimoto and Fujita, 2006; Глаголев, 2010, с. 73, 75]). В этих условиях следует ожидать существенно больших значений V_{\max} хотя бы потому, что V_{\max} пропорциональна биомассе метанотрофов [Nozhevnikova et al., 2003], а в условиях богатого питания их биомасса может быть значительно больше.

И действительно, было обнаружено, что горные торфяники, генерирующие CH_4 , способны также и потреблять его. Потенциальная скорость окисления составила до $18.7 \text{ мкг}/\text{час}$ [Yavitt et al.,

⁵ Вообще говоря, в бореальном поясе летом на поверхности обнаженной почвы наблюдаются температуры даже 55°C и более [Хромов и Петросянц, 1994, с. 184]. Но такие сверхвысокие температуры будут уже не оптимальны для деятельности большинства метаноокисляющих бактерий.

Для различных **термофильных** метанотрофов оптимальные значения температуры находятся в диапазоне $37\div 57^\circ\text{C}$ [Хмеленина и др., 2006, с. 148-149]. Но если говорить не об экстремофилах, а об «обычных» метанопотребляющих бактериях, то, например, для представителей рода *Methylomonas* температурные **пределы** составляют $20\text{-}35^\circ\text{C}$ [Holt, 1977]. Паников [1998] опубликовал подробную температурную кривую для потребления CH_4 , полученную сотрудниками Института микробиологии РАН в коротких инкубационных экспериментах со свежими образцами почвы из южной тайги Западной Сибири. На этой кривой оптимальная температура потребления метана составила 32°C .

⁶ Для перехода к объемным единицам нужно умножить эти значения на плотность сухой почвы. К сожалению, плотность Bender and Conrad [1992] не приводят, но дают достаточно данных, по которым ее можно приближенно рассчитать, а именно: содержание органического вещества (C_3 , %) и водовместимость (C_2 , % массы воды от массы сухой почвы). Введем следующие обозначения: m_m и m_o – соответственно, масса (г) минеральной и органической части почвы; V_m и V_o – их объемы (см^3); ρ_m и ρ_o – соответствующие плотности ($\text{г}/\text{см}^3$); V_n – объем пор (см^3). Тогда плотность сухой почвы ($\rho_{\text{СуП}}$, $\text{г}/\text{см}^3$): $\rho_{\text{СуП}} = (m_m + m_o)/(V_m + V_o + V_n)$. Будем рассматривать навеску почвы массой 100 г (т.е. $m_m + m_o = 100 \text{ г}$).

Водовместимостью называют количество воды, соответствующее полному заполнению всех пор [Вадюнина и Корчагина, 1973, с. 175]. И поскольку мы рассматриваем 100-граммовую навеску СуП, а плотность воды составляет $1 \text{ г}/\text{л}$, то численно $V_n = C_2$. Далее, согласно определению, $C_3 = 100\% \cdot m_o/(m_m + m_o)$. И для 100-граммовой навески сухой почвы численно $m_o = C_3$. Тогда, опять же, из определения ($\rho_o = m_o/V_o$) легко найти $V_o = C_3/\rho_o$. Для 100-граммовой навески СуП по определению ($\rho_m = m_m/V_m$) имеем: $\rho_m \cdot V_m + C_3 = 100$, откуда получаем: $V_m = (100 - C_3)/\rho_m$. Тогда окончательно для плотности имеем: $\rho_{\text{СуП}} = 100/[(100 - C_3)/\rho_m + C_3/\rho_o + C_2]$ $\text{г}/\text{см}^3$ или $\rho_{\text{СуП}} = 10^5/[(100 - C_3)/\rho_m + C_3/\rho_o + C_2]$ $\text{кг}/\text{м}^3$ (но размерности ρ_m , C_3 , ρ_o и C_2 – прежние).

Плотность органического вещества не превышает $1.8 \text{ г}/\text{см}^3$. Плотность твердой фазы почв (ρ_T) в реальных почвах колеблется в пределах $2.5\text{-}2.9 \text{ г}/\text{см}^3$ [Карпачевский и Зубкова, 2007, с. 116]. Поскольку мы хотим оценить максимальные значения V_{\max} , то примем $\rho_o = 1.8 \text{ г}/\text{см}^3$ и $\rho_T = 2.9 \text{ г}/\text{см}^3$. Плотность твердой фазы $\rho_T = (m_m + m_o)/(V_m + V_o)$, откуда, $m_m = \rho_T \cdot (V_m + V_o) - m_o$. Следовательно, $\rho_m = m_m/V_m = \rho_T \cdot (1 + V_o/V_m) - m_o/V_m$. Отсюда, подставляя найденные выше выражения для V_o , V_m и m_o , легко выразить искомую плотность: $\rho_m = (100 - C_3)/(100/\rho_T - C_3/\rho_o)$.

⁷ Оценка для этой фазы дается либо по непосредственным экспериментальным измерениям в пузырях газа, либо по измерениям концентрации растворенного метана с последующим пересчетом по закону Генри.

1988], т.е. до 299 мг/(м³·час). Даже в ПоНиК, предварительно инкубированных при высокой концентрации метана («преинкубация» в течение 2-3 нед. в темноте при 25 °С в атмосфере, содержащей 20% СН₄), количество клеток метанооксиляющих бактерий возрастало. В результате, преинкубированные почвы при малых и больших концентрациях СН₄ описывались уравнениями Михаэлиса-Ментен с существенно разными кинетическими параметрами (авторы назвали такую кинетику «2-фазной»⁸). В частности, V_{\max} имели, соответственно, значения 0.034÷2.4 мг/(час·кгСуП) и 4.32÷59 мг/(час·кгСуП). Максимально высокие значения $V_{\max} = 712$ мг/(час·кгСуП) имели образцы лесной ПоПоГИГ⁹, в природных условиях постоянно находившейся в атмосфере с >5% СН₄ [Bender and Conrad, 1992]. Близкое значение (10⁻⁵ моль·с⁻¹·м⁻³ при 10 °С) использовали Raivonen et al. [2017] в модели HIMMELI для южно-финского торфяника. С учетом использованной авторами температурной зависимости, это дает, например, для интервала температур 0÷20 °С V_{\max} от 264 до 1190 мг/(м³·час). В модели, представленной в [Arah and Stephen, 1998, Tab. 1], авторы, ссылаясь на экспериментальные данные по окислению метана в омбротрофном торфянике¹⁰, использовали значение $V_{\max} = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/(м³·с), что соответствует 3.456·10⁴ мг/(м³·час). Однако такие сверхбольшие значения V_{\max} нас не интересуют, поскольку наблюдаются в почвах, демонстрирующих выделение, а не поглощение метана.

Константа полунасыщения

По-видимому, в вышеуказанных двух группах почв существенно будут различаться и константы полунасыщения. Представляется очевидным, что в ПоВыК хотя бы часть метанотрофных микроорганизмов адаптировалась к высоким концентрациям СН₄, а это, среди прочего, должно выражаться в относительно высоких значениях K_M . Напротив, в ПоНиК эта константа должна быть значительно меньше. Сводки величин K_M неоднократно публиковались – см., например, [Joergensen and Degn, 1983; King, 1992, Tab. II; Segers, 1998, Tab. 4; Глаголев, 2006, с. 324-325]; мы в табл. 2 также приводим ряд данных, многие из которых не вошли в известные нам сводки.

Вообще говоря, может показаться, что имеет место некоторый парадокс: K_M для препаратов метанмонооксигеназы¹¹ (MeMO), а также для большинства чистых и смешанных культур метанооксиляющих бактерий (равно как и нитрификаторов, осуществляющих *со-окисление* метана), на порядки (!!!) больше, чем K_M измеренная непосредственно для какой-либо ПоНиК – см. табл. 2. Однако, возможно, никакого парадокса тут нет. К настоящему времени микробиологам удалось выделить в чистые (или хотя бы накопительные) культуры по большей части те метанотрофные бактерии, которые растут при высоких концентрациях СН₄. Соответственно, и препараты MeMO были получены из таких метанотрофов. Следовательно, кинетические характеристики, измеренные на препаратах MeMO и чистых культурах, чаще всего относятся к этой группе метанооксиляющих микробов¹². С другой стороны, еще 20 лет назад Dunfield et al. [2002] впервые выделили штамм, для которого было выявлено присутствие значительно отличающихся между собой генов (*pmoA1* и *pmoA2*), кодирующих, соответственно, две разные MeMO, причем в дальнейшем M. Baani, W. Liesack [2008] установили, что ген *pmoA2* отвечает за синтез активного центра фермента с высоким

⁸ На наш взгляд этот термин неудачен и может запутать читателя. По сути дела, речь идет о том, что работают 2 разных фермента (или две группы микроорганизмов), скорости которых удовлетворяют уравнению Михаэлиса-Ментен, но параметры уравнений сильно различаются для этих ферментов. Результирующая скорость окисления СН₄ будет представлять собой сумму скоростей обеспечиваемых тем и другим ферментами.

⁹ К сожалению, для этой почвы авторы никаких характеристик не приводят, в связи с чем мы не можем пересчитать V_{\max} на м³, но очевидно, что по порядку величины это будет 10⁵ мг/(час·м³).

¹⁰ Watson et al., 1997 // Soil Biology and Biochemistry, **29**, 1257-1267. – Цит. по [Arah and Stephen, 1998].

¹¹ Основной фермент биохимического пути окисления СН₄ у метанотрофов.

¹² Впрочем, есть и исключения. В частности, A.T. Tveit et al. [2019] открыли новый вид метанотрофов (*Methylocapsa gorgona*), растущий при атмосферной концентрации метана, но имеющий относительно высокую K_M – такую, которая типична для метанооксиляющих бактерий, не способных к росту при столь низкой концентрации СН₄. Эти же авторы показали способность к росту при атмосферной концентрации СН₄ для ранее известных видов *M. acidiphila* и *M. aurea*, которые, как считалось, расти при столь низких концентрациях не могут. Сие наводит нас на крамольную мысль о том, что «неспособность» известных метанотрофов расти при атмосферной концентрации метана, это, возможно, в ряде случаев – просто неумение исследователей обеспечить необходимые условия культивирования, в которых данная способность могла бы проявиться.

сродством к метану. После этих работ стало понятно: существует и такая метанмонооксигеназа, у которой сродство к CH_4 настолько высоко, что может обеспечить содержащему ее микробу жизнь при атмосферной концентрации метана.

Таблица 2. Константы полунасыщения окисления CH_4 по данным различных исследователей.

Объекты	K_M (моль/л)	Примечание	Авторы
<i>Nitrosomonas europaea</i>	$2 \cdot 10^{-3}$	Нитрификаторы (со-окисление CH_4)	Hyman, Wood (1983) ^{a)}
Омбротрофный торфяник	$4.4 \cdot 10^{-4}$	ПоВыК	Nedwell, Watson (1995) ^{b)}
Торфяник	$4.5 \cdot 10^{-5}$, $5.8 \cdot 10^{-5}$		Watson et al. (1997) ^{c)}
Метанотрофы из торфяника	$4.5 \cdot 10^{-5}$	= 45 μM	[Yavitt et al., 1988, p. 262]
Торфяник (61°49' с.ш., 24°11' в.д.)	$3 \cdot 10^{-5}$	Параметр математической модели	[Raivonen et al., 2017]
Обогащенная культура метанотрофов	$2.5 \cdot 10^{-5}$	Из лесной почвы	[Bender and Conrad, 1992]
Метанотрофы из осадков водоема	$9.1 \cdot 10^{-6}$	= 9.1 μM	Lidstrom, Somers (1984) ^{b)}
Озера зоны тайги Западной Сибири	$7.25 \cdot 10^{-6}$	Параметр математической модели	[Sabrekov et al., 2017]
Омбротрофный торфяник	$5 \cdot 10^{-6}$	Параметр математической модели	[Walter et al., 1996]
<i>Methylocapsa gorgona</i> MG08	$4.905 \cdot 10^{-6}$		[Tveit et al., 2019]
Растворимая МеМО	$3 \cdot 10^{-6}$	Из <i>Methylococcus capsulatus</i>	Green, Dalton (1986) ^{f)}
Чистые или обогащенные культуры, бесклеточные экстракты, очищенный препарат МеМО	$(1 \div 92) \cdot 10^{-6}$	По данным многих авторов, опубликованным в 1973-1991 гг.	[King, 1992]
МеМО из <i>Methylosinus trichosporium</i>	$66 \cdot 10^{-6}$	По данным многих авторов, опубликованным в 1973-1980 гг.	[Joergensen and Degn, 1983]
Чистые или смешанные культуры ^{g)}	$(0.5 \div 48) \cdot 10^{-6}$		
Мембранная МеМО	10^{-6}		Joergensen (1985) ^{e)}
Различные	$(8 \div 662) \cdot 10^{-7}$	По данным 20 публикаций	[Segers, 1998, Tab. 4]
Накопительные культуры из ПоНиК	$(5.42 \div 17.68) \cdot 10^{-8}$		[Kravchenko et al., 2010]
ПоНиК	$(3 \div 5.1) \cdot 10^{-8}$	В условиях атмосферной $[\text{CH}_4]$	[Bender and Conrad, 1992]

Примечания:

^{a)} Hyman M. R., Wood P. M. 1983 // Biochem. J. 212:31-37. – Цит. по [Bédard and Knowles, 1989].

^{b)} Nedwell D.B., Watson A.H. 1995 // Soil Biology and Biochemistry, 27, 893-903. – Цит. по [Arah and Stephen, 1998].

^{c)} Lidstrom M.E., Somers L. 1984 // Appl. Environ. Microbiol. V. 47. P. 1255-1260. – Цит. по [Yavitt et al., 1988, p. 262].

^{f)} Green J., Dalton H. 1986 // Biochem. J. 236:155-162. – Цит. по [Bédard and Knowles, 1989].

^{g)} По-видимому, качество некоторых данных довольно низкое. Так, для *Methylosinus trichosporium* OB3b одним методом было получено значение $K_M = 2$ мкМ, а другим (иными авторами) – $45 \div 48$ мкМ.

^{e)} Joergensen L. 1985 // Biochem. J. 225: 441-448. – Цит. по [Bédard and Knowles, 1989].

^{b)} Watson et al. 1997 // Soil Biol. Biochem., 29, 1257-1267. – Цит. по [Raivonen et al., 2017].

Однако, все же, вопрос о том, какие микроорганизмы осуществляют окисление метана в аэробных почвах остается открытым [Kravchenko et al., 2010]. И поэтому об их кинетических характеристиках можно судить лишь косвенно – по кинетике окисления атмосферного метана образцом почвы. Тем не менее, в последнее время появляются экспериментальные работы, в которых авторы смогли выделить культуры метанотрофов из ПоНиК и изучить их кинетические характеристики (см., например, [Kravchenko et al., 2010; Tveit et al., 2019]). В частности, I. Kravchenko et al. [2010] из лесной почвы и двух почв агроценозов (Московской области и Бельгии) получили накопительные культуры со значениями K_M от 54.2 до 176.8 нМ CH_4 , что сопоставимо с величинами, полученными для аэробных почв. Также было установлено, что *Methylocystis* и *Methylosinus*, входящие в состав накопительных культур, обладают генами, кодирующими синтез активного центра двух мембранных МеМО, в том числе – геном *ptaA2*, кодирующим метанмонооксигеназу с высоким сродством к субстрату.

Очевидно, что для наших целей следует взять наименьшее полученное в эксперименте значение, причем не для культивируемых «зажравшихся» метанотрофных бактерий, а либо для их «бедных родственников», имеющих ген *ptaA2*, либо непосредственно для образцов аэробных почв. Наименьшее значение в табл. 2 ($3 \cdot 10^{-8}$ моль/л) соответствует концентрации метана в воздухе примерно 20 ppm [Bender and Conrad, 1992] или 14.3 мг/м³. Эту величину K_M мы и выберем для дальнейших расчетов.

Пороговая концентрация CH_4 для метанотрофов

В почве смешанного леса на глубине 15 см концентрация метана обычно была менее 0.2 ppm [Crill, 1991]. Пороговая концентрация CH_4 для метанотрофов (C_{Π}) обычно также составляла от

0.2 ppm до 2.7 ppm¹³ [Bender and Conrad, 1992]. В экспериментах S.C. Whalen, W.S. Reeburgh [1990] концентрация метана в камере не падала ниже 0.14 ppm. Однако другие исследователи изредка все же наблюдали $C_{\Pi} < 0.1$ ppm [King, 1992]. Поскольку большинство компонентов газовой фазы почвы в естественных термодинамических условиях ведет себя как идеальный газ, в качестве основного уравнения, связывающего переменные состояния, допустимо использовать уравнение Клайперона-Менделеева. Пусть C – концентрация компонента в газовой фазе; M – молярная масса газа; P – давление; $R \approx 8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная¹⁴; $X_{\%}$ – объемное содержание, выраженное в %, тогда $C = P \cdot X_{\%} \cdot M / (100 \cdot R \cdot T)$. Поскольку 1% = 10 000 ppm [Смагин, 2005], то $C = P \cdot X \cdot M \cdot 10^{-6} / (R \cdot T)$, где X – объемное содержание, выраженное в ppm. Считая, что метанотрофы не могут активно функционировать при отрицательных температурах, можно, следовательно, принять

$$C_{\Pi} = (1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}) \cdot (0.1 \text{ ppm}) \cdot (16 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}) \cdot 10^{-6} / [(8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot (273 \text{ К})] = 7.14 \cdot 10^{-8} \text{ кг/м}^3$$

Или, если перейти к более привычным в почвенно-газовых исследованиях единицам, то $C_{\Pi} = 0.0714$ мг/м³. Аналогично для атмосферной концентрации метана (1.8 ppm [Crill, 1991]) получаем $C_A = 1.29$ мг/м³.

Теперь, имея все необходимые численные значения, мы можем, наконец, оценить максимальную интенсивность поглощения CH_4 естественными почвами. Причем поскольку действительно оказалось, что $K_M = 14.3 \gg (C - C_{\Pi}) = 1.2186$, можно использовать формулу (7):

$$|F(0)| = 1.2186 \cdot (57.3 \cdot 2.55 \cdot 10^{-2} / 14.3)^{1/2} \approx 0.39 \text{ мг/(м}^2 \cdot \text{час)}$$

(прямое решение задачи (5)-(6) численными методами дает значение лишь на 2.7% меньшее). Итак, для некой «идеальной» почвы (равномерно прогретой по всему профилю, прекрасно аэрируемой, но, в то же время, содержащей достаточное количество влаги, чтобы создать оптимальные условия жизнедеятельности для метанотрофов, которых, кстати, в ней чрезвычайно много, а их константа полунасыщения по метану – весьма низкая и т.д.) мы получили интенсивность поглощения CH_4 около 0.39 мг/(м²·час). Поскольку в реальных почвах весьма маловероятно (или, скорее, вообще невероятно) сочетание оптимальных значений всех факторов, влияющих на потребление метана, то полученное значение можно считать предельно возможным. И в свете этого становится понятным эмпирическое обобщение, сделанное в [Crill, 1991]: «от поймы Амазонки до Арктики наибольшие скорости поглощения метана редко превышают 0.25 мг/(м²·час)».

Оценка «удельного сродства» на основе микробиокинетики

Для полноты рассмотрения вопроса, попытаемся подойти еще и с другой стороны. Поскольку почвенное окисление метана – процесс микробиологический, то кажется привлекательным прямое определение в точных лабораторных опытах, во-первых, максимальной интенсивности потребления CH_4 одной клеткой (v_{\max} , мг·час⁻¹·КЛ⁻¹), во-вторых, константы полунасыщения и, в-третьих, определение непосредственно в почве числа клеток метаноокисляющих бактерий (N , КЛ/м³). Тогда вместо (7) будем иметь:

$$|F(0)| = (C_A - C_{\Pi}) \cdot (v_{\max} \cdot N \cdot D / K_M)^{1/2} = (C_A - C_{\Pi}) \cdot (a_s^0 \cdot N \cdot D)^{1/2}. \quad (8)$$

где $a_s^0 (= v_{\max} / K_M)$ – «удельное сродство» («specific affinity» по Tveit et al. [2019]). Однако реализовать этот подход не так-то просто. Например, в [Bender and Conrad, 1992, Tab. 2] приводится количество клеток (на гСуП), полученное методом титров.

Но количественно связать $V_{\max} = v_{\max} \cdot N$ с численностью метанотрофных бактерий в почве проблематично, поскольку метод титров, вероятно, недооценивает реальное количество клеток микроорганизмов, т.к. некоторые из них могут оказаться не способны к росту при используемых культуральных условиях. С другой стороны, нельзя исключить и того, что в методе титров будут (в качестве активных потребителей CH_4) учтены клетки, которые в природных условиях представляли собой покоящиеся формы. Правда, такой эффект «переучета» не должен иметь места при работе с

¹³ Однако даже ПоНиК, *преинкубированные при 20% CH_4* , демонстрировали «2-фазную» кинетику окисления метана с существенно различными C_{Π} : 0.3÷4.1 ppm и 11÷45 ppm [Bender and Conrad, 1992]. Но для нашей оценки мы будем учитывать лишь характеристики почв при естественных условиях, в частности, при атмосферной концентрации CH_4 .

¹⁴ В [Смагин, 2005] указана неправильная размерность R : Дж/моль·К = Дж·К/моль.

преинкубированными образцами почвы¹⁵, поскольку покоящиеся формы в процессе преинкубации перейдут в активные¹⁶ [Bender and Conrad, 1992]. Некоторые современные молекулярно-биологические методы также не могут восприниматься как истина в последней инстанции.

В частности, в широко применяемом [King, 1992; Degelmann et al., 2010; Bárcena et al., 2010; Sabrekov et al., 2020] методе полимеразной цепной реакции (ПЦР), число копий генов *pmoA* хотя и рассматривается в качестве показателя, характеризующего численность метанотрофов, но на практике не демонстрирует однозначной связи с интенсивностью потребления почвой CH_4 [Bárcena et al., 2010; Sabrekov et al., 2020]. Очевидно, что некоторая доля генов может находиться вне разрушившейся клетки или принадлежать неактивным клеткам (впрочем, дальнейшее развитие этого метода и создание на его основе метода «reverse transcription quantitative ПЦР», по-видимому, уже позволяет достаточно надежно оценивать количество активных метанотрофов в почве [Freitag et al., 2010]).

При изучении чистых культур были получены значения v_{\max} в диапазоне от $8.75 \cdot 10^{-2}$ до $6.87 \cdot 10^2$ нмоль/(мин·мгКЛ) [Bender and Conrad, 1992; Романовская и др., 1985]¹⁷. Если принять сухой вес бактериальной клетки равным¹⁸ 10^{-13} г то это эквивалентно $5.25 \cdot 10^{-19} \div 4.12 \cdot 10^{-15}$ моль/(час·КЛ). Константы полунасыщения по метану для различных культур составляют $5.42 \cdot 10^{-8} \div 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (см. табл. 2 и 3). Однако к началу 90-х гг. в чистую культуру еще не были выделены **метаноокисляющие бактерии, которые были бы способны расти на метане при его атмосферной концентрации**. Иначе говоря, большая часть данных по кинетическим параметрам, определенным в чистых культурах, принадлежат «не тем» метанотрофам.

Более того, Tveit et al. [2019] обратили внимание на тот очевидный факт, что для оценки интенсивности потребления метана данным видом бактерий не столько важны значения v_{\max} и K_M сами по себе, сколько удельное сродство. Следовательно, для расчета максимально возможного потребления CH_4 нельзя взять максимальное значение v_{\max} от одного вида микроорганизмов и минимальное K_M – от другого. А следует для каждого вида вычислить a_s^0 и выбрать максимальное значение.

Ранее считалось¹⁹, что количество метанотрофов в почвах лесов варьирует от $4 \cdot 10^8$ до $2.1 \cdot 10^{10}$ КЛ/кгСуП. Но недавно A.F. Sabrekov et al. [2020] обнаружили в почве под березовым лесом

¹⁵ При этом на основании работы с преинкубированными образцами было вычислено, что удельная скорость окисления CH_4 в различных почвах якобы составляет до $2.12 \cdot 10^{-11}$ моль/(час·КЛ) [Bender and Conrad, 1992]. По-видимому, доверять этому числу нельзя, поскольку, если эффект «переучета» в преинкубированных образцах, возможно, снимается, то «эффект недоучета», все-таки, остается.

¹⁶ Абсурдность сверхбольших удельных скоростей потребления метана очевидна и из самых общих биокинетических соображений. R. Segers [1998], основываясь на результатах 7 публикаций, приводит достаточно широкий диапазон экономических коэффициентов (по углероду) роста различных метанотрофов: $0.19 \div 0.8$. Даже беря минимальное значение (и учитывая, во-первых, что масса углерода составляет 47.8% АСБ [Вавилин и Васильев, 1979, с. 5] и, во-вторых, что отношение молекулярных масс углерода и метана составляет $\frac{3}{4}$), мы получим, например, для клетки, масса которой 10^{-13} гАСБ, якобы способной за час «съесть» $2.12 \cdot 10^{-11}$ моль метана (т.е. $\approx 34 \cdot 10^{-11}$ г CH_4), что спустя этот час вес ее потомков должен составить $0.19 \cdot (34 \cdot 10^{-11} \text{ гCH}_4) \cdot (3 \text{ гC/4 гCH}_4) \cdot (1/0.478 \text{ гАСБ/гC}) \approx 10^{-10}$ гАСБ. А это в 1000 раз (!!!) превысит исходную биомассу. Но R. Segers [1998] на основе литературных данных дает для метаниспользующих бактерий значения максимальной удельной скорости роста не более 0.34 1/час (т.е. за час исходная биомасса может возрасти лишь в 1.34 раза).

¹⁷ Carlsen et al. 1991 // Appl. Microbiol. Biotechnol. 35, 124-127. – Цит. по [Bender and Conrad, 1992].

Bewersdorff & Dostalek, 1971 // Biotechnol. Bioeng. 13: 49-62. Harwood & Pirt, 1972 // J. Appl. Bacteriol. 35:597-607. Sheehan & Johnson, 1971 // Appl. Microbiol. 21:511-515. – Все цит. по [Bédard and Knowles, 1989].

Joergensen, 1985, in: *Microbial Gas Metabolism* (R.K. Poole and C.S. Dow, eds.), Academic Press, New York, pp. 287-294. Tsien et al. 1989 // Appl. Environ. Microbiol. 55:3155-3161. – Все цит. по [King, 1992].

¹⁸ В [King, 1992, p. 437] принимается значение $5 \cdot 10^{-14}$ гАСБ/КЛ, а в [Bender and Conrad, 1992, p. 268] – $5 \cdot 10^{-13}$ гАСБ. В связи с таким разбросом мы проанализировали размеры 22 видов метанотрофов из [Хмеленина и др., 2006, табл. 34-36]. В клетках бактерий сухая биомасса составляет 15÷30% от общей клеточной массы [von Schlegel, 1972, с. 30]. Мы рассматривали бактерию как веретенообразную круговую бочку (в математическом смысле; тогда объем легко вычислить по формуле $V \approx 0.3492 \cdot h \cdot d^2$ [Бронштейн и Семендяев, 1986, с. 189], где h – длина клетки, d – ее диаметр), а для плотности бактерии приняли значение 1000 кг/м^3 . В результате медианное значение массы клетки составило 10^{-13} гАСБ. Интересно, что полученное таким образом среднее значение, совпало с позднее обнаруженным нами в [Tveit et al., 2021] значением $(0.88 \pm 0.31) \cdot 10^{-13}$ гАСБ/КЛ для выделенного в чистую культуру метанотрофа *Methylocapsa gorgona*, способного расти при атмосферной концентрации CH_4 .

¹⁹ Knief et al. 2006 // Environ. Microbiol. 8:321–333. – Цит. по [Degelmann et al., 2010].

(близ г. Ханты-Мансийск) содержание копий генов *pmoA*, которое они справедливо охарактеризовали как «рекордное» – около $9 \cdot 10^8$ генов/гСуП. Предполагается²⁰, что клетка метанотрофа содержит 2 копии *pmoA*. Но недостаток использованного метода оценки обилия метанотрофных бактерий состоит в том, что с его помощью, помимо метаболически активных микробов, также учитываются гены *pmoA* покоящихся и мертвых клеток. Доля метаболически активных метанотрофов не известна, но поскольку даже в накопительной культуре (по данным I.K. Kravchenko et al. [2010]) она составляла $1.86/3.3 \approx 0.56$, то можно дать следующую оценку максимального содержания активных клеток: $0.56 \cdot (9 \cdot 10^8 \text{ генов/гСуП}) / (2 \text{ генов/кЛ}) \approx 2.5 \cdot 10^8 \text{ кЛ/гСуП}$. Плотность почвы на этом участке была определена в [Sabrekov et al., 2021] и составила 0.84 гСуП/см^3 , следовательно, концентрации клеток (в пересчете на кубометр): $(2.5 \cdot 10^8 \text{ кЛ/гСуП}) \cdot (0.84 \text{ гСуП/см}^3) \cdot (10^6 \text{ см}^3/\text{м}^3) \approx 2.1 \cdot 10^{14} \text{ кЛ/м}^3$. Тогда, с учетом табл. 3²¹, получаем по формуле (8) максимальную оценку:

$$|F(0)| = (1.2186 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}) \cdot [(1.76 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3 \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{кЛ}^{-1}) \cdot (2.1 \cdot 10^{14} \text{ кЛ} \cdot \text{м}^{-3}) \cdot (2.55 \cdot 10^{-2})]^{1/2} \approx 0.37 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{час}).$$

Таблица 3. Кинетические параметры⁶⁾ культур некоторых метанооксиляющих микроорганизмов.

Микроорганизм	$v_{\max} (\text{мг} \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{кЛ}^{-1})$	$K_M (\text{мг/м}^3)^{\text{a})}$	$a_s^0 (\text{м}^3 \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{кЛ}^{-1})^{\text{a})}$	Авторы
<i>Methylocapsa gorgona</i> MG08 ⁷⁾	$(1.12 \div 4.48) \cdot 10^{-14}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$(0.48 \div 1.92) \cdot 10^{-17}$	[Tveit et al., 2019; 2021]
Культура, выделенная из полигона захоронения отходов	$2.54 \cdot 10^{-13}$	$4.43 \cdot 10^{-3}$	$5.74 \cdot 10^{-17}$	Whalen & Reeburgh (1990) ⁱⁱ⁾
<i>Methylocapsa gorgona</i> MG08 ^{a)}	$1.6 \cdot 10^{-13}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$6.84 \cdot 10^{-17}$	[Tveit et al., 2021]
<i>M. acidiphila</i> B2	?	?	$4 \cdot 10^{-16}$	[Tveit et al., 2019]
<i>Methylocystis</i> sp. LR1 ^{e)}	?	$\sim 50 / \sim 500$	$6.7 \cdot 10^{-16}$	Dunfield & Conrad (2000) ^{ж)}
<i>Methylocystis</i> sp. SC2	?	?	$1.1 \cdot 10^{-15}$	[Tveit et al., 2019]
<i>Methylosinus trichosporium</i>	$2.50 \cdot 10^{-12}$	953	$2.62 \cdot 10^{-15}$	Joergensen (1985)
<i>Methylocapsa gorgona</i> MG08	$1.53 \cdot 10^{-11}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$6.54 \cdot 10^{-15}$	[Tveit et al., 2019]
Смешанная культура ⁶⁾	$2.07 \cdot 10^{-11}$	$2.96 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-15}$	[Казаков и др., 2008]
Накопительная культура FS ^{b)}	$(1.6, 2.6, 4.8) \cdot 10^{-13}$	25.8 ± 10.2	$(0.6, 1.1, 2.3) \cdot 10^{-14}$	[Kravchenko et al., 2010]
Штамм OU-4-1 ³⁾	$6.73 \cdot 10^{-12}$	381	$1.76 \cdot 10^{-14}$	[Joergensen and Degn, 1983]

Примечания:

^{a)} Обычно в литературе величины K_M приводятся в моль/л жидкой среды, но здесь мы осуществили пересчет на **соответствующую равновесную концентрацию метана в воздухе**. Следовательно, численные значения a_s^0 в данной табл. будут также отличаться от опубликованных авторами (будут существенно меньше них).

⁶⁾ После «±» приведено стандартное отклонение, знак «÷» использован для указания интервала значений, а через запятую даны, соответственно, значения 1-го, 2-го и 3-го квартилей (2-ой квартиль, т.е. медиана, выделен полужирным шрифтом). Расчет a_s^0 выполнен нами.

^{b)} В [Kravchenko et al., 2010] для всех численных значений (общее количество клеток, количество активных клеток, количество метанотрофов, константа полунасыщения), по которым можно рассчитать v_{\max} и a_s^0 , даны средние значения и стандартные отклонения. Результаты же, приведенные в данной таблице, мы получали методом статистического моделирования, генерируя цензурированные нормальные распределения по данным Kravchenko et al. [2010] для каждого из вышеперечисленных параметров (цензурирование определялось биологическим смыслом: количество клеток не может быть отрицательным, общее количество клеток не может быть меньше количества активных клеток, $K_M > 0$).

⁷⁾ При росте в условиях атмосферной концентрации CH_4 (1.84 ppm). В [Tveit et al., 2021, p. 8] указано, что для *M. gorgona* MG08 $v_{\max} = (0.7 \div 2.8) \cdot 10^{-18} \text{ моль} \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{кЛ}^{-1}$ (при 20 °C). При этом дается значение $a_s^0 = 1.95 \cdot 10^{-10} \text{ л} \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{кЛ}^{-1}$. Однако в [Tveit et al., 2019; Tveit et al., 2021, p. 9] приводится значение $K_M = 4.905 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ для того же микроорганизма. Но тогда должно быть: $a_s^0 = (0.7 \div 2.8) \cdot 10^{-18} / (4.905 \cdot 10^{-6}) \approx (0.14 \div 0.57) \cdot 10^{-12} \text{ л} \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{кЛ}^{-1}$, а вовсе не $1.95 \cdot 10^{-10}$. Поскольку при концентрации метана 5 ppm удельная скорость потребления CH_4 не превышает указанных значений (см. [Tveit et al., 2021, p. 10]), их можно рассматривать действительно в качестве v_{\max} .

^{d)} При росте в условиях высокой концентрации CH_4 (от 823 до 60 000 ppm).

^{e)} K_M приведена в следующем виде: при концентрации CH_4 , соответственно, $<275 \text{ ppm} / >275 \text{ ppm}$.

^{f)} В [Казаков и др., 2008] потребление CH_4 дано в расчете на 1 гАСБ. Мы, как и выше, принимали массу клетки 10^{-13} гАСБ .

^{ж)} Dunfield P.F., Conrad R. 2000 // Appl Environ Microbiol 66:4136–4138. – Цит. по [Tveit et al., 2019].

^{з)} Расчет v_{\max} выполнен нами по [Joergensen and Degn, 1983, Fig. 4]. Массу клетки принимали равной 10^{-13} гАСБ .

ⁱⁱ⁾ Данные цитируются в [King, 1992, Tab. II]. Пересчет выполнен нами (массу клетки принимали равной 10^{-13} гАСБ).

ⁱⁱⁱ⁾ Данные цитируются в [King, 1992, Tab. II]. Пересчет выполнен нами (массу клетки принимали равной $5 \cdot 10^{-14} \text{ гАСБ}$, как это указано автором).

²⁰ Stolyar et al. 1999 // Microbiology 145: 1235–1244. – Цит. по [Degelmann et al., 2010].

²¹ На первый взгляд может показаться, что в табл. 3 есть величины сродства, большие, чем используемое нами в дальнейшем расчете значение $1.76 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3 \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{кЛ}^{-1}$. Но, как указано в примечании (в) к табл., эти сверхбольшие значения получены лишь статистическим моделированием – не факт, что они когда-либо наблюдались в реальных экспериментах.

Поразительно! Исходя совершенно из других предпосылок – биокинетических (отталкиваясь от свойств отдельной клетки), мы получили практически такую же величину, что и в прошлый раз, когда брали напрямую данные о поглощении метана образцом почвы. Конечно, такое удивительное совпадение результатов в еще столь плохо исследованной области – скорее чистая случайность. Но, если говорить лишь о порядке величины, то несколько десятых мг за час, поглощаемые одним квадратным метром – для автоморфной почвы это, по-видимому, действительно можно считать максимальной интенсивностью потребления метана.

АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Понятно, что принимая конкретные значения для тех или иных параметров (от которых, в конечном счете, зависит максимально возможное поглощение CH_4 почвами) мы, порой, могли воспользоваться неудачными оценками. Поэтому важно определить погрешность ошибки результата в зависимости от погрешности исходных данных. Это позволяет сделать анализ чувствительности. Поскольку, как было указано выше, формула (7) дает достаточно хорошее приближение к решению задачи (5)-(6), мы проведем рассмотрение именно для этой формулы (причем ограничимся простейшим – линейным – анализом чувствительности).

Показателем чувствительности переменной отклика (F) к параметру (k_j) служит величина $S_j = |dF/dk_j| \cdot |k_j|/|F|$, называемая «чувствительностью к параметру» [Глаголев, 2012]. Поскольку отношения dF/F и dk_j/k_j могут рассматриваться в качестве соответствующих относительных погрешностей (δF и δk_j), то при известной чувствительности мы, фактически, знаем какую погрешность переменной отклика будет вызывать погрешность того или иного параметра: $S_j \cdot \delta k_j = \delta F$. Итак, конкретно для (7) имеем:

$$S_{C_{\Pi}} = |dF(0)/dC_{\Pi}| \cdot C_{\Pi}/|F(0)| = C_{\Pi}/(C_A - C_{\Pi}) = 0.0714/1.2186 \approx 0.06 \Rightarrow \delta F = 0.06 \cdot \delta C_{\Pi};$$

$$S_{V_{\max}} = |dF(0)/dV_{\max}| \cdot V_{\max}/|F(0)| = S_D = |dF(0)/dD| \cdot D/|F(0)| = S_{K_M} = |dF(0)/dK_M| \cdot K_M/|F(0)| = 0.5 \Rightarrow \\ \Rightarrow \delta F = 0.5 \cdot \delta V_{\max}; \quad \delta F = 0.5 \cdot \delta D; \quad \delta F = 0.5 \cdot \delta D;$$

$$S_{C_A} = |dF(0)/dC_A| \cdot C_A/|F(0)| = C_A/(C_A - C_{\Pi}) = 1.29/1.2186 \approx 1.06 \Rightarrow \delta F = 1.06 \cdot \delta C_A;$$

Как видим, с точки зрения линейного анализа чувствительности, сильнее всего на результат может повлиять ошибка в задании C_A . На первый взгляд кажется, что как раз тут никакой ошибки быть не может, поскольку значение атмосферной концентрации метана хорошо известно. Но, по сути дела, речь идет не о погрешности химико-аналитических измерений, а о погрешности модели. В нашей модели мы принимали, что на границе почва/атмосфера концентрация CH_4 равна атмосферной. Но это может быть не так, если рядом находится мощный источник метана, например, болото. Тогда в определенных атмосферных условиях (при устойчивой стратификации) концентрация метана близ почвы может быть повышенной. В частности, J.B. Yavitt et al. [1990] наблюдали повышение C_A до 40 ppm над почвой в лесу, расположенном рядом с болотом.

Безусловно, в нашей простейшей модели могут быть и другие погрешности, но, к счастью, не все они будут «работать в одну сторону». Только что рассмотренное возможное повышение концентрации CH_4 у поверхности должно привести к увеличению скорости поглощения метана, поскольку $|F(0)| \sim C_A$ – см. формулу (7). Но Р.М. Crill [1991] отмечал, что скорость окисления метана в подстилке (0-4 см) – практически нулевая. А это будет, напротив, снижать (по сравнению с нашей моделью) скорость поглощения в реальности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы рассмотрели поглощение метана как биохимический процесс (подчиняющийся закону Михаэлиса-Ментен с определенными кинетическими параметрами), ограниченный диффузией в пористой среде (почве). На основании этого теоретического анализа мы пришли к выводу, что встречающиеся иногда в литературе чрезвычайно большие величины удельного потока поглощения CH_4 (около $0.4 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$ и более) нереалистичны, если речь идет о таких почвах, которые всегда находятся при концентрациях метана не больших, чем атмосферная – 1.8 ppmv (а это подавляющая

часть почв – практически все, кроме почв болот и грунтов, покрывающих полигоны захоронения отходов, подземные газохранилища или иные глубинные источники метана).

В данной статье мы не рассматривали, во-первых, вопрос о причинах, в результате которых в работах отдельных исследователей появлялись вышеуказанные сверхбольшие значения; и, во-вторых, можно ли с этим как-то бороться (а если да, то – как?). Прежде всего заметим, что эти причины следует разделить на две группы: (i) приводящие действительно к большим реальным потокам; и (ii) порождающие лишь видимость больших значений, на самом деле в природе не существующих. Относительно первой уже было сказано выше: в почвах, находящихся в условиях повышенной концентрации CH_4 , действительно может развиваться такое количество метанотрофов с такими кинетическими характеристиками, что данные почвы на самом деле будут демонстрировать сверхвысокую интенсивность поглощения метана. Обычно это не заметно на фоне идущего из глубины потока CH_4 . Но если в каких-то условиях он прекращается (в частности, если проводятся инкубационные эксперименты с образцами из верхнего слоя почвы), то тогда действительно можно наблюдать поглощение метана весьма высокой интенсивности.

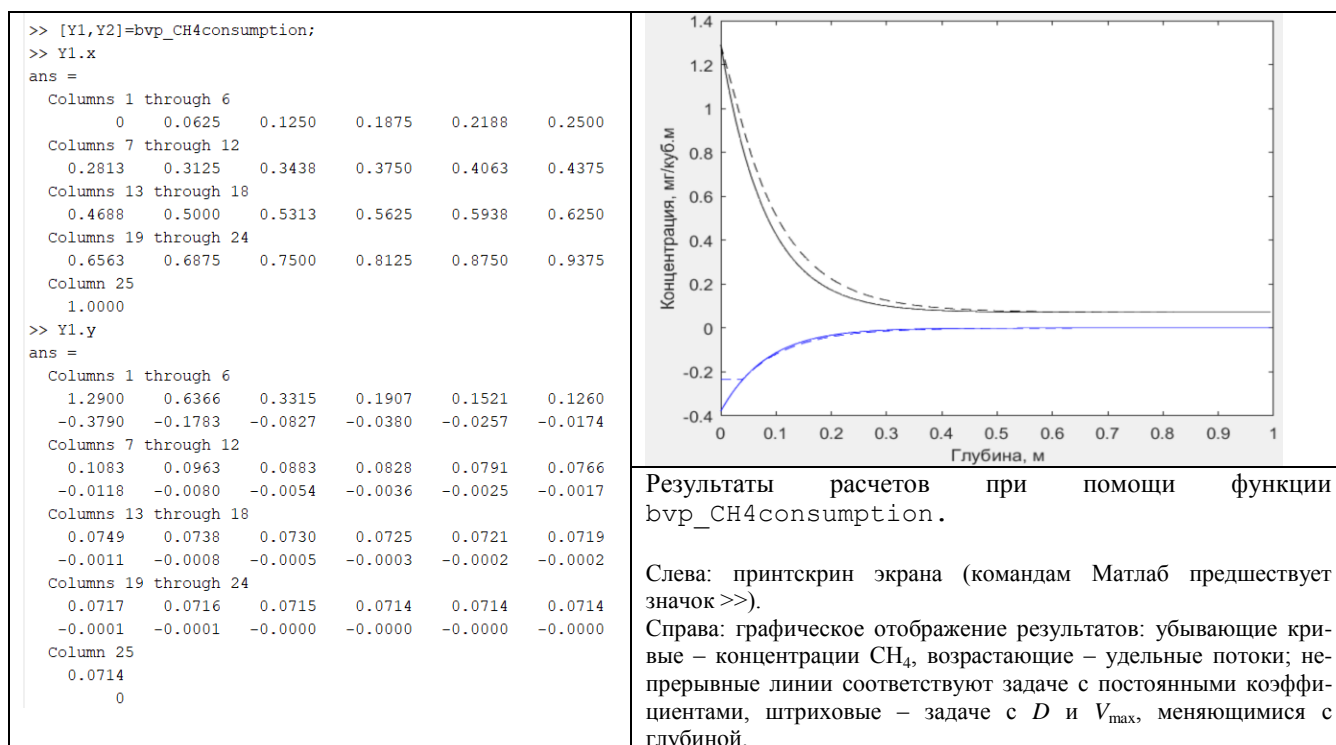
Относительно второй группы причин еще 40 лет назад отмечалось, что главным фактором является неадекватная методология измерений УП *in situ* [Harriss et al., 1982]. Например, сравнение результатов, полученных двумя методами: почвенно-градиентным и камерным, показало, что последний приводил к нереалистичным значениям удельных потоков, которые авторы²² объяснили тем, что установка камеры вносит недопустимые изменения в сформировавшийся стационарный профиль концентрации газа в почве. Другие методические ограничения, накладываемые камерным методом, а также конкретные ошибки, допускаемые при измерениях и расчетах, описаны ранее в [Глаголев и др., 2010, с. 31-37; Bárcena et al., 2010, p. 27]. Там же (а также в [Crill, 1991, p. 327]) можно найти и указания на то, как их избежать. В частности, все шире начинает применяться физически более правильная оценка потребления не по линейной, а по экспоненциальной модели динамики концентрации в камере или инкубационном сосуде (см., например, [Глаголев и др., 2010; Bárcena et al., 2010; Sabrekov et al., 2016; Tveit et al., 2021]). С другой стороны, получают распространение современные сверхточные газоанализаторы (LGR GGA-30p, Li-Cor 7810 и др.) способные достоверно уловить поглощение метана в камере за минимальный промежуток времени (3-7 минут), когда убывание газа еще практически линейно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121040800146-3 «Физические основы экологических функций почв: технологии мониторинга, прогноза и управления») и гранта Правительства Тюменской области в соответствии с программой Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра мирового уровня в рамках национального проекта «Наука».

²² Dörr H., Münnich K.O. 1990 // Tellus B. V. 42. P. 20-28. – Цит. по [Born et al., 1990].

ПРИЛОЖЕНИЕ 1: MATLAB-функция для расчета диффузии и потребления метана в почве



```

function [Y1, Y2]=bvp_CH4consumption
%*****
%      ДИФфуЗИЯ И ПОТРЕБЛЕНИЕ МЕТАНА В ПОЧВЕ В СООТВЕТСТВИИ С УРАВНЕНИЕМ      *
%      
$$d(D \cdot dC/dz)/dz = V_m \cdot (C - C_t) / (K_m + C - C_t)$$
      *
%      И КРАЕВЫМИ УСЛОВИЯМИ  $C(0) = C_a$ ,  $D \cdot dC/dz = 0$  при  $z = b$       *
%      ( $D$  и  $V_m$  МОГУТ ИЗМЕНЯТЬСЯ С ГЛУБИНОЙ)      *
%*****
% Выходные ПАРАМЕТРЫ: Y1 и Y2 – структуры, содержащие информацию о реше- *
% ниях задач, соответственно, с постоянными и с переменными коэффициента- *
% ми. Абсциссы и ординаты решения каждой задачи, находятся, соответствен- *
% но, в полях .x и .y (например, Y1.x, Y1.y). При этом .x – вектор-строка, *
% а .y – массив, в 1-ой строке которого находятся значения  $C$ , а во 2-ой – *
%  $D \cdot dC/dz$ .      *
%*****
% ПРОГРАММИСТ: Глаголев М.В. m_glagolev@mail.ru 28.07.2022 МГУ (Москва), *
% ЮГУ (Ханты-Мансийск), ИЛАН РАН (Успенское Московской обл.)      *
%*****

b=1; %[м] Толщина почвенного профиля
n=8; % Исходное количество точек конечно-разностной сетки

x=b/n*[0:n]; % Абсциссы точек конечно-разностной сетки
Yinit=bvpinit(x,@fun); % Начальное приближение к решению
Y1=bvp4c(@code,@bc,Yinit); % Решение с постоянными коэффициентами
Y2=bvp4c(@code1,@bc,Yinit); % Решение задачи с переменными коэффициентами

x1=b/200*[0:199]; % Мелкая сетка для вывода графика
y1=deval(Y1,x1); y2=deval(Y2,x1);

% Построение графика:
% черным цветом отображается C, синим –  $D \cdot dC/dz$ ;
% непрерывные линии соответствуют задаче с постоянными коэффициентами,
% штриховые – задаче с  $D$  и  $V_m$ , изменяющимися с глубиной

```



```

plot(x1,y1(1,:), 'k', x1,y1(2,:), 'b', x1,y2(1,:), 'k--', x1,y2(2,:), 'b--');
xlabel('Глубина, м'), ylabel('Концентрация, мг/куб.м')

% НАЧАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ К РЕШЕНИЮ
function Y=fun(x)
Y = [1.22 - 1.077*x; 1.6*x-1.6];

% УРАВНЕНИЕ С ПОСТОЯННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ
function dydx=ode(x,y)
C = y(1); %[мг/куб.м] Концентрация метана в ПОЧВЕННОМ ВОЗДУХЕ
Ct = 0.0714; %[мг/куб.м] Пороговая (минимальная для потребления) [CH4]
D = 0.0255; %[кв.м/час] Коэффициент диффузии метана в почве
Km = 14.3; %[мг/куб.м] Константа Михаэлиса (полунасыщения) по метану
Vm = 57.3; %[мг/куб.м/час] Максимальная скорость потребления метана ПОЧВОЙ
dydx=[y(2)/D; Vm*(C-Ct)/(Km+C-Ct)];

% ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ
function f=bc(ya,yb)
f=[ya(1)-1.29; yb(2)];

% УРАВНЕНИЕ С ПЕРЕМЕННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ
function dydx=odel(x,y)
C = y(1); %[мг/куб.м] Концентрация метана в ПОЧВЕННОМ ВОЗДУХЕ
T = 13.3*exp(-x)+4.3+273; %[K] Температура (в зависимости от глубины x)
Ct = 0.0714; %[мг/куб.м] Пороговая (минимальная для потребления) [CH4]
D = 0.068*0.33*(T/273).^1.82; %[кв.м/час] Коэффициент диффузии CH4 в почве
Km = 14.3; %[мг/куб.м] Константа Михаэлиса (полунасыщения) по метану
if x<0.04 Vm=0; else Vm = 57.3*exp(6013.7*(1/293-1./T)); end %[мг/куб.м/час]
dydx=[y(2)/D; Vm*(C-Ct)/(Km+C-Ct)];

```

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. 1986. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. М.: Наука. 544 с. [Bronstein I.N., Semendyaev K.A. 1986. Spravochnik po matematike dlya inzhenerov i uchashchikhsya vtuzov. M.: Nauka. 544 p. (In Russian)]
- Вавилин В.А., Васильев В.Б. 1979. Математическое моделирование процессов биологической очистки сточных вод активным илом. М.: Наука. 119 с. [Vavilin V.A., Vasil'ev V.B. 1979. Matematicheskoe modelirovanie protsessov biologicheskoi ochistki stochnykh vod aktivnym ilom. M.: Nauka. 119 p. (In Russian)]
- Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. 1973. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М.: Высшая школа. 399 с. [Vadyunina A.F., Korchagina Z.A. 1973. Metody issledovaniya fizicheskikh svoistv pochv i gruntov. M.: Vysshaya shkola. 399 p. (In Russian)]
- Варфоломеев С.Д., Калужный С.В. 1990. Биотехнология: Кинетические основы микробиологических процессов. М.: Высш. шк. 296 с. [Varfolomeev S.D., Kalyuzhnyi S.V. 1990. Biotekhnologiya: Kineticheskie osnovy mikrobiologicheskikh protsessov. M.: Vyssh. shk. 296 p. (In Russian)]
- Воронин А.Д. 1986. Основы физики почв. М.: Изд-во МГУ. 244 с. [Voronin A.D. 1986. Osnovy fiziki pochv. M.: Publishing house MSU. 244 p. (In Russian)]
- Глаголев М.В. 2006. Математическое моделирование метанокисления в почве // Труды института микробиологии им. С.Н. Виноградского. М.: Наука. С. 315-341. [Glagolev M.V. 2006. Mathematical modelling of the methane-oxidation in soil // Transactions of Vinogradsky Institute of Microbiology RAS. Moscow: Nauka. P. 315-341. (In Russian)]
- Глаголев М.В. 2008. Эмиссия метана: идеология и методология «стандартной модели» для Западной Сибири // Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата. № S1. С. 176-190. [Glagolev M.V. 2008. The emission of methane: ideology and methodology of «standard model» for Western Siberia // Environmental Dynamics and Global Climate Change. V. S1. P. 176-190. (In Russian with English Abstract)]
- Глаголев М.В. 2010. Эмиссия CH₄ болотными почвами Западной Сибири: от почвенного профиля до региона: диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ). Москва. [Glagolev M.V. 2010. Emissiya CH₄ bolotnymi pochvami Zapadnoi Sibiri: ot pochvennogo profilya do regiona: dissertation for the degree of candidate of biological sciences / Moscow State University M.V. Lomonosov (MSU). Moskva. (In Russian)]
- Глаголев М.В. 2012. Анализ чувствительности модели // Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата. Т. 3. № 3. С. 31-53. [Glagolev M.V. 2012. Sensitivity analysis of the model // Environmental Dynamics and Global Climate Change. V. 3. No. 3. P. 31-53. (In Russian)]
- Глаголев М.В., Сабреков А.Ф., Казанцев В.С. 2010. Физикохимия и биология торфа. Методы измерения газообмена на границе почва-атмосфера. – Томск: Изд-во ТГПУ. – 104 с.
- Казakov Д.А., Вольхин В.В., Нечаев А.И., Торхов Д.В. 2008. Моделирование биodeградации метана // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. Т. 150. Кн. 3. С. 91-97. [Kazakov D.A., Volhin V.V., Nechaev A.I., Torhov D.V. 2008.

- Simulation of Methane Biodegradation // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. V. 150. Кн. 3. P. 91-97. [Kazakov D.A., Vol'khin V.V., Nechaev A.I., Torkhov D.V. 2008. Modelirovanie biodegradatsii metana // Uchen. zap. Kazan. un-ta. Ser. Estestv. nauki. T. 150. Kn. 3. S. 91-97. [Kazakov D.A., Volhin V.V., Nechaev A.I., Torkhov D.V. 2008. Simulation of Methane Biodegradation // Scientific notes of Kazan University. Series Natural Sciences. V. 150. B. 3. P. 91-97. (In Russian)]
- Карпачевский Л.О., Зубкова Т.А. 2007. Почвенное органическое вещество и его влияние на физические свойства почвы // Теории и методы физики почв / Под ред. Е.В. Шеина и Л.О. Карпачевского. М.: «Гриф и К». С. 111-116. [Karpachevskii L.O., Zubkova T.A. 2007. Pochvennoe organicheskoe veshchestvo i ego vliyanie na fizicheskie svoistva pochvy // Teorii i metody fiziki pochv / ed. E.V. Sheina i L.O. Karpachevskogo. M.: «Grif i K». P. 111-116. (In Russian)]
- Мышкис А.Д. 1964. Лекции по высшей математике. М.: Наука. 608 с. [Myshkis A.D. 1964. Lektsii po vysshei matematike. M.: Nauka. 608 p. (In Russian)]
- Паников Н.С. 1998. Эмиссия парниковых газов из заболоченных почв в атмосферу и проблемы устойчивости // Экология и почвы. Избранные лекции I-VII Всероссийских школ. Том 1. Пушино: ОНТИ ПНЦ РАН. С. 171-184. [Panikov N.S. 1998. Greenhouse effect of gas emission from swampy soils // Ecology and Soils. Selected Lectures I-VII schools (1991-1997). V. I. Pushchino: Institute of Basic Biology Problems. P. 171-184. (In Russian)]
- Растворова О.Г. 1983. Физика почв (Практическое руководство). Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 196 с. [Rastvorova O.G. 1983. Fizika pochv (Prakticheskoe rukovodstvo). L.: Publishing house Leningrad University 196 p. (In Russian)]
- Романовская В.А., Соколов И.Г., Малащенко Ю.Р. 1985. Сопряжение органотрофного и литотрофного метаболизма у метаниспользующих бактерий // Микробиология. Т. 54. Вып. 1. С. 11-16. [Romanovskaya V.A., Sokolov I.G., Malashenko Yu.R. 1985. Coupling of organotrophous and lithotrophous metabolism in bacteria assimilating methane // Mikrobiologiya. V. 54. No. 1. P. 11-16. (In Russian with English Abstract)]
- Смагин А.В. 2005. Газовая фаза почв. М.: Изд-во МГУ. 301 с. [Smagin A.V. 2005. The gaseous phase of soils. Moscow: Moscow St. Univ. Soil Sci. Dept. 301 p. (In Russian)]
- Хмеленина В.Н., Ешинимаяев Б.Ц., Решетников А.С., Сузина Н.Е., Троценко Ю.А. 2006. Аэробные метанотрофы экстремальных экосистем // Труды Института микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. Вып. XIII: К 100-летию открытия метанотрофии / Под ред. В.Ф. Гальченко. М.: Наука. С. 147-171. [Kmelena V.N., Esinimayev B.T., Suzina N.E., Reshetnikov A.S., Trotsenko Yu.A. 2006. Aerobic methanotrophs of extreme environments // Proceedings of Winogradsky Institute of Microbiology. Volume XIII: To 100th Anniversary of Methanotrophy / Ed. by V.F. Galchenko. – Moscow: Nauka. – P. 147-171. (In Russian with English Abstract)]
- Хромов С.И., Петросянц М.А. 1994. Метеорология и климатология. М.: Изд-во МГУ. 520 с.
- Ambus P., Robertson G.P. 2006. The effect of increased N deposition on nitrous oxide, methane and carbon dioxide fluxes from unmanaged forest and grassland communities in Michigan // Biogeochemistry. V. 79. P. 315-337.
- Arah J.R.M., Stephen K.D. 1998. A model of the processes leading to methane emission from peatland // Atmospheric Environment. V. 32. P. 3257-3264.
- Aronson E.L., Vann D.R., Helliker B.R. 2012. Methane flux response to nitrogen amendment in an upland pine forest soil and riparian zone // J. Geophys. Res. V. 117. Article G03012.
- Baani M., Liesack W. 2008. Two isozymes of particulate methane monooxygenase with different methane oxidation kinetics are found in *Methylocystis* sp. strain SC2 // Proc Natl. Acad. Sci. USA. V. 105. № 29. P. 10203-10208.
- Bárcena T.G., Yde J.C., Finster K.W. 2010. Methane flux and high-affinity methanotrophic diversity along the chronosequence of a receding glacier in Greenland // Annals of Glaciology. V. 51. P. 23-31.
- Bédard C., Knowles R. 1989. Physiology, Biochemistry, and Specific Inhibitors of CH₄, NH₄⁺, and CO Oxidation by Methanotrophs and Nitrifiers // Microbiological Reviews. V. 53. No. 1. P. 68-84.
- Bender M., Conrad R. 1992. Kinetics of CH₄ oxidation in oxic soils exposed to ambient air or high CH₄ mixing ratios // FEMS Microbiology Ecology. V. 101. P. 261-270.
- Born M., Dörr H., Levin I. 1990. Methane consumption in aerated soils of the temperate zone // Tellus. V. 42B. P. 2-8.
- Christiansen J.R., Vesterdal L., Gundersen P. 2012. Nitrous oxide and methane exchange in two small temperate forest catchments – effects of hydrological gradients and implications for global warming potentials of forest soils // Biogeochemistry. V. 107. P. 437-454.
- Crill P.M. 1991. Seasonal patterns of methane uptake and carbon dioxide release by a temperate woodland soil // Global Biogeochemical Cycles. V. 5. P. 319-334.
- Degelmann D.M., Borken W., Drake H.L., Kolb S. 2010. Different Atmospheric Methane-Oxidizing Communities in European Beech and Norway Spruce Soils // Applied and Environmental Microbiology. V. 76. No. 10. P. 3228-3235.
- Dunfield P.F., Tchawa Yimga M., Dedysh S.N., Berger U., Liesack W., Heyer J. 2002. Isolation of a *Methylocystis* strain containing a novel *pmoA*-like gene // FEMS Microbiol. Ecol. V. 41. P. 17-26.
- Feynman R.P. 1967. The Character of Physical Law. Cambridge: M.I.T.
- Freitag T.E., Toet S., Ineson P., Prosser J.I. 2010. Links between methane flux and transcriptional activities of methanogens and methane oxidizers in a blanket peat bog // FEMS Microbiology Ecology. V. 73. P. 157-165.
- Glagolev M.V. 2021. Mathematical modeling in soil biokinetics // Environmental Dynamics and Global Climate Change. V. 12. № 2. P. 123-144.
- Glagolev M.V., Kleptsova I.E., Filippov I.V., Kazantsev V.S., Machida T., Maksyutov Sh.Sh. 2010. Methane Emissions from Subtaiga Mires of Western Siberia: The “Standard Model” Bc5 // Moscow University Soil Science Bulletin. T. 65. № 2. P. 86-93.
- Glagolev M.V., Sabrekov A.F., Kleptsova I.E., Filippov I.V., Lapshina E.D., Machida T., Maksyutov Sh.Sh. 2012. Methane Emission from Bogs in the Subtaiga of Western Siberia: The Development of Standard Model // Eurasian Soil Science. V. 45. No. 10. P. 947-957.
- Harris R.C., Sebach D.I., Day F.P., Jr. 1982. Methane flux in the Great Dismal Swamp // Nature. V. 297. P. 673-674.
- Holt J.G. (ed.). 1977. The shorter Bergey's manual of determinative bacteriology. Baltimore: The Williams and Wilkins Company.
- Joergensen L., Degn H. 1983. Mass spectrometric measurements of methane and oxygen utilization by methanotrophic bacteria // FEMS Microbiology Letters. V. 20. P. 331-335.

- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., Shearer M.J. 1989. Trends of atmospheric methane during the 1960s and 1970s // *Journal of Geophysical Research*. V. 94. No. D15. P. 18279-18288.
- King G.M. 1992. Ecological Aspects of Methane Oxidation, a Key Determinant of Global Methane Dynamics // *Advances in Microbial Ecology*. V. 12. P. 431-468.
- Kravchenko I.K., Kizilova A.K., Bykova S.A., Men'ko E.V., Gal'chenko V.F. 2010. Molecular Analysis of High-Affinity Methane-Oxidizing Enrichment Cultures Isolated from a Forest Biocenosis and Agrocenoses // *Microbiology*. V. 79. No. 1. P. 105-113.
- Mosier A., Schimel D., Valentine D., Bronson K., Parton W. 1991. Methane and nitrous oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grasslands // *Nature*. V. 350. P. 330-332.
- Nisbet E.G., Manning M.R., Dlugokencky E.J., Fisher R.E., Lowry D., Michel S.E., Lund Myhre C., Platt S.M., Allen G., Bousquet P., Brownlow R., Cain M., Francel J.L., Hermansen O., Hossaini R., Jones A.E., Levin I., Manning A.C., Myhre G., Pyle J.A., Vaughn B.H., Warwick N.J., White J.W.C. 2019. Very strong atmospheric methane growth in the 4 years 2014–2017: Implications for the Paris Agreement // *Global Biogeochemical Cycles*. V. 33. <https://doi.org/10.1029/2018GB006009>
- Nozhevnikova A., Glagolev M., Nekrasova V., Einola J., Sormunen K., Rintala J. 2003. The analysis of methods for measurement of methane oxidation in landfills // *Water Science and Technology*. V. 48. № 4. P. 45-52.
- Panikov N.S. 1995. *Microbial Growth Kinetics*. London: Chapman & Hall.
- Raivonen M., Smolander S., Backman L., Susiluoto J., Aalto T., Markkanen T., Mäkelä J., Rinne J., Peltola O., Aurela M., Lohila A., Tomasic M., Li X., Larmola T., Juutinen S., Tuittila E.-S., Heimann M., Sevanto S., Kleinen T., Brovkin V., Vesala T. 2017. HIMMEL v1.0: Helsinki Model of Methane build-up and emission for peatlands // *Geosci. Model Dev*. V. 10. P. 4665–4691.
- Sabrekov A.F., Danilova O.V., Terentieva I.E., Ivanova A.A., Belova S.E., Litti Y.V., Glagolev M.V., Dedyshev S.N. 2021. Atmospheric Methane Consumption and Methanotroph Communities in West Siberian Boreal Upland Forest Ecosystems // *Forests*. V. 12. No. 12. 1738.
- Sabrekov A.F., Glagolev M.V., Alekseychik P.K., Smolentsev B.A., Terentieva I.E., Krivenok L.A., Maksyutov S.S. 2016. A process-based model of methane consumption by upland soils // *Environmental Research Letters*. V. 11. №7. P. 075001.
- Sabrekov A.F., Kleptsova I.E., Glagolev M.V., Maksyutov Sh.Sh., Machida T. 2011. Methane emission from middle taiga oligotrophic hollows of Western Siberia // *Tomsk State Pedagogical University Bulletin*. № 5 (107). P. 135-143.
- Sabrekov A.F., Runkle B.R.K., Glagolev M.V., Terentieva I.E., Stepanenko V.M., Kotsyurbenko O.R., Maksyutov S.S., Pokrovsky O.S. 2017. Variability in methane emissions from West Siberia's shallow boreal lakes on a regional scale and its environmental controls // *Biogeosciences*. V. 14. No. 15. P. 3715-3742
- Sabrekov A.F., Semenov M.V., Terentieva I.E., Litti Yu.V., Il'yasov D.V., Glagolev M.V. 2020. The Link between Soil Methane Oxidation Rate and Abundance of Methanotrophs Estimated by Quantitative PCR // *Microbiology*. V. 89. No. 2. P. 182–191.
- Segers R. 1998. Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes // *Biogeochemistry*. V. 41. P. 23-51.
- Sugimoto A., Fujita N. 2006. Hydrogen concentration and stable isotopic composition of methane in bubble gas observed in a natural wetland // *Biogeochemistry*. V. 81. P. 33-44.
- Tveit A.T., Hestnes A.G., Robinson S.L., Schintlmeister A., Dedyshev S.N., Jehmlich N., von Bergen M., Herbold C., Wagner M., Richter A., Svenning M.M. 2019. Widespread soil bacterium that oxidizes atmospheric methane // *PNAS*. V. 116. No. 17. P. 8515-8524.
- Tveit A.T., Schmider T., Hestnes A.G., Lindgren M., Didriksen A., Svenning M.M. 2021. Simultaneous Oxidation of Atmospheric Methane, Carbon Monoxide and Hydrogen for Bacterial Growth // *Microorganisms*. V. 9. DOI: 10.3390/microorganisms9010153
- von Schlegel H.G. 1972. *Allgemeine mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- Walter B.P., Heimann M., Shannon R.D., White J.R. 1996. A process-based model to derive methane emissions from natural wetlands // *Geophysical Research Letters*. V. 23. P. 3731-3734.
- Whalen S.C., Reeburgh W.S. 1990. Consumption of atmospheric methane by tundra soils // *Nature*. V. 346. P. 160-162.
- Yavitt J.B., Downey D.M., Lang G.E., Sexstone A.J. 1990. Methane consumption in two temperate forest soils // *Biogeochemistry*. V. 9. P. 39-52.
- Yavitt J.B., Lang G.E., Downey D.M. 1988. Potential methane production and methane oxidation rates in peatland ecosystems of the Appalachian mountains, United States // *Global Biogeochemical Cycles*. V. 2. P. 253-268.
- Yavitt J.B., Simmons J.A., Fahey T.J. 1993. Methane fluxes in a northern hardwood forest ecosystem in relation to acid precipitation // *Chemosphere*. V. 26. Nos. 1-4. P. 721-730.
- Zhuang Q., Melillo J.M., Kicklighter D.W., Prinn R.G., McGuire A.D., Steudler P.A., Felzer B.S., Hu S. 2004. Methane fluxes between terrestrial ecosystems and the atmosphere at northern high latitudes during the past century: A retrospective analysis with a process-based biogeochemistry model // *Global Biogeochem. Cycles*. V. 18. GB3010.

Поступила в редакцию: 23.09.2022
Переработанный вариант: 19.12.2022