

Липиды холодных почв Забайкалья

Э. О. ЧИМИТДОРЖИЕВА

Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: erzhenach@mail.ru

Статья поступила 31.01.2024

После доработки 27.02.2024

Принята к печати 28.02.2024

АННОТАЦИЯ

Сняты ^{13}C -ЯМР-спектры и определен элементный состав липидов серых лесных почв (Greyic Phaeozems), дисперсно-карбонатных черноземов (Haplic Chernozem Hapocalcic) и каштановых почв (Kastanazems) Западного Забайкалья. Рассчитан вклад углерода, содержащегося в липидах, в общие запасы органического углерода. Впервые представлена характеристика липидной фракции органического вещества холодных почв Западного Забайкалья. Дан анализ спектров, включающий отнесение сигналов этоксигрупп, фенольных производных и алкеновых фрагментов, а также указан диапазон химических сдвигов, характерных для определенных типов ядер углерода. Выполнено сравнение содержания различных типов структурных элементов в исследованных липидах. Показано, что основная часть липидов состоит из эфиров и жирных кислот. Анализ состава липидов выявил, что содержание атомов углерода составляет 65–73 %, а водорода – 8–10 %. Высокая концентрация атомов кислорода в липидах указывает на то, что функциональные группы, содержащие кислород, сосредоточены в алифатической части липидов. Доля углерода липидов в общем запасе органического углерода составляет 6,5 % для каштановых почв, 5,8 % – для серых лесных почв, 4,1 % – для дисперсно-карбонатных черноземов.

Ключевые слова: липидная фракция, углерод, спектры ^{13}C -ЯМР, элементный состав, Greyic Phaeozems, Haplic Chernozem Hapocalcic, Kastanazems, Забайкалье.

ВВЕДЕНИЕ

Липиды почв составляют небольшой, но важный компонент неспецифического органического вещества почвы [Jeannotte et al., 2011]. Даже в таких количествах липиды играют важную роль в реализации экологических функций почв, влияя на сорбционные свойства почвенных частиц, скорость превращения органического вещества и энергетические процессы, структуру и функционирование микробного комплекса в трофической сети. Содержание липидов в пахотных почвах варьирует от 1,2 до 6,3 % от общего содержания

углерода. Количественный и качественный состав липидов также влияет на особенности структуры органических веществ почв и степень их трансформации [Trendel et al., 2010].

Почвенные липиды представляют собой сложную смесь соединений, которые растворяются в органических растворителях или их смесях. В качестве компонентов этой фракции выделяют: свободные жирные кислоты, полярные, неполярные липиды, стероиды, воски и смолы. Исследования Е. Д. Лодыгина и В. А. Безносикова [2003] показали, что качественный состав почвенных липидов подзо-

листных, подзолистых поверхностно-глееватых и торфянисто-подзолисто-глееватых почв в основном представлен алифатическими цепочками жирных кислот и их эфиров.

Исследования почвенного гумуса внесли значительный вклад в изучение липидной фракции. Так, в органогенных горизонтах и торфах наблюдается значительное накопление липидов, которые составляют до 15–20 % от общего содержания органического вещества (ОВ). В минеральных горизонтах почв доля липидов колеблется от 2–14 до 10–12 % от общего содержания ОВ [Орлов, 1992].

На результаты качественного состава липидов влияет ряд переменных: тип растительности, обогащенность почвы углеродом и влагой, условия землепользования и многие другие факторы [Mueller et al., 2012]. Высокая термодинамическая устойчивость липидов обуславливает относительную стабильность их содержания в естественных почвах, что имеет важное индикационное значение для диагностики процессов почвообразования [White, Ringelberg, 1998].

Исследование липидов почв находится в центре внимания российских и зарубежных исследователей. В работах многих авторов отмечается, что липиды оказывают существенное воздействие на свойства почвы и стабильность ее агрегатного состояния [Blas et al., 2010]. Были обнаружены связи между липидными компонентами и гидроморфизмом почв [Лодыгин, Безносовых, 2003]. В литературе имеются сведения о важной функции липидной фракции в формировании структуры почвы и ее плодородия. Они быстро реагируют на изменения внешних условий, предоставляют энергию для микробиоты и активируют органические вещества в почве. Липиды являются компонентами мембран и выполняют функцию резервуаров энергии и углерода, они незаменимы для почвенных микробов. Отмечена взаимосвязь между составом липидов микробных сообществ и условиями окружающей среды [Warren, 2021]. Липидная фракция может быть показателем интенсивности биохимических процессов в почвах, а ее содержание существенно влияет на водный и питательный режим. Некоторые исследования указывают на то, что распределение растительного углерода между компонентами почвенной микробиоты и характеристики энергетических потоков

между разными трофическими уровнями экосистем зависят от состава липидов [Dippold, Kuzyakov, 2016].

В настоящее время ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является точным аналитическим методом для изучения структуры органических соединений [Gunstone, Shukla, 1995]. Он позволяет исследовать молекулярную структуру липидов без необходимости предварительных этапов экстракции или концентрирования [Nelson, Baldock, 2005]. Информацию можно получить с минимальным химическим возмущением [Watts, 2013]. Этот метод также помогает понять термодинамическое поведение, молекулярные взаимодействия с компонентами мембраны, ионами и влияние pH на свойства липидов. Это достигается либо наблюдением естественно видимых изотопов ЯМР, либо с помощью невозмущающего меченения [Watts, 2013].

Исследование молекулярной структуры почвенных липидов предоставляет ценную информацию о воздействии растительности, микроорганизмов и абиотических факторов на процесс накопления углерода в почве. При анализе с помощью ^{13}C -ЯМР липиды почвы выступают в качестве биомаркерных фракций [Almendros et al., 2001].

Цель работы – определить структуру липидной фракции органического вещества почв с помощью ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и элементный состав липидов серых лесных почв, черноземов дисперсно-карбонатных и каштановых почв Западного Забайкалья, а также рассчитать вклад углерода липидов в общие запасы органического углерода. Значимость работы заключается в изучении потенциального вклада липидов в стабилизацию пулов углерода.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Объектами исследования послужили длительно-сезонномерзлотные серые лесные почвы, черноземы дисперсно-карбонатные и каштановые почвы. Для сравнения действия мерзлотных условий на структуру липидов использовали черноземы квазиглеевые [Чимитдоржиева, Цыбенков, 2023].

Для экстракции липидов и физико-химических характеристик почвы взяты образцы в слое 0–20 см. Физико-химические харак-

теристики (углерод органический, pH, сумма обменных оснований, гранулометрический состав) определены классическими методами в почвоведении [Аринушкина, 1975]. Для определения запасов углерода и общего содержания липидов отобраны образцы в слое почвы 0–50 см с шагом 10 см.

Для извлечения липидов из почвы использовали азеотропную спирто-бензольную смесь [Фридланд, 1978]. Подготовленную почву массой 20 г помещали в патрон из фильтровальной бумаги и экстрагировали в аппарате Сокслета с использованием смеси спирта и бензола в соотношении 1 : 2 по объему. Время экстракции почвы 24 часа.

Для определения структурных компонентов липидных препаратов (спектры ^{13}C -ЯМР) использовались методы ядерного магнитного резонанса на ЯМР-спектрометре Bruker AV-600, который обладает резонансными частотами 600,18 МГц для ^1H и 150,93 МГц для ^{13}C . Подача Z-градиентных импульсов осуществлялась катушкой, прикрепленной к датчику. Для изучения препаратов липидов использовали дейтерированный хлороформ (CDCl_3), который растворяли в 520 мкл и помещали в ЯМР-ампулу диаметром 5 мм. После исследования раствор переносили обратно в эпепдорф, где растворитель испарялся на воздухе. Спектры магнитного резонанса записывали на протонах (^1H -ЯМР) и на ядрах углерода-13 с подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами (^{13}C -ЯМР).

Спектры ^{13}C -ЯМР регистрировались в диапазоне от –10 до 240 м. д. относительно тетраметилсилана. Намагниченность ядер углерода индуцировали 90° импульсом, время регистрации сигнала спада свободной индукции 0,87 с, время задержки для релаксации 5 с. Продолжительность одного ЯМР-эксперимента составляла от 7,2 до 16,5 ч. Для калибровки спектров использовался сигнал дейтерированного растворителя (CDCl_3 , 77,0 м. д.).

Измерение спектра сигнала, развертываемого по времени, в спектр с разверткой по частоте, измеряемой в миллионных долях от несущей частоты спектрометра (150,93 МГц), осуществлялось с помощью преобразования Фурье. Базовая линия была выровнена при помощи линейной функции. Интегрирование интенсивности групп сигналов, расположенных в отдельных областях спектра, выпол-

нялось согласно литературным аналогиям характерных спектральных областей различных структурных фрагментов [Ковалевский и др., 2000; Холодов и др., 2011; Чуков и др., 2018]. Обзор [Чуков и др., 2018] рассматривает отнесение сигналов органического вещества в спектрах ^{13}C почв. Для исследуемых проб были использованы отнесения в спектрах согласно [Холодов и др., 2011]. При этом область, содержащая сигнал растворителя (75–79 м. д. для $1b = 10$ Гц), исключалась из интегрируемой области.

Для определения элементного состава липидов использован CHNS/O анализатор Series 2 компании Perkin Elmer.

Статистическую обработку данных выполняли в программе Microsoft Excel и Statistica 12.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Составлена сводная таблица природных условий формирования исследуемых почв (табл. 1). Из нее видно, что самыми теплообеспеченными почвами являются почвы Тугнуйской степи, лимитирующим фактором в которых выступают условия увлажнения. В лесостепи и мерзлотной лесостепи теплообеспеченность меньше, но осадков больше.

Получены физико-химические характеристики исследуемых почв (табл. 2). Содержание углерода органического ($\text{C}_{\text{орг}}$) в черноземах составляют 3,1–4,4 %, тогда как в серых лесных почвах – 2,04 %, в каштановых – 1,33 %. Сумма поглощенных оснований имеет такую же картину распределения, как и показатель $\text{C}_{\text{орг}}$. Реакция среды в черноземах варьирует от 6,9 до 7,1, в серых лесных почвах и каштановых – 6,7. По гранулометрическому составу почвы легко- и среднесуглинистые, исключением является чернозем мерзлотной лесостепи, для которого характерен средне- и тяжелосуглинистый состав.

В результате исследования липидов обнаружена схожесть спектров всех препаратов (рис. 1): наблюдаемые сигналы расположены в широком спектральном диапазоне – от ~10 до ~180 м. д. (миллионные доли), и максимумы сигналов совпадают в области углеродов алифатических фрагментов.

Для каждого из липидов характерен индивидуальный рисунок спектра в области 48–75 м. д., где расположены сигналы атомов

Т а б л и ц а 1

Характеристика природных условий и физико-химических свойств исследуемых почв

Характеристика	Серые лесные почвы	Чернозем квазиглеевый	Чернозем дисперсно-карбонатный	Каштановые почвы
Расположение	Кударинская лесостепь	Еравнинская мерзлотная лесостепь	Тугнуйская степь	Тугнуйская степь
GPS-координаты	52°22'23.0" с. ш., 106°53'237.6" в. д.	52°29'48.2" с. ш., 111°33'48.9" в. д.	51°09'12.9" с. ш., 108°14'21.9" в. д.	51°12'23.9' с. ш., 108°08'28.7" в. д.
Сумма температур >10 °С	1270	1270	1637	1637
Температура самого холодного месяца, °С	-25,3	-25,4	-24,8	-24,8
Температура самого теплого месяца (июль), °С	+17,1	+17,1	+18,3	+18,3
Осадки, мм	305	305	255–280	180–250
Безморозный период, дней	75–90	75–90	90–110	80–119
Коэффициент увлажнения	0,72	0,72	0,48	0,33–0,55

Т а б л и ц а 2

Характеристика физико-химических свойств исследуемых почв

Фрагмент	Серые лесные почвы	Чернозем квазиглеевый	Чернозем дисперсно-карбонатный	Каштановые почвы
Углерод органический (C _{орг}), %	2,04 ± 0,20	4,4 ± 0,35	3,1 ± 0,37	1,33 ± 0,15
Сумма поглощенных оснований, смоль(экв)/кг	26,8 ± 1,60	34,3 ± 2,80	29,7 ± 3,20	18,5 ± 1,35
pH	6,7 ± 0,10	7,1 ± 0,30	6,9 ± 0,25	6,7 ± 0,10
Гранулометрический состав	Легкий и средний суглинок	Средний и тяжелый суглинок	Легкий суглинок	Легкий суглинок

углерода, связанных с азотом или кислородом. В спектре ¹³C-ЯМР липидов чернозема квазиглеевого [Чимитдоржиева, Цыбенков, 2023], отличающегося от других типов почв, наблюдаются два выделяющихся на фоне других сигналов относительно интенсивных узких сигнала 14,1 и 61,6 м. д. (см. рис. 1). В спектре ¹H-ЯМР присутствует относительно интенсивный триплет 1,35 м. д. и квартет 4,35 м. д. (рис. 2). Это свидетельствует о наличии этоксигруппы, которая является частью сложных эфиров.

Анализ спектров ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР вместе с рассмотрением ближайших корреляций позволяет выявить несколько характерных сигналов. В спектрах ЯМР липидов чернозема дисперсно-карбонатного, каштановой почвы и чернозема квазиглеевого обнаруживается пара слабопольных мультиплетов пример-

но одинаковой интенсивности – около ~7,5 и ~7,7 м. д. В спектре липидов серых лесных почв такие сигналы выражены слабее и выделяются на фоне широкого композитного сигнала ароматических протонов. Эти сигналы коррелируют с сигналами углерода, ~128,9 и ~130,9 м. д., и для них также наблюдается еще один характерный сигнал этой группы при ~156,2 м. д. (=C-OR). Этот набор сигналов можно отнести к производным фенолов, которые содержат заместитель в пара-положении.

Сигналы группы при ~5,3 м. д. в спектрах ¹H-ЯМР (см. рис. 2) липидов имеют корреляцию с углеродными спектрами ¹³C-ЯМР при ~129,7 м. д. Предполагается, что эти сигналы связаны с алкеновыми частями алифатических фрагментов молекул. Остальные сигналы могут быть классифицированы по диапазонам химических сдвигов, которые характер-

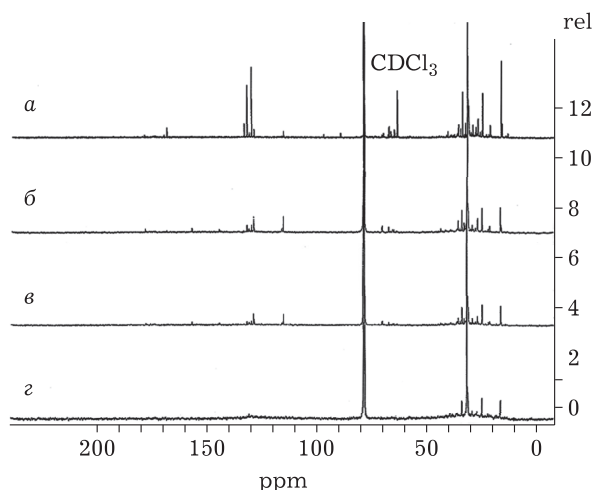


Рис. 1. Спектры ^{13}C -ЯМР липидов исследованных почв: а – чернозем квазиглеевый, б – чернозем дисперсно-карбонатный, в – каштановая почва, г – серая лесная почва

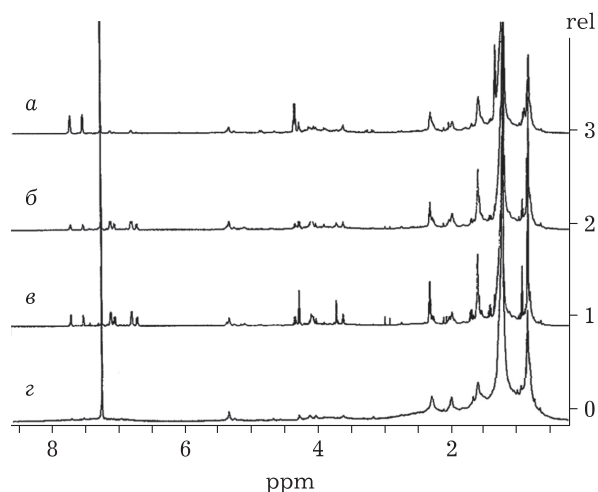


Рис. 2. Спектры ^1H -ЯМР липидов исследованных почв: а – чернозем квазиглеевый, б – чернозем дисперсно-карбонатный, в – каштановая почва, г – серая лесная почва

ны для определенных типов углеродных ядер в структурных фрагментах. Качественное сравнение содержания различных структурных элементов относительно алифатических фрагментов приводит к следующим результатам: больше или меньше определенного типа структурного элемента.

Остальные сигналы можно соотнести с диапазонами химических сдвигов, характерных для определенных типов ядер углерода в структурных фрагментах. Сопоставление содержания различных типов структурных элементов относительно алифатических фрагментов, выполненное на качественном уровне (больше или меньше), приводит к следующим результатам:

220–187 м. д. – углерод кетонных и хиноновых групп ($\text{C}=\text{O}$): группа сигналов малоинтенсивна во всех препаратах липидов;

187–165 м. д. – углерод карбоксильных, сложноэфирных и амидных групп ($(>\text{CO})-\text{O}$, N): чернозем квазиглеевый \approx чернозем дисперсно-карбонатный $>$ каштановая почва $>$ серые лесные почвы;

165–145 м. д. – углерод O, N-замещенных ароматических фрагментов ($\text{Car}-\text{O}$, N): чернозем дисперсно-карбонатный \approx каштановая почва $>$ серые лесные почвы \approx чернозем квазиглеевый;

145–108 м. д. – углерод незамещенных и C-замещенных ароматических фрагментов (Car): серые лесные почвы $>$ чернозем

дисперсно-карбонатный \approx каштановая почва $>$ чернозем квазиглеевый;

108–90 м. д. – углерод, связанный простыми связями с двумя гетероатомами (кислород или азот): серые лесные почвы $>$ чернозем дисперсно-карбонатный \approx каштановая почва $>$ чернозем квазиглеевый;

90–64 м. д. – вторичные атомы углерода ($\text{CH}-\text{O}$, N): по причине перекрывания сигналом CDCl_3 сопоставление не проводилось;

64–58 м. д. – первичные атомы (CH_2-O , N): чернозем квазиглеевый \approx каштановая почва \approx серые лесные почвы $>$ чернозем дисперсно-карбонатный;

58–48 м. д. – метоксильный углерод (CH_3O): серые лесные почвы $>$ чернозем дисперсно-карбонатный \approx каштановая почва $>$ чернозем квазиглеевый.

Выявлено, что в липидах черноземов квазиглеевых содержание алифатических фрагментов относительно суммарного содержания ароматических фрагментов выше, чем в остальных препаратах липидов (табл. 3).

Элементный состав липидов показал, что небольшие изменения в содержании атомов углерода и водорода в липидной фракции не носят закономерного характера и составляют 65–73 % для углерода и 8–10 % для водорода (табл. 4). Доля атомов кислорода в липидах сначала уменьшается от лесостепи и мерзлотной лесостепи к черноземам, а затем снова увеличивается при переходе к более

Т а б л и ц а 3

**Содержание молекулярных фрагментов в структуре липидной фракции почв (по данным ^{13}C -ЯМР),
доля атомов углерода (%) в структурах**

Фрагмент	Серые лесные почвы	Каштановые почвы	Чернозем дисперсно- карбонатный	Чернозем квазиглеевый
220–187 м. д. – углерод кетонных и хинонных групп ($\text{C}=\text{O}$)	2,2	1,4	2,3	2,4
187–165 м. д. – углерод карбоксильных, сложноэфирных и амидных групп ($>\text{CO}$ –O, N)	2,7	4,8	5,3	4,0
165–145 м. д. – углерод O, N-замещенных ароматических фрагментов (Car –O, N)	3,0	4,7	5,2	2,7
145–108 м. д. – углерод незамещенных и C-замещенных ароматических фрагментов (Car)	17,3	14,9	14,8	10,4
108–90 м. д. – углерод, связанный простыми связями с двумя гетероатомами (кислород или азот)	3,8	1,9	3,7	0,4
90–64 м. д. – вторичные атомы углерода (CH –O, N)	2,6	3,8	4,6	2,8
64–58 м. д. – первичные атомы (CH_2 –O, N)	2,6	2,0	1,6	4,2
58–48 м. д. – метоксильный углерод (CH_3O)	4,7	2,3	2,2	1,2
46–0 м. д. – сигналы атомов алифатических структур	61,2	64,1	60,3	71,9

Т а б л и ц а 4

Элементный состав липидов почв (0–20 см), массовая доля, %

Тип почвы	C	H	N	O
Серая лесная	65,2 ± 0,2	8,0 ± 0,1	1,3 ± 0,1	25,6 ± 0,2
Чернозем квазиглеевый	68,9 ± 0,3	10,0 ± 0,1	0,8 ± 0,2	20,4 ± 0,3
Чернозем дисперсно-карбонатный	72,8 ± 0,2	10,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1	16,0 ± 0,2
Каштановая	70,8 ± 0,2	9,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1	18,2 ± 0,2

засушливым условиям в сухой степи. Высокое содержание кислорода в липидах является свидетельством алифатической структуры липидов, так как функциональные группы, содержащие кислород, сосредоточены в алифатической части макромолекулы.

Установлено, что общее содержание липидов почв убывало вниз по профилю во всех исследуемых почвах. Максимальные значения отмечены в черноземах квазиглеевых (табл. 5). Общее количество липидов убывает в ряду: чернозем квазиглеевый – чернозем дисперсно-карбонатный – каштановая почва – серая лесная почва. Доля углерода липидов в пулах $\text{C}_{\text{орг}}$ в слое 0–50 см составляет в серых лесных почвах 5,8 %, черноземах квазиглеевых – 2,9 %, черноземах дисперсно-карбонатных – 4,1 %, каштановых почвах – 6,5 %. Отсюда следует, что потенциальный

вклад липидов в стабилизацию пулов углерода значителен.

ОБСУЖДЕНИЕ

Из-за экстремальных погодных условий Забайкалья растения испытывают фитостресс, приводящий к формированию защитных систем и мобилизации. При этом происходят некоторые метаболические изменения как средства выживания в виде увеличения количества липидов. Происходит изменение обмена веществ, которое определяется его быстротой и глубиной без нарушения баланса между отдельными функциями, поэтому не нарушается единство организма и среды. Суровые природные условия (см. табл. 1) вызывают специфические морфологические и химические адаптации у растений.

Общее содержание липидов и доля углерода в липидах в исследуемых почвах (0–50 см), %

Тип почвы	Глубина, см	Липиды, %	Доля С в липидах, %
Чернозем квазиглеевый	0–10	0,20	0,14
	10–20	0,30	0,19
	20–30	0,10	0,07
	30–40	0,08	0,05
	40–50	0,07	0,04
Чернозем дисперсно-карбонатный	0–10	0,22	0,16
	10–20	0,12	0,08
	20–30	0,09	0,07
	30–40	0,07	0,05
	40–50	0,08	0,06
Каштановая	0–10	0,15	0,11
	10–20	0,08	0,06
	20–30	0,07	0,04
	30–40	0,05	0,03
	40–50	0,05	0,03
Серая лесная	0–10	0,11	0,07
	10–20	0,10	0,06
	20–30	0,05	0,03
	30–40	0,03	0,02
	40–50	0,05	0,03

Растительность, в свою очередь, выполняет роль основного поставщика липидов в почвы [Jansen, Wiesenberg, 2017], поэтому состав липидов в таких почвах определяется главным образом массой и особенностями состава поступающих в почву растительных остатков [Vogts et al., 2009].

На южной границе распространения многолетней мерзлоты формируются черноземы квазиглеевые. Здесь наблюдается сочетание участков вечной мерзлоты и немерзлых пород. В южной части Витимского плоскогорья, согласно Н. Л. Мельничуку [1967], мощность многолетнемерзлых пород достигает 100 м, и распространена она практически повсеместно. Охлаждающее влияние многолетней мерзлоты на почву проявляется на всем ее профиле. Поэтому в течение лета биологически активная температура снижается только до глубины 60–80 см от поверхности, в то время как нижние слои почвы на глубине 1,5–2,5 м остаются постоянно холодными. Максимальная глубина протаивания составляет 2,8–2,9 м. Температура нижних слоев почвы повышается с $-5,8^{\circ}\text{C}$ в начале апреля до $-0,1^{\circ}\text{C}$ к августу в результате оттаивания сверху [Смирнова и др., 2012].

Серая лесная почва, черноземы дисперсно-карбонатные и каштановые почвы характеризуются резко-континентальным почвенным климатом, но, в отличие от черноземов квазиглеевых, здесь отсутствует постоянная мерзлота в почвенном профиле, влияющая на тепловой режим почв, эти почвы – длительно-сезоннопромерзающие. Несмотря на продолжительное нахождение в промерзшем состоянии, эти почвы быстрее и раньше прогреваются, что увеличивает сроки активной микробиологической деятельности. Вследствие частого иссушения почв в черноземах дисперсно-карбонатных и каштановых почвах лимитирующим фактором микробиологических процессов выступают условия увлажнения. В серой лесной почве отмечена высокая скелетность почв, что приводит к уменьшению содержания мелкозема, снижает запас питательных веществ и продуктивной влаги.

Серая лесная почва формируется под березовыми, лиственнично-березовыми и лиственничными травяными лесами на суглинистых, часто обогащенных щебнем породах. Чернозем дисперсно-карбонатный формируется под злаково-разнотравной травянистой растительностью на делювиально- и пролювиально-де-

лювиальных отложениях. Каштановые почвы формируются под польно-разнотравно-злаковыми растительными ассоциациями на делювиальных и пролювиально-делювиальных отложениях. Чернозем квазиглеевый образуется под разнотравно-злаковым сообществом на промороженных аллювиально-лимнических фациальных комплексах.

Углерод органический в почвах убывает в ряду: черноземы квазиглеевые – черноземы дисперсно-карбонатные – серые лесные почвы – каштановые почвы. Накопление углерода в черноземах связано с наиболее благоприятными гидротермическими условиями. По гранулометрическому составу длительно-сезонномерзлотные почвы преимущественно легкосуглинистые, тогда как мерзлотные черноземы – средне- и тяжелосуглинистые. Максимальная величина поглощенных оснований характерна для черноземов с высоким содержанием органического углерода и глинистых минералов, а минимальная – для почв легкого гранулометрического состава с низким содержанием органического углерода (см. табл. 2).

Как следует из рис. 1, максимумы интенсивности наблюдаются в диапазоне незамещенных алифатических фрагментов, все ^{13}C -ЯМР-спектры имеют один относительно острый пик, расположенный в области 30 м. д., который может быть отнесен к метиленовым атомам углерода в алкильных цепочках [Simpson, Simpson, 2009]. Эти метиленовые атомы углерода, как предполагается некоторыми исследователями, могут являться результатом накопления воско-смол, липидов и субериновых структур из растений [Keeler et al., 2006; Alarcon-Gutierrez et al., 2009; Lodygin, Beznosikov, 2010].

Содержание молекулярных фрагментов в структуре липидной фракции почв показало, что в препаратах липидов доминируют сигналы атомов алифатических структур (см. табл. 3). Черноземы квазиглеевые и каштановые почвы имеют более развитую алифатическую цепь. Углерода ароматических структур меньше всего в мерзлотных черноземах.

Отмечено, что в черноземах больше углерода карбоксильных, сложноэфирных и амидных групп по сравнению с каштановыми и серыми лесными почвами. Углерода О, N-замещенных ароматических фрагментов больше с степных и сухостепных почвах.

Углерода незамещенных и C-замещенных ароматических фрагментов, метоксильного углерода, а также углерода, связанного простыми связями с двумя гетероатомами (кислород или азот), больше содержится в серых лесных почвах. Первичных атомов ($\text{CH}_2\text{-O}$, N) больше в черноземах квазиглеевых и каштановых и серых лесных почвах. Углерод кетонных и хинонных групп во всех препаратах липидов присутствует в незначительном количестве.

Элементный состав липидов почв показал, что более обуглерожены липиды черноземов дисперсно-карбонатных (см. табл. 4). Высокое количество кислорода отмечено в серых лесных почвах и мерзлотных черноземах. Это свидетельствует о том, что степные черноземы имеют большую ароматичность по сравнению с другими типами почв.

Общее содержание липидов отмечено в черноземе дисперсно-карбонатном и квазиглеевом. Вниз по профилю показатель в основном убывает, за исключением мерзлотного чернозема, в слое 10–20 см содержание липидов увеличивается до 0,3 %. Это, возможно, связано с медленным прогреванием почв и подстилающей мерзлотой, которые тормозят микробиологические процессы и приводят к накоплению липидов.

Доля углерода в липидах больше в черноземах (см. табл. 5), меньше – в серых лесных почвах, что связано с условиями почвообразования. В целом, доля углерода в липидах невысока, но, тем не менее, липиды являются важным пулом углерода.

Таким образом, ^{13}C -ЯМР-спектроскопия и элементный состав липидов показали, что в препаратах исследуемых почв доминируют алифатические фрагменты. По общему содержанию липидов сделан вывод о том, что в черноземах квазиглеевых и дисперсно-карбонатных интенсивность биохимических процессов в почвах выше, чем в каштановых и серых лесных почвах, что согласуется с данными $\text{C}_{\text{орг}}$ в почвах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ ^{13}C -ЯМР-спектров липидов свидетельствует о том, что большая часть липидов почв состоит из жирных кислот и их эфиров. Это факт объясняет, почему основная часть атомов углерода в молекулярной струк-

туре липидов представлена алифатическими цепочками.

Элементный состав липидов исследуемых почв показал высокое содержание атомов углерода и кислорода. Учет кислородных функций неизбежно приводит к необходимости отдавать предпочтение алифатическим структурам, поскольку функциональные группы, содержащие кислород, сосредоточены в алифатической части липидов.

Вклад углерода липидов в запасы органического углерода составляет для каштановых почв 6,5 %, для серых лесных почв – 5,8 %, для черноземов дисперсно-карбонатных – 4,1, для квазиглеевых – 3,0 %.

Благодарности

Автор благодарен Центру спектральных исследований Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН за проведение ^{13}C -ЯМР-спектроскопии препаратов липидов.

Вклад авторов

Автором создана модель исследования, проведены работа с литературой, экспериментальное исследование, а также анализ и обобщение результатов исследования, работа с текстом рукописи.

Финансирование

Работа выполнена по теме Госзадания № 121030100228-4 “Эволюционно-генетические, биогеохимические и продукционные функции почв Байкальского региона как компонента биосферы, оценка их ресурсного потенциала и разработка технологий рационального использования и охраны” в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки “Институт общей и экспериментальной биологии Сибирского отделения Российской академии наук”.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1975. 488 с.
Ковалевский Д. В., Пермин А. Б., Перминова И. В., Петросян В. С. Выбор условий регистрации количественных ^{13}C ЯМР-спектров гумусовых кислот // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41, № 1. С. 39–42.

Лодыгин Е. Д., Безносиков В. А. Строение липидной фракции гумуса подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почв // Почвоведение. 2003. № 1. С. 48–52. [Lodygin E. D., Beznosikov V. A. The structure of the lipid fraction of humus isolated from podzolic and peaty-podzolic-gleyic soils // Eur. Soil Sci. 2003. Vol. 36 (1). P. 46–50].
Мельничук Н. Л. Геоэкологические условия южной части Витимского плато. Геоэкологические условия Забайкалья и Предбайкалья. М.: Наука, 1967. 222 с.
Орлов Д. С. Химия почв. 2-е изд., испр. и доп. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 400 с.
Смирнова И. И., Куликов А. И., Куликов М. А. Термическое состояние деятельного слоя вечной мерзлоты Прибайкалья в условиях глобального потепления // Вестн. ВСГУТУ. 2012. Т. 4 (39). С. 227–233.
Фридланд Е. В. Методика изучения липидной (растворимой в спиртобензоле) фракции почвенного гумуса // Биол. науки. 1978. № 5. С. 127–133.
Холодов В. А., Константинов А. И., Кудрявцев А. В., Перминова И. В. Строение гуминовых кислот почв зонального ряда по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C // Почвоведение. 2011. № 9. С. 1064–1073. [Kholodov V. A., Konstantinov A. I., Kudryavtsev A. V., Perminova I. V. 2011. Structure of humic acids in zonal soils from ^{13}C NMR data // Eur. Soil Sci. 2011. Vol. 44 (9). P. 976–983].
Чимитдоржиева Э. О., Цыбенков Ю. Б. Липиды мерзлотных черноземов // Успехи соврем. естествознания. 2023. № 10. С. 14–19.
Чуков С. Н., Лодыгин Е. Д., Абакумов Е. В. Использование ^{13}C ЯМР-спектроскопии в исследовании органического вещества почв (обзор) // Почвоведение. 2018. № 8. С. 952–964. [Chukov S. N., Lodygin E. D., Abakumov E. V. Application of ^{13}C NMR-spectroscopy to the study of soil organic matter: a review of publications // Eur. Soil Sci. 2018. Vol. 5 (8). P. 889–900].
Alarcon-Gutierrez E., Floch C., Augur C., Petit J. L., Ziarelli F., Criquet S. Spatial variations of chemical composition, microbial functional diversity, and enzyme activities in a Mediterranean litter (*Quercus ilex* L.) profile // Pedobiologia. 2009. Vol. 52. P. 387–399.
Almendros G., Tinoco P., González V., Francisco J., Lüdemann H.-D., Sanz J., Velasco F. ^{13}C -NMR of forest soil lipids // Soil Sci. 2001. Vol. 166 (3). P. 186–196.
Blas E., Rodríguez-Alleres M., Almendros G. Speciation of lipid and humic fractions in soils under pine and eucalyptus forest in northwest Spain and its effect on water repellency // Geoderma. 2010. N 155. P. 242–248.
Dippold M., Kuzyakov Ya. A. Direct incorporation of fatty acids into microbial phospholipids in soils: Position-specific labeling tells the story // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. N 174. P. 211–221.
Gunstone F. D., Shukla V. K. S. NMR of lipids // Annu. Rep. NMR Spectroscop. 1995. Vol. 31. P. 219–237.
Jansen B., Wiesenberger G. L. B. Opportunities and limitations related to the application of plant-derived lipid molecular proxies in soil science // Soil. 2017. N 3. P. 211–234.
Jeannotte R., Hamel C., Jabaji S., Whalen J. K. Pyrolysis-mass-spectrometry and gas chromatography-flame ionization detection as complementary tools for soil lipid characterization // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2011. N 90. P. 232–237.
Keeler C., Kelly E. F., Maciel G. E. Chemical-structural information from solid-state ^{13}C NMR studies of a suite

- of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA // *Geoderma*. 2006. Vol. 130, N 1-2. P. 124–140.
- Lodygin E. D., Beznosikov V. A. The molecular structure and elemental composition of humic substances from Albeluvisols // *Chem. Ecol.* 2010. Vol. 26, N 4. P. 87–95.
- Mueller K. E., Polissar P. J., Oleksyn J., Freeman K. H. Differentiating temperate tree species and their organs using lipid bio- markers in leaves, roots and soil // *Org. Geochem.* 2012. N 52. P. 130–141.
- Nelson P. N., Baldock J. A. Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state¹³C NMR and elemental analyses // *Biogeochemistry*. 2005. Vol. 72. P. 1–34.
- Simpson A. J., Simpson M. J. Nuclear magnetic resonance analysis of natural organic matter // *Biophysico-chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems* / Eds. N. Senesi, B. Xing, P. M. Huang. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2009. P. 589–650.
- Trendel J. M., Schaeffer P., Adam P., Ertlen D., Schwartz D. Molecular characterization of soil surface horizons with different vegetation in the Vosges Massif (France) // *Org. Geochem.* 2010. Vol. 41, N 9. P. 1036–1039.
- Vogts A., Moossen H., Rommerskirchen F., Rullkötter J. Distribution patterns and stable carbon isotopic composition of alkanes and alkan-1-ols from plant waxes of African rain forest and savanna C3 species // *Org. Geochem.* 2009. Vol. 40 (10). P. 1037–1054.
- Warren C. R. Altitudinal transects reveal large differences in intact lipid composition among soils // *Soil Res.* 2021. Vol. 59, N 6. P. 644–659.
- Watts A. NMR of Lipids // *Encyclopedia of Biophysics* / Eds. G. C. K. Roberts. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. P. 1727–1738.
- White D. C., Ringelberg D. B. Signature lipid bio-marker analysis // *Techniques in microbial ecology* / Eds R. S. Burlage, R. Atlas, D. Stahl, G. Geesey, G. Sayler. N. Y.: Oxford Univ. Press, 1998. P. 255–272.

Lipids of cold soils of Transbaikalia

E. O. CHIMITDORZHIEVA

*Institute of General and Experimental Biology of SB RAS
6, Sakhyanovoy str., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: erzhenach@mail.ru*

The¹³C-NMR spectra and elemental composition of lipids of gray forest soils (Greyic Phaeozems), dispersed carbonate chernozems (Haplic Chernozem Hypocalcic) and chestnut soils (Kastanazems) of Western Transbaikalia were determined. The contribution of carbon contained in lipids to the total reserves of organic carbon is calculated. For the first time, the work presents the characteristics of the lipid fraction of organic matter in cold soils of Western Transbaikalia. An analysis of the spectra was carried out, including the assignment of signals from ethoxy groups, phenol derivatives and alkene fragments, as well as an indication of the ranges of chemical shifts characteristic of certain types of carbon nuclei. A comparison was made of the content of various types of structural elements in the studied lipids. The results obtained showed that the main part of lipids consists of esters and fatty acids. Carbon atoms in the molecular structure of lipids are predominantly represented by aliphatic chains. Analysis of the composition of lipids showed that the content of carbon atoms is 65–73 %, and hydrogen – 8–10 %. The high concentration of oxygen atoms in lipids indicates that functional groups containing oxygen are concentrated in the aliphatic part of the lipids. The share of lipid carbon in the total reserve of organic carbon is 6.5 % for chestnut soils, 5.8 % for gray forest soils, 4.1 % for dispersed carbonate chernozems.

Key words: lipid fraction, carbon,¹³C-NMR spectra, elemental composition, Greyic Phaeozems, Haplic Chernozem Hypocalcic, Kastanazems, Transbaikalia.