

УДК 630:581.192+ 674.032.475.352

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И ПИГМЕНТНОГО КОМПЛЕКСА ХВОИ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫБРОСОВ ИРКУТСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

Л. В. Афанасьева¹, О. В. Калугина², М. В. Оскорбина², Т. М. Харпухаева¹

¹ Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН,
670047, Республика Бурятия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

² Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 132

E-mail: afanl@mail.ru, olignat32@inbox.ru, omaria-84@yandex.ru, takhar@mail.ru

Поступила в редакцию 08.10.2021 г.

Приведены данные о содержании химических элементов в хвое деревьев лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.), произрастающих на разном удалении от Иркутского алюминиевого завода (ИркАЗа), а также на фоновых территориях. Показано, что вблизи завода в хвое лиственницы наблюдается выраженный дисбаланс содержания элементов, об этом свидетельствует увеличение концентрации F в 2.1 раза, S в 1.9 раза, «легких металлов» (Al, Li, Ti, Sc) в 2.4–5.3 раза по сравнению с фоновыми значениями. В группе тяжелых металлов и металлоидов в большей степени изменяются концентрации Be, Cd, Ce, Co, Cr, Fe, La, Pb, V, Zn, Y – их повышенный уровень в хвое отмечен на расстоянии до 40 км от завода. Концентрации Ba, Si, As, Ni значительно увеличиваются в промышленной зоне, тогда как на остальной территории находятся в пределах фоновых значений. Сумма биогенных макроэлементов (N, K, Ca, Mg, P, Na) в загрязненной хвое возрастает на 17–23 %. О разбалансированности элементного состава хвои свидетельствуют индексы биогеохимической трансформации, высокие значения которых обнаружены в промышленной зоне, средние – на расстоянии до 5 км от завода, на остальной территории изменения в элементном составе хвои менее выражены, а индекс трансформации соответствует минимальному уровню. Нарушения в работе фотосинтетического аппарата хвои загрязняемых деревьев проявляются в снижении содержания хлорофиллов *a*, *b* и каротиноидов, уменьшении показателя фотохимической активности фотосистемы II (F_v/F_m), в то время как значения фоновой флуоресценции хлорофилла F_0 увеличиваются по сравнению с фоновыми значениями. Выявленные обратные корреляционные связи между содержанием S, F, а также ряда тяжелых металлов в хвое и уровнем пигментов в ней ($R = -0.59–0.87$) свидетельствуют о существенном влиянии эмиссий на пигментный комплекс деревьев, особенно в промышленной зоне завода и на расстоянии до 5 км от нее.

Ключевые слова: *Larix sibirica* Ledeb., хвоя, элементный химический состав, хлорофиллы, каротиноиды, флуоресценция хлорофилла, техногенные эмиссии.

DOI: 10.15372/SJFS20220102

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из приоритетных негативных факторов, влияющих на состояние лесных экосистем Иркутской области, является атмосферное промышленное загрязнение (Михайлова и др., 2020). Общий ежегодный объем атмосферных выбросов предприятий области составляет более 640 тыс. т, при этом выражен-

ной тенденции к его уменьшению не наблюдается (Государственный доклад..., 2021). Существенный вклад в загрязнение окружающей среды региона вносит цветная металлургия, в частности алюминиевая промышленность. Здесь функционирует два мощных алюминиевых завода – Братский (БрАЗ) и Иркутский (ИркАЗ), выпускающие ежегодно около 1.5 млн т алюминия. В г. Тайшет начал работу еще один за-

вод. Предприятия, относящиеся к этой отрасли, в силу технологической специфики поставляют в атмосферу значительное количество опасных веществ, таких как фтористый водород, диоксид серы, оксид углерода, техногенная пыль, в составе которой велика доля тяжелых металлов, а также полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), оказывающие неблагоприятное воздействие на компоненты природной среды и здоровье населения (Михайлова и др., 2013; Brougham et al., 2013; Mikhailova et al., 2013; Martin, Lariviere, 2014; Feng et al., 2019).

ИрКАЗ запущен в 1962 г., выпуск алюминия осуществлялся по технологии Содерберга с использованием самообжигающихся анодов. С 2004 г., в рамках масштабной экологической модернизации, здесь внедрялись в работу системы оборотного водоснабжения и сухой газоочистки, а также была запущена новая серия электролизеров, работающих по технологии обожженных анодов. Эта технология более эффективна в экологическом плане, поскольку израсходованные аноды заменяются предварительно обожженными анодными блоками. Благодаря модернизации производства ежегодный объем аэровыбросов в последние годы не превышает 35 тыс. т загрязняющих веществ (Государственный доклад..., 2021).

Тем не менее длительный период работы завода и значительный объем аэровыбросов в прошлые десятилетия (свыше 90 тыс. т/год) не могли не сказаться на состоянии светлых лесов, произрастающих в окрестностях завода. Результаты долговременного мониторинга состояния сосновых лесов Иркутской области, приводимые сотрудниками СИФИБРА СО РАН (г. Иркутск), свидетельствуют об ухудшении показателей жизненного состояния древостоев вследствие загрязнения техногенными эмиссиями Шелеховского промцентра на расстоянии до 20 км от него. При этом, несмотря на снижение объемов выбросов, устойчивой тенденции к улучшению состояния сосновых лесов в последние годы наблюдений не отмечалось (Михайлова и др., 2017).

Известно, что в результате фоллиарного и почвенного поглощения элементов, входящих в состав выбросов, в ассимиляционных органах деревьев происходит изменение баланса элементов, что приводит к нарушению физиолого-биохимических процессов, изменению ростовых характеристик и продуктивности древостоя (Mikhailova et al., 2017), поэтому исследованиям элементного состава ассимиляционных органов

лесных древесных растений в настоящее время уделяется большое внимание (Vanguelova et al., 2011; Mellert, Göttlein, 2012; Sardans et al., 2016; Status..., 2019; и др.). В отличие от питательного режима почвы, отражающего потенциальный запас элементов минерального питания, элементный химический состав ассимиляционных органов характеризует интенсивность процессов поглощения элементов из почвы и атмосферы, а также процессов их потери при выщелачивании осадками. Сбалансированное содержание макро- и микроэлементов является необходимым условием для оптимального роста растений (Aerts, Chapin, 1999; Marschner, 2011; Pandey, 2015; Göttlein, 2015).

Ростовые процессы растений также тесно связаны с активностью фотосинтеза, которая обуславливается функционированием пигментного комплекса ассимиляционных органов. Показано, что фотосинтетический аппарат растений высокочувствителен к любым стрессовым факторам, поэтому изменение его структурно-функциональных параметров может служить для раннего диагностирования реакции растений на меняющиеся условия среды (Тужилкина, 2012; Joshi, Swami, 2007; Sharma, Tripathi, 2009; Mandre, Lukjanova, 2011). Поскольку пигменты по своим функциональным свойствам различаются, то их содержание в листьях отражает не только потенциальную фотосинтетическую способность растений, но и характеризует активность защитной системы (Demmig-Adams et al., 2004; Verhoeven et al., 2005).

Под влиянием стрессовых факторов нарушаются также фотохимические процессы, о чем можно судить по результатам исследования параметров флуоресценции хлорофилла (Лысенко и др., 2013; Jedmowski, Brüggemann, 2015; Gameiro et al., 2016; Nazrati et al., 2016). Характер их изменения дает информацию об эффективности функционирования фотосистемы II (ФС 2), отражая способность клеток листа (хвои) улавливать и направлять энергию света в процесс синтеза углеводов (Lazar, 2006; Orekhov et al., 2015). Считается, что определение флуоресценции хлорофилла – достаточно информативный и точный метод оценки структурно-функционального состояния фотосинтетического аппарата растения (Маторин, Алексеев, 2013).

Недостаток современных сведений о связи между нарушением элементного состава ассимиляционных органов древесных растений и изменением состояния их пигментного комплекса в условиях техногенного воздействия

определяет актуальность таких исследований. Для выяснения сопряженности этих процессов в качестве модельного вида нами выбрана лиственница сибирская (*Larix sibirica* Ledeb.). Эта порода, наряду с сосной обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), является лесообразующей на территории Иркутской области, однако данные о ее состоянии в пределах крупных промышленных центров немногочисленны (Шергина, Михайлова, 2006). Необходимость изучения физиолого-биохимических реакций лиственницы на воздействие техногенного загрязнения также связана с противоречивыми данными о ее устойчивости к негативным факторам окружающей среды. Одни авторы считают лиственницу устойчивым, высокопластичным видом, способным хорошо адаптироваться к неблагоприятным условиям среды (Романова, 2005; Муратова и др., 2009), другие, напротив, приводят данные о ее чувствительности к техногенным нагрузкам и рекомендуют использовать в качестве биоиндикатора для оценки экологического состояния загрязняемых территорий, в том числе городских (Кузьмичев, Авдеева, 2007; Абраменко, 2015; Афанасьева, 2018).

Цель данной работы – выявить особенности изменения элементного химического состава и пигментного комплекса хвои лиственницы сибирской при воздействии аэровыбросов алюминиевого производства (на примере ИркаЗа) и выяснить, существует ли сопряженная связь между этими параметрами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Натурные обследования лесов проводились в юго-западной части Иркутской области, на территории рассеивания выбросов ИркаЗа. В соответствии с Международной методикой ICP Forests (Manual..., 2010), в 2020 г. в зонах на расстоянии 0–0.5; 1–5; 6–20; 21–40 и 41–60 км от основного источника загрязнения (завода) в сторону преобладающего атмосферного переноса (юг-юго-восточное направление) было заложено 12 пробных площадей (пп) в древостоях, сходных по возрасту и бонитету (древостой 60–80-летние, III класса бонитета, полнота 0.5–0.6, почвы серые лесные). В каждой зоне удаления от завода располагалось 2 пп. Две фоновых (незагрязненных) пп заложены на расстоянии более 80 км к западу от алюминиевого завода. Площадь каждой пп около 0.01 км². Все они ха-

рактеризуются схожим типом леса – сосняк разнотравный (7С2Л1Б).

Основным объектом исследования служили деревья лиственницы сибирской. На каждой пп конвертным методом было выбрано 3 ключевых участка (ку) размером около 100 м², на которых в середине вегетационного периода, после окончания фазы роста побегов, с помощью секатора срезали 5–7 боковых побегов с южной и юго-восточной сторон от средней части крон 5–60-летних деревьев. Хвою отделяли от побегов, тщательно перемешивали и делили на две части. Хвоя, собранная с одного ку, анализировалась отдельно от других ключевых участков.

Для определения содержания неорганических элементов одну часть отобранной хвои с каждого ку помещали в бумажный крафт-мешок и доставляли в лабораторию, где высушивали в течение 48 ч при 60 °С, затем измельчали до порошка на мельнице и просеивали через сито с диаметром отверстий 0.5 мм. Образцы хранили в бумажных пакетах. Для определения содержания пигментов вторую часть хвои фиксировали в жидком азоте и доставляли в лабораторию института в сосуде Дьюара.

Для исследования параметров флуоресценции хлорофилла на каждом ку с 3–5 деревьев срезали по три ветви и сразу измеряли параметры флуоресценции хлорофилла с помощью импульсного флуориметра PAM2000 (Waltz, Effeltrich, Germany). После прикрепления датчиков к хвое побеги в течение 20 мин подвергались темновой адаптации. Далее производилось измерение показателей флуоресценции хлорофилла на каждом побеге. Регистрировались следующие параметры: F_0 – фоновая флуоресценция, F_m – максимальная флуоресценция, $Y(II)$ – квантовый выход фотосистемы II, NPQ – квантовый выход нефотохимического тушения, ETR – скорость электрон-транспортного потока. а также рассчитывали соотношение F_v/F_m (показатель фотохимической активности фотосистемы II) по формуле $F_v/F_m = (F_m - F_0)/F_m$.

Для определения концентрации Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zr высушенную хвою минерализовали в муфельной печи SNOL при 450 °С в течение 3 ч, золу растворяли в 0.1 М азотной кислоте. В полученных растворах содержание элементов определяли атомно-эмиссионным методом на спектрометре SPECTRO ARCOS в аккредитованной лаборатории ГСК ГП «РАЦ» (г. Улан-Удэ, аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511112). Для контроля ана-

литического качества процедур использовались стандартные образцы NCS DC 73350, относительная ошибка метода не превышала 5–10 %.

Содержание N и F определяли спектрофотометрически: N – после мокрого озоления хвои в серной кислоте при 80–120 °C, F – после сухого озоления хвои и дистилляции полученной золы с водяным паром в хлорной кислоте, используя сернокислосеребряное зеркало для удаления примесей хлора.

Изменение питательного статуса деревьев оценивали при помощи индекса биогеохимической трансформации, рассчитываемого по формуле

$$Zbt = \sum_{l=1}^{n1} EF + \sum_{l=1}^{n2} DF - (n1 + n2 - 1),$$

где EF – индекс концентрации; DF – индекс деконцентрации; $n1$ и $n2$ – число элементов с $EF_l > 1.5$ и $DF_l > 1.5$ соответственно. В свою очередь, индекс концентрации вычисляли как отношение C_{pol}/C_b , а индекс деконцентрации – C_b/C_{pol} , где C_{pol} и C_b – концентрации элементов на загрязненных и фоновых территориях соответственно. Коэффициент Zbt является количественным выражением дисбаланса химических элементов в растениях, возникающего в результате техногенной нагрузки. Он имеет пять градаций: минимальную (10–20), среднюю (21–30), высокую (31–40), очень высокую (41–60), чрезвычайно высокую (60–80 и более) (Касимов и др., 2012).

Содержание хлорофиллов a , b и каротиноидов определяли спектрофотометрическим методом в замороженной хвое после предварительной экстракции 96%-м этанолом (Vernon, 1960). Оптическую плотность измеряли при 665, 649 и 440.5 нм. Расчет пигментов проводили по формулам J. F. Wintermans и A. De Motts (1965). Долю хлорофиллов в светособирающем комплексе (ССК) рассчитывали по формуле (Lichtenthaler, 1987) $(1.2 \text{ хл. } b + \text{хл. } a) / \Sigma (\text{хл. } a + \text{хл. } b)$.

Статистическую обработку результатов проводили с использованием стандартных методов (Зайцев, 1990) и пакета PAST v3.17. Полученные данные проверяли на нормальность (Shapiro-Wilk's test, $p < 0.05$) и равенство дисперсий (Levene's test). В работе приведены средние значения (M) элементов и параметров пигментного комплекса для двух пп, расположенных в каждой зоне удаления от завода, стандартное отклонение (δ). Различия между несколькими пп оценивали с помощью пакета several-sample tests (ANOVA, Kruskal-Wallis), при значимом результате использовали критерий множествен-

ного сравнения (Tukey's test, $p \leq 0.05$). Достоверность различий параметров флуоресценции хлорофилла оценивали с помощью критерия Манна – Уитни ($p \leq 0.05$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При оценке воздействия техногенных эмиссий на элементный состав хвои древесных растений первоочередное значение приобретают исследования на фоновых территориях, где промышленное загрязнение отсутствует. На этих территориях химический состав ассимиляционных органов деревьев отражает региональные особенности их минерального питания, формирующегося под влиянием естественных факторов внешней среды, т. е. представляет собой «точку отсчета», с которой можно сравнивать состояние деревьев, произрастающих в условиях техногенного загрязнения.

Для оценки уровня обеспеченности деревьев биогенными элементами было проведено сравнение их концентраций с оптимальными значениями, установленными для лиственницы европейской (*Larix decidua* Mill.) (Göttlein, 2015). Кроме того, концентрации ряда микроэлементов сравнивали с оптимальным диапазоном, установленным для наземных растений (Kabata-Pendias, 2010). Исходя из количественного содержания элементов в хвое, следует, что на фоновых территориях уровень обеспеченности деревьев лиственницы сибирской N, Ca, Mg, P, Mn, Zn, Cu, Cr является оптимальным, S и Co содержится больше, K, Fe – меньше оптимального уровня. Содержание фитотоксичных элементов (F, Al, As, Pb, Ni, V, Ti, Cd) в хвое не превышало средних значений, установленных для наземных растений.

Как показывают многочисленные исследования, в условиях промышленного загрязнения элементный состав ассимиляционных органов деревьев меняется, прежде всего за счет накопления элементов, входящих в состав промышленных выбросов (Tomasevic et al., 2011; Nowak et al., 2014; Mikhailova et al., 2017). Обнаружено, что на обследованной территории содержание в хвое деревьев F, основного компонента эмиссий ИркАЗа, увеличивается в 1.2–2.1 раза (табл. 1). При этом максимальный уровень этого элемента обнаружен в хвое деревьев, произрастающих на территории промышленной зоны (0–0.5 км) завода ($EF = 2.1$). На расстоянии до 5 км от ИркАЗа его содержание в хвое превышало фоновые значения в 1.5 раза, тогда как на осталь-

Таблица 1. Содержание химических элементов (среднее $\pm$ стандартное отклонение, мг/г сухой массы) в хвое *Larix sibirica* и коэффициент биогеохимической трансформации (*Zbt*) на разном удалении от ИркаЗа

Элемент	Расстояние от завода, км					Фоновые значения
	0–0.5	1–5	6–20	21–40	41–60	
N	22405 ^{ab} $\pm$ 228	23811 ^a $\pm$ 426	20432 ^b $\pm$ 244	20624 ^b $\pm$ 145	19381 ^c $\pm$ 242	18242 ^c $\pm$ 478
K	6751 ^{ab} $\pm$ 129	7024 ^a $\pm$ 249	7249 ^a $\pm$ 326	5578 ^b $\pm$ 344	7584 ^a $\pm$ 262	5534 ^b $\pm$ 244
Ca	7189 ^a $\pm$ 162	5058 ^b $\pm$ 193	5538 ^b $\pm$ 133	5295 ^b $\pm$ 172	5088 ^b $\pm$ 136	5089 ^b $\pm$ 181
Si	8224 ^a $\pm$ 186	6198 ^b $\pm$ 118	6151 ^b $\pm$ 148	5800 ^b $\pm$ 126	6118 ^b $\pm$ 174	5060 ^b $\pm$ 110
Mg	3811 ^a $\pm$ 45	2425 ^b $\pm$ 68	2337 ^b $\pm$ 39	2313 ^b $\pm$ 42	2383 ^b $\pm$ 46	2508 ^b $\pm$ 52
P	2415 ^a $\pm$ 28	2532 ^a $\pm$ 68	2410 ^a $\pm$ 62	2281 ^a $\pm$ 74	2212 ^a $\pm$ 62	2285 ^a $\pm$ 84
Mn	634 ^b $\pm$ 22	823 ^a $\pm$ 33	932 ^a $\pm$ 47	918 ^a $\pm$ 32	984 ^a $\pm$ 66	897 ^a $\pm$ 87
S	1105 ^a $\pm$ 93	886 ^{ab} $\pm$ 37	1009 ^a $\pm$ 42	924 ^{ab} $\pm$ 36	777 ^b $\pm$ 63	568 ^c $\pm$ 42
Al	694 ^a $\pm$ 56	331 ^b $\pm$ 28	386 ^b $\pm$ 34	304 ^b $\pm$ 46	234 ^{bc} $\pm$ 25	158 ^c $\pm$ 16
Fe	461 ^a $\pm$ 27	398 ^a $\pm$ 32	267 ^b $\pm$ 18	258 ^b $\pm$ 18	163 ^c $\pm$ 17	89.5 ^d $\pm$ 9.1
Sr	56.4 ^b $\pm$ 7.4	46.1 ^b $\pm$ 5.9	70.7 ^{ab} $\pm$ 8.6	70.3 ^{ab} $\pm$ 3.2	85.4 ^a $\pm$ 6.4	68.5 ^{ab} $\pm$ 3.7
Na	119 ^a $\pm$ 56	66.1 ^b $\pm$ 5.5	69.9 ^b $\pm$ 4.4	60.5 ^c $\pm$ 3.4	58.9 ^c $\pm$ 3.5	48.8 ^c $\pm$ 2.4
Ba	79.1 ^a $\pm$ 1.5	48.6 ^b $\pm$ 5.2	41.5 ^b $\pm$ 3.6	38.8 ^c $\pm$ 3.2	24.6 ^c $\pm$ 1.4	33.5 ^c $\pm$ 3.1
F	47.6 ^a $\pm$ 7.4	34.1 ^b $\pm$ 5.9	27.5 ^{bc} $\pm$ 0.6	24.4 ^c $\pm$ 3.2	23.6 ^c $\pm$ 1.4	22.8 ^c $\pm$ 3.1
Zn	23.1 ^a $\pm$ 0.6	17.2 ^b $\pm$ 0.8	19.2 ^{ab} $\pm$ 0.3	15.8 ^b $\pm$ 0.1	17.1 ^b $\pm$ 0.3	12.9 ^c $\pm$ 0.2
Ti	36.3 ^a $\pm$ 0.3	16.1 ^b $\pm$ 0.4	18.3 ^b $\pm$ 0.2	15.4 ^b $\pm$ 0.1	9.61 ^c $\pm$ 0.01	9.09 ^c $\pm$ 0.01
Cu	4.53 ^a $\pm$ 0.02	4.91 ^a $\pm$ 0.14	4.27 ^a $\pm$ 0.06	4.21 ^a $\pm$ 0.64	3.77 ^a $\pm$ 0.13	4.42 ^a $\pm$ 0.62
Ni	3.34 ^a $\pm$ 0.02	2.08 ^b $\pm$ 0.04	2.33 ^b $\pm$ 0.04	2.72 ^{ab} $\pm$ 0.02	2.23 ^b $\pm$ 0.03	1.47 ^c $\pm$ 0.03
Sc	1.79 ^a $\pm$ 0.02	1.19 ^b $\pm$ 0.01	1.28 ^b $\pm$ 0.01	1.15 ^b $\pm$ 0.01	0.96 ^{bc} $\pm$ 0.01	0.76 ^c $\pm$ 0.01
Cr	1.34 ^a $\pm$ 0.05	1.22 ^a $\pm$ 0.02	0.93 ^b $\pm$ 0.02	0.77 ^c $\pm$ 0.01	0.61 ^c $\pm$ 0.02	0.36 ^d $\pm$ 0.01
As	0.42 ^a $\pm$ 0.01	0.24 ^b $\pm$ 0.01	0.27 ^b $\pm$ 0.01	0.29 ^b $\pm$ 0.01	0.25 ^b $\pm$ 0.01	0.24 ^b $\pm$ 0.01
Sb	0.28 ^a $\pm$ 0.01	0.22 ^c $\pm$ 0.01	0.25 ^b $\pm$ 0.01	0.25 ^b $\pm$ 0.01	0.29 ^a $\pm$ 0.01	0.24 ^b $\pm$ 0.01
V	0.99 ^a $\pm$ 0.01	0.64 ^b $\pm$ 0.01	0.61 ^b $\pm$ 0.01	0.47 ^c $\pm$ 0.01	0.45 ^c $\pm$ 0.01	0.21 ^d $\pm$ 0.01
Co	0.16 ^c $\pm$ 0.01	0.15 ^c $\pm$ 0.01	0.23 ^b $\pm$ 0.01	0.34 ^a $\pm$ 0.01	0.28 ^{ab} $\pm$ 0.01	0.12 ^d $\pm$ 0.01
Pb	0.46 ^a $\pm$ 0.01	0.33 ^b $\pm$ 0.01	0.21 ^c $\pm$ 0.01	0.17 ^c $\pm$ 0.01	0.15 ^c $\pm$ 0.05	0.11 ^d $\pm$ 0.01
La	0.41 ^a $\pm$ 0.01	0.18 ^b $\pm$ 0.01	0.17 ^b $\pm$ 0.01	0.15 ^{bc} $\pm$ 0.01	0.12 ^c $\pm$ 0.05	0.10 ^d $\pm$ 0.01
Mo	0.12 ^a $\pm$ 0.01	0.10 ^a $\pm$ 0.01	0.11 ^a $\pm$ 0.01	0.12 ^a $\pm$ 0.01	0.10 ^a $\pm$ 0.05	0.09 ^a $\pm$ 0.01
Li	0.37 ^a $\pm$ 0.01	0.13 ^b $\pm$ 0.06	0.14 ^b $\pm$ 0.01	0.13 ^b $\pm$ 0.01	0.09 ^{bc} $\pm$ 0.05	0.07 ^c $\pm$ 0.01
Ce	0.67 ^a $\pm$ 0.04	0.17 ^c $\pm$ 0.02	0.25 ^b $\pm$ 0.06	0.25 ^b $\pm$ 0.04	0.11 ^d $\pm$ 0.02	0.05 ^c $\pm$ 3.71
Cd	0.08 ^b $\pm$ 0.01	0.11 ^a $\pm$ 0.01	0.08 ^b $\pm$ 0.01	0.08 ^b $\pm$ 0.01	0.06 ^c $\pm$ 0.01	0.05 ^c $\pm$ 0.01
Y	0.23 ^a $\pm$ 0.01	0.09 ^c $\pm$ 0.01	0.11 ^{bc} $\pm$ 0.01	0.14 ^b $\pm$ 0.01	0.08 ^c $\pm$ 0.01	0.04 ^d $\pm$ 0.01
Be	0.04 ^a $\pm$ 0.01	0.02 ^b $\pm$ 0.01	0.02 ^b $\pm$ 0.01	0.02 ^b $\pm$ 0.01	0.02 ^b $\pm$ 0.01	0.01 ^c $\pm$ 0.01
Zbt	53.1 ^a $\pm$ 4.8	21.9 ^b $\pm$ 4.4	18.5 ^b $\pm$ 3.6	12.9 ^c $\pm$ 3.8	6.1 ^d $\pm$ 0.1	–

Примечание. Разные буквы в одном ряду представляют статистически значимые различия между зонами ($p < 0.05$), где $a > b > c > d > e$.

ной территории находилось в пределах диапазона фоновых значений.

Фтор является одним из наиболее фитотоксичных элементов, обычно его содержание в растениях находится в пределах 5–30 мг/кг сухого вещества, в хвойных породах – 8–20 мг/кг сухого вещества (Rozhkov, Mikhailova, 1993), а фитотоксичность проявляется при концентрации 50–500 мг/кг сухого вещества (Kabata-Pendias, 2010). Накопление высоких концентраций F в ассимиляционных органах растений сопровождается нарушением строения и проницаемости мембран, водного режима и газообмена,

снижением интенсивности фотосинтеза, появлением хлорозов и некрозов (Rozhkov, Mikhailova, 1993). Содержание другого распространенного поллютанта – S – в хвое деревьев на обследованной территории было выше фонового уровня в 1.3–1.9 раза. Наиболее высокие ее концентрации обнаружены в промышленной зоне завода ($EF = 1.9$). По сравнению с фтористыми соединениями загрязнение серосодержащими выбросами охватывает большую территорию – даже на удалении 60 км от ИркаЗа уровень S в хвое деревьев превышал фоновые значения на 36–37 %. Ранее нами было установлено, что при

сильном угнетении деревьев сосны содержание S в хвое превышало фоновые значения в 3–5 раз (Mikhailova et al., 2017).

Несмотря на то что S является важным биогенным элементом, выполняющим структурную (в составе белков, углеводов, липидов и др.) и каталитическую (в активных центрах ферментов) функции, в условиях атмосферного промышленного загрязнения ее соединения (SO_2 , сероводород, метилмеркаптан, диметилсульфид) часто выступают приоритетными загрязнителями, вызывающими серьезные нарушения в метаболизме растений. Как установлено, кислотогенные поллютанты, накапливаясь в клетках, изменяют ионный баланс, способствуют появлению реакций свободнорадикального и фотодинамического окисления, нарушают деятельность многих ферментов, что приводит к подавлению синтеза многих метаболитов, уменьшению содержания хлорофилла, разрушению фотосинтетических структур, снижению интенсивности фотосинтеза, нарушению транспорта органических веществ (Jim, Chen, 2008; Sha et al., 2010; Baciak et al., 2015).

Элементный состав хвои деревьев изменяется и за счет увеличения концентрации «легких металлов»: Al, Li, Ti и Sc, присутствующих в составе так называемого красного шлама, образующегося в процессе получения глиноземов из бокситов и представляющего собой суспензию из оксидов металлов, алюмосиликатов и силикатов (Янин, 2007; Jha et al., 2013). Концентрации этих элементов в хвое деревьев, произрастающих в промышленной зоне завода, превышали фоновый уровень в 2.4–5.3 раза. По мере удаления от завода их содержание в хвое снижается, однако даже на расстоянии 60 км оно остается выше фонового на 10–48 %.

В зоне рассеивания промышленных эмиссий ИркаЗа в хвое отмечается также высокий уровень тяжелых металлов и металлоидов, часто присутствующих в атмосферных выбросах в составе фракции твердого аэрозоля, а также красного шлама. Некоторые из этих элементов необходимы растениям в микроколичествах (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Co), однако при избыточном накоплении в растительном организме они становятся опасными загрязнителями (прооксидантами), катализирующими процесс образования свободных радикалов и развития окислительного стресса у растений (Hall, 2002; Millaleo et al., 2010).

Наиболее высокие концентрации Be, V, Fe, Y, La, Pb, Cr, Ce и Zn ($EF = 2.0$ – 13.4) отмече-

ны в хвое деревьев в промышленной зоне, где основной вклад в загрязнение твердой аэрозольной фракцией вносят выбросы из азрационных фонарей электролизных корпусов (Куликов, Сторожев, 2012). По мере удаления от завода концентрации этих металлов в хвое деревьев снижались, однако их уровень оставался выше фоновых значений ($EF = 1.3$ – 1.5) даже на удалении 40 км.

Содержание Ba, Si, As, Ni увеличивалось в хвое деревьев, растущих в промышленной зоне ($EF = 1.6$ – 2.4), тогда как на остальной территории их концентрации находились в пределах диапазона фоновых значений. Концентрация Cd в хвое деревьев была выше фоновых значений на большей части обследованной территории ($EF = 1.2$ – 2.2). Известно, что Cd, как правило, входит в состав мелкодисперсного аэрозоля и может долго находиться во взвешенном состоянии и потоками воздуха переноситься на большие расстояния (Воробейчик, Пищулин, 2009).

При анализе данных по содержанию Mn обнаружено снижение его концентрации в хвое деревьев в промышленной зоне ($DF = 1.4$), что может быть связано с проявлением антагонизма между Mn и другими элементами (F, S, Pb, Fe, Cd), которые накапливаются в хвое (Kabata-Pendias, 2010). На остальной территории его содержание было в пределах диапазона фоновых значений.

Один из важных факторов, определяющих нормальный рост и развитие древесных растений, – обеспеченность их органов макроэлементами (N, Ca, K, P, Mg, Na). Отмечено, что в сравнении с фоновыми значениями суммарное содержание макроэлементов в хвое деревьев в промышленной зоне и на расстоянии до 10 км от нее увеличивалось на 17–23 %. Происходило это в основном за счет возрастания концентрации N ($EF = 1.2$ – 1.3), K ($EF = 1.2$ – 1.4), Ca ($EF = 1.2$ – 1.4), Mg ($EF = 1.2$ – 1.5) и Na ($EF = 1.2$ – 2.5). Известно, что последние три элемента часто присутствуют в составе промышленных выбросов, что может быть одной из причин повышения их концентрации. Кроме того, некоторые авторы отмечают, что увеличение концентрации Ca в растительных тканях в неблагоприятных условиях может быть связано с процессами ускоренного физиологического старения, тогда как рост содержания N и K в растениях повышает их сопротивляемость к техногенным выбросам, грибным и микробным заболеваниям, повреждению насекомыми и может рассматриваться как один

из защитных механизмов при стрессовом воздействии (Михайлова и др., 2006; Mandre, 2009; Marschner, 2011). Увеличение концентрации N в хвое деревьев при техногенном загрязнении отмечается довольно часто, при этом, как показали наши исследования, у сосны обыкновенной оно происходит в основном за счет возрастания его небелковой фракции и/или снижения уровня протеинов (Михайлова и др., 2006). С одной стороны, возрастание пула низкомолекулярного N в растительных клетках при неблагоприятных условиях среды может быть обусловлено ростом уровня соединений, обладающих антиоксидантными свойствами, в частности свободных аминокислот (пролин, аргинин), с другой – известно, что при ухудшении состояния растений белки подвергаются распаду, а входящий в них N высвобождается в форме аминокислот, амидов, кетокислот и аммиака. В изменении содержания Р в хвое загрязненной хвои лиственницы сибирской на обследованной территории четко выраженной тенденции не обнаружено.

Расчет индекса биогеохимической трансформации (Zbt) показал, что элементный химический состав хвои лиственницы сибирской резко изменяется в промышленной зоне ($Zbt = 53.1$). Средняя степень трансформации химического состава ($Zbt = 21.9$) обнаружена в хвое деревьев, растущих на расстоянии до 5 км от завода. На остальной территории изменения в элементном составе менее выражены ($EF < 2.0$), а индекс трансформации соответствует минимальному уровню ($Zbt = 6.1–18.5$). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о существенных изменениях элементного состава хвои лиственницы сибирской в промышленной зоне ИркАЗа, вместе с тем концентрации основных биогенных элементов (Са и особенно N, К и Р) изменяются в меньшей степени.

При определении содержания фотосинтетических пигментов в хвое деревьев с выраженным дисбалансом элементного состава отмечено уменьшение общего фонда зеленых и желтых пигментов по сравнению с фоновыми пп. При расчете количества пигментов на сырую массу хвои обнаружена тенденция к снижению уровня хлорофилла *a* максимально на 26 %, хлорофилла *b* – на 36 %, каротиноидов – на 25 % по сравнению с фоновыми значениями (рис. 1). Уменьшение концентрации пигментов в хвое может быть связано как с окислением их молекул активными формами кислорода, образование которых инициировано высоким уровнем элементов-поллютантов (Sharma et al., 2009), так и со

структурными изменениями в хвое. Например, сопряженное уменьшение площади мезофилла и концентрации пигментов в хвое сосны обыкновенной обнаружено при воздействии выбросов цементного завода (Mandre, Lukjanova, 2011).

При расчете содержания пигментов на массу хвои одного побега отмечается более резкое уменьшение содержания как хлорофиллов, так и каротиноидов (рис. 1). Так, содержание хлорофилла *a* было снижено максимально на 63 %, хлорофилла *b* – на 69 %, каротиноидов – на 65 % по сравнению с фоновыми значениями. При этом уменьшение количества пигментов при таком расчете во многом обусловлено изменениями морфоструктурных параметров деревьев – сокращением ассимилирующей поверхности за счет снижения длины ауксибластов и числа брахибластов на побегах, а также уменьшения массы самих хвоинок. Для нормальной работы фотосинтетического аппарата важны не только абсолютные значения содержания пигментов, но и их соотношение, которое указывает на взаимодействие реакционных центров фотосистем и светосветособирающего комплекса (ССК) (Тужилкина, 2012, 2021; Mandre, Lukjanova, 2011).

Сравнительная оценка соотношений фотосинтетических пигментов в хвое лиственницы на фоновых и техногенно загрязняемых территориях показала, что различия между зонами не были статистически достоверны. Это может свидетельствовать о наличии компенсаторного механизма адаптации пигментной системы, направленной на поддержание стабильного уровня фотосинтетической активности деревьев в условиях промышленного загрязнения (табл. 2).

Распределение хлорофиллов по фотосинтетическим пулам у загрязняемых деревьев также достоверно не отличалось от фоновых.

О наличии функциональных нарушений фотосинтетического аппарата хвои в условиях техногенного загрязнения свидетельствует изменение некоторых параметров флуоресценции хлорофилла (рис. 2).

На территории рассеивания эмиссий в хвое деревьев обнаружена тенденция к снижению соотношения F_v/F_m максимально на 10 %, скорости электрон-транспортного потока (ETR) – на 38 %, тогда как значения фоновой флуоресценции (F_0) увеличиваются на 22–41 % по сравнению с фоновыми показателями.

Величина F_v/F_m отражает эффективность использования энергии света реакционными центрами фотосистемы II и является одним из

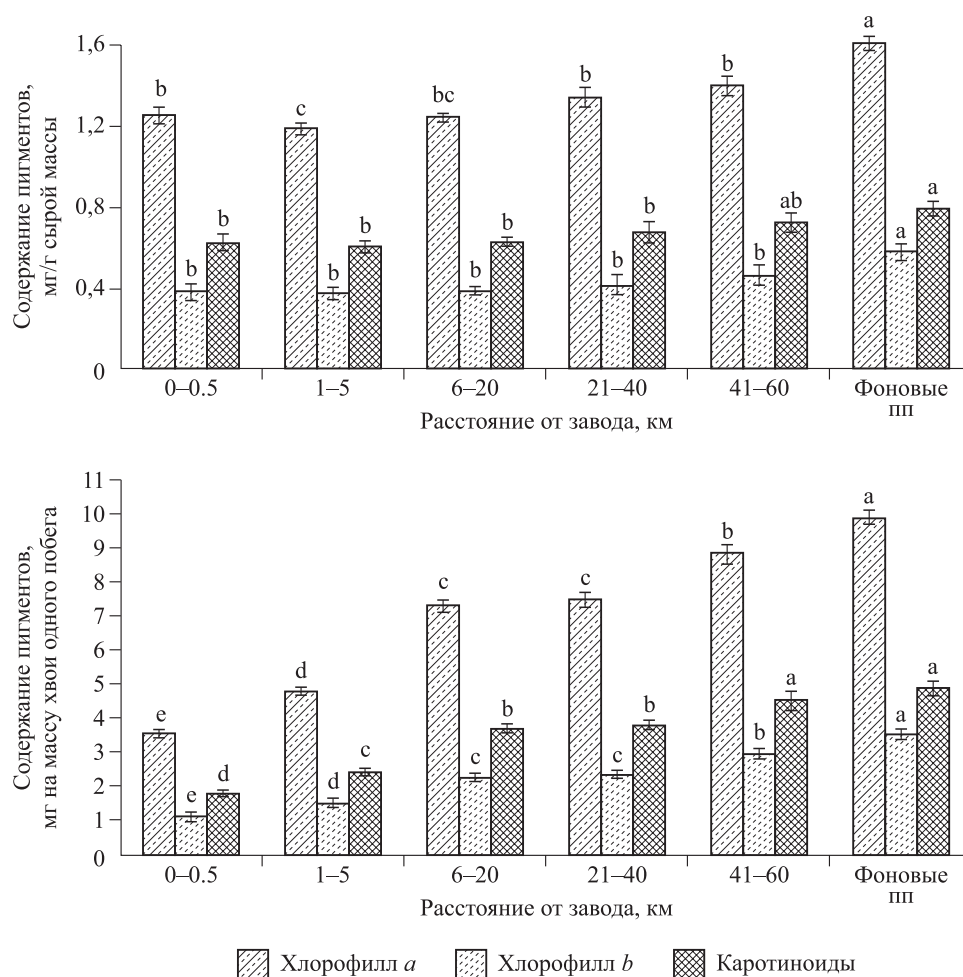


Рис. 1. Среднее содержание пигментов в хвое лиственницы сибирской на разном удалении от ИркАЗа и на фоновых территориях.

Разные буквы в одном ряду представляют статистически значимые различия между зонами ($p < 0.05$), где $a > b > c > d > e$.

основных показателей, характеризующих эффективность первичных процессов фотосинтеза. Поскольку данное соотношение – расчетный параметр, то он определяется значениями параметров F_0 и F_m . На территории рассеивания эмиссий повышение значения F_0 в хвое было определяющим в снижении соотношения F_v/F_m . При исследовании других параметров флуоресценции хлорофилла – квантового выхода фото-

системы II ($Y(II)$) и нефотохимического тушения флуоресценции хлорофилла (NPQ) – обнаружена статистически значимая тенденция к снижению этих показателей на техногенно загрязняемых пп. Полученные данные могут также свидетельствовать об ухудшении светопоглощающих свойств фотосинтетического аппарата лиственницы в условиях воздействия эмиссий ИркАЗа.

Таблица 2. Соотношение пигментов в хвое лиственницы сибирской на разном удалении от ИркАЗа и фоновых территориях

Соотношения	Расстояние от завода, км					Фоновые значения
	0–0.5	1–5	6–20	21–40	41–60	
Хл. a / хл. b	3.3 ± 0.4	3.3 ± 0.2	3.2 ± 0.1	3.2 ± 0.2	3.2 ± 0.3	2.8 ± 0.2
$\sum$ (хл. a + хл. b) / каротиноиды	2.5 ± 0.2	2.5 ± 0.1	2.6 ± 0.1	2.6 ± 0.1	2.7 ± 0.2	2.8 ± 0.4
Содержание хлорофиллов в ССК, %	51.5 ± 3.8	51.8 ± 3.2	52.3 ± 4.1	52.6 ± 4.7	54.6 ± 6.8	57.8 ± 4.6

Примечание. Различия между зонами статистически недостоверны.

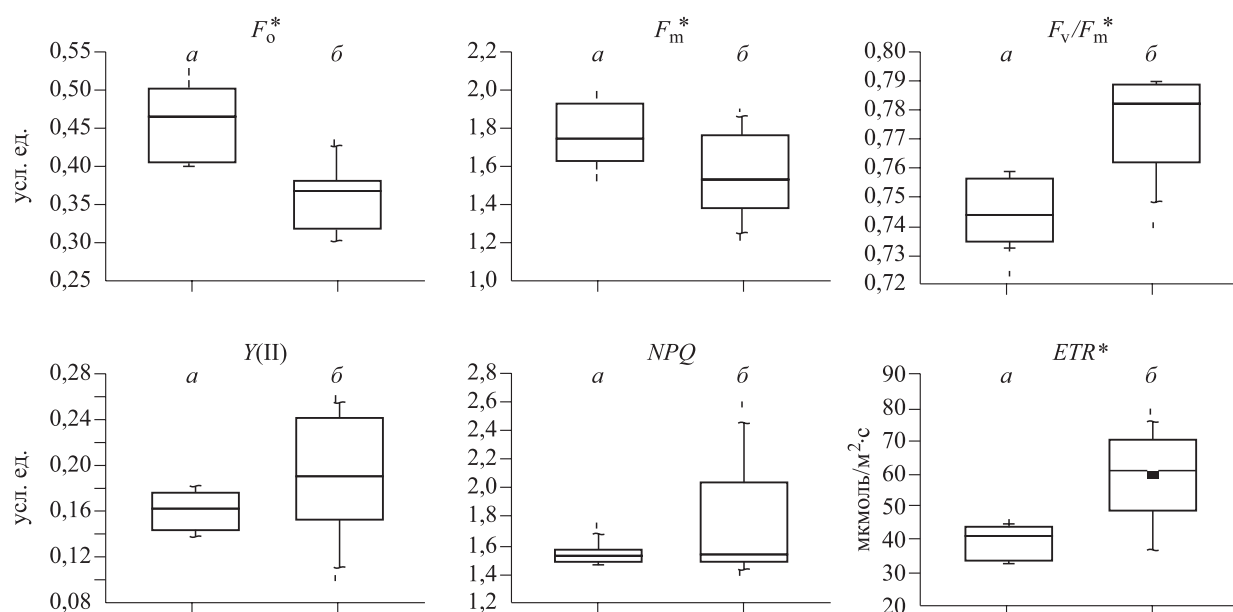


Рис. 2. Параметры флуоресценции хлорофилла хвои лиственницы сибирской на техногенно загрязненных пп (а) (50 деревьев) и фоновых (б) (10 деревьев).

На боксплотах представлены медианы с квантилями, минимальным и максимальным значениями. F_0 – фоновая флуоресценция; F_m – максимальная флуоресценция; F_v/F_m – показатель фотохимической активности фотосистемы II; $Y(II)$ – квантовый выход фотосистемы II; NPQ – квантовый выход нефотохимического тушения; ETR – скорость электрон-транспортного потока. * Различия достоверны при $p \leq 0.05$.

Для оценки сопряженности изменения элементного химического состава и пигментного фонда хвои при воздействии эмиссий ИркАЗа использован корреляционный анализ. Исследования, проведенные на фоновой территории, показали, что уровень пигментов в хвое зависит от ее обеспеченности Fe, Co, K, Mg и Cu ($R = 0.61–0.93$, $p = 0.05$). На техногенно загрязненных пп уровень накопления пигментов в

хвое сопряженно уменьшается с увеличением концентрации F, S, Pb, Al, V, Y, Ca, Si, Li, Ni, Zn и Ce ($R = -0.59–0.87$), $p = 0.05$) (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении элементного химического состава хвои лиственницы сибирской на территориях, прилегающих к ИркАЗу, выявлен значительный уровень загрязнения деревьев неорганическими поллютантами. Обнаружено, что содержание F, S, легких металлов (Al, Li, Ti, Sc), тяжелых металлов и металлоидов (As, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Fe, La, Ni, Pb, Si, V, Zn, Y) в хвое деревьев может превышать фоновые значения в 1.2–13.4 раза. Сумма биогенных макроэлементов (N, K, Ca, Mg, P, Na) в загрязненной хвое возрастает на 17–23 %. О разбалансированности элементного состава хвои свидетельствуют индексы биогеохимической трансформации, высокие значения которых обнаружены в промышленной зоне, средние – на расстоянии до 5 км от завода, на остальной территории изменения в элементном составе хвои менее выражены, а индекс трансформации соответствует минимальному уровню.

В хвое загрязняемых деревьев выявлены нарушения в работе фотосинтетического аппарата – снижение содержания хлорофиллов a , b и

Таблица 3. Значимые коэффициенты корреляции между содержанием химических элементов и уровнем пигментов в хвое лиственницы сибирской на территории рассеивания эмиссий ИркАЗа ($p = 0.05$; $n = 30$)

Элемент	Хлорофилл a	Хлорофилл b	Каротиноиды
Al	-0.65	-0.66	-0.62
Ca	-0.64	-0.60	-0.61
Ce	-0.76	-0.77	-0.65
Li	-0.65	-0.61	-0.62
Ni	-0.62	-0.59	-0.60
Pb	-0.84	-0.69	-0.87
S	-0.80	-0.74	-0.79
Si	-0.65	-0.59	-0.63
F	-0.83	-0.76	-0.84
V	-0.78	-0.75	-0.76
Y	-0.84	-0.78	-0.83
Zn	-0.63	-0.60	-0.61

каротиноидов, уменьшение показателя фотохимической активности фотосистемы II (F_v/F_m), а также повышение фоновой флуоресценции хлорофилла F_0 по сравнению с фоновыми значениями. О том, что изменения пигментного фонда хвои обусловлены воздействием техногенных эмиссий ИркАЗа, свидетельствуют высокие обратные коэффициенты корреляции между содержанием элементов-поллютантов (F, S, Pb, Al, V, Y, Ca, Si, Li, Ni, Zn, Ce) в хвое и уровнем пигментов в ней ($R = -0.59-0.87$). Таким образом, полученные результаты подтверждают наличие сопряженной связи между дисбалансом элементного состава хвои и перестройками в пигментном аппарате лиственницы сибирской в условиях загрязнения выбросами алюминиевого производства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Иркутской области в рамках научного проекта № 20-44-380009.

Авторы выражают благодарность доктору биологических наук, заведующей лабораторией природных и антропогенных экосистем СИФИБР СО РАН Т. А. Михайловой за ценные советы и консультации при подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

- Абраменко О. В. Использование лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) как биоиндикатора состояния городских насаждений в условиях лесостепной зоны Хакаско-Минусинской котловины // Вестн. КрасГАУ. 2015. № 1. С. 184–188 [Abramenko O. V. Ispol'zovanie listvennitsy sibirskoy (*Larix sibirica* Ledeb.) kak bioindikatora sostoyaniya gorodskikh nasazhdeniy v usloviyakh lesostepnoy zony Hakassko-Minusinskoy kotloviny (The use of Siberian larch (*Larix sibirica* Ledeb.) as the bioindicator of the urban planting state in the conditions of the forest-steppe zone in the Khakass-Minusinsk hollow) // Vestn. KrasGAU (Bull. Krasnoyarsk St. Agr. Univ.). 2015. N. 1. P. 184–188 (in Russian with English abstract)].
- Афанасьева Л. В. Физиолого-биохимическая адаптация лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) к условиям городской среды // Сиб. лесн. журн. 2018. № 3. С. 21–29 [Afanas'eva L. V. Fiziologo-biokhimicheskaya adaptatsiya listvennitsy sibirskoy (*Larix sibirica* Ledeb.) k usloviyam gorodskoy sredy (Physiological-biochemical adaptation of the Siberian larch *Larix sibirica* Ledeb. to urban environments) // Sib. lesn. zhurn. (Sib. J. For. Sci.). 2018. N. 3. P. 21–29 (in Russian with English abstract)].
- Воробейчик Е. Л., Пищулин П. Г. Влияние отдельных деревьев на pH и содержание тяжелых металлов в лесной подстилке в условиях промышленного загрязнения // Почвоведение. 2009. № 8. С. 927–939 [Vorobeychik E. L., Pishchulin P. G. Vliyaniye otdel'nykh derev'ev na pH i sodержanie tyazhelykh metallov v lesnoy podstilke v usloviyakh promyshlennogo zagryazneniya (Effect of individual trees on the pH and the content of heavy metals in forest litters under industrial contamination) // Pochvovedenie (Soil Sci.). 2009. N. 8. P. 927–939 (in Russian with English abstract)].
- Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2020 г.». Иркутск: Мегаринт, 2021. 330 с. [Gosudarstvennyy doklad «O sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchey sredy Irkutskoy oblasti v 2020 g.» (State report «On the state and protection of the environment of the Irkutsk region in 2020»). Irkutsk: Megaprint, 2021. 330 p. (in Russian)].
- Зайцев Г. Н. Математика в экспериментальной ботанике. М.: Наука. 1990. 296 с. [Zaytsev G. N. Matematika v eksperimental'noy botanike (Mathematics in experimental botany). Moscow: Nauka (Science), 1990. 296 p. (in Russian)].
- Касимов Н. С., Битюкова В. Р., Кислов А. В., Кошелева Н. Е., Никуфорова Е. М., Малхазова С. М., Шартова Н. В. Проблемы экогеохимии крупных городов // Охрана и разведка недр. 2012. № 7. С. 8–13 [Kasimov N. S., Bitukova V. R., Kislov A. V., Kosheleva N. E., Nikiforova E. M., Malkhazova S. M., Shartova N. V. Problemy ekogeokhimii krupnykh gorodov (Problems of ecogeochemistry of large cities) // Okhrana i razvedka neдр (Protection and exploration of depths). 2012. N. 7. P. 8–13 (in Russian)].
- Кузьмичев В. В., Авдеева Е. В. Реакция лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) на техногенные воздействия городской среды // Хвойные бореальной зоны. 2007. Вып. 24. № 1. С. 36–42 [Kuz'michev V. V., Avdeeva E. V. Reaktsiya listvennitsy sibirskoy (*Larix sibirica* Ledeb.) na tekhnogennyye vozdeystviya gorodskoy sredy (The response of Siberian larch (*Larix sibirica* Ledeb.) to the technogenic impact of the urban environment) // Khvoynyye boreal'noy zony. 2007. Vyp. 24. N. 1. P. 36–42 (in Russian with English abstract)].
- Куликов Б. П., Сторожев Ю. И. Пылегазовые выбросы алюминиевых электролизеров с самообжигающимися анодами. Красноярск: СФУ, 2012. 267 с. [Kulikov B. P., Storojev Yu. I. Pylegazovyye vybrosy alyuminievykh elektrolizerov s samoobzhigayushchimisya anodami (Dust and gas emissions from aluminum electrolyzers with self-baking anodes). Krasnoyarsk: SFU (Sib. Fed. Univ.), 2012. 267 p. (in Russian)].
- Лысенко В. С., Вардуни Т. В., Соьер В. Г., Краснов В. П. Флуоресценция хлорофилла растений как показатель экологического стресса: теоретические основы применения метода // Фундамент. иссл. 2013. № 4-1. С. 112–120 [Lysenko V. S., Varduni T. V., Soyev V. G., Krasnov V. P. Fluorescentiya khlorofilla rasteniy kak pokazatel' ekologicheskogo stressa: teoreticheskie osnovy primeneniya metoda (Chlorophyll fluorescence of plants as an indicator of environmental stress: theoretical basis for the application of the method) // Fundament. issl. (Fundamental studies). 2013. N. 4-1. P. 112–120 (in Russian with English abstract)].
- Маторин Д. Н., Алексеев А. А. Флуоресценция хлорофилла для биоиндикации растений. М.: ПКЦ Альтекс, 2013. 364 с. [Matorin D. N., Alekseev A. A. Fluorescentiya khlorofilla dlya bioindikatsii rasteniy (Chlorophyll fluo-

- rescence for plant bioindication). Moscow: PKTs Altex, 2013. 364 p. (in Russian)].
- Михайлова Т. А., Бережная Н. С., Игнат'ева О. В. Элементный состав хвои и морфофизиологические параметры сосны обыкновенной в условиях техногенного загрязнения. Иркутск: Ин-т геогр. СО РАН, 2006. 134 с. [Mikhaylova T. A., Berezhnaya N. S., Ignat'eva O. V. Elementny sostav khvoi i morfofiziologicheskie parametry sosny obyknovennoy v usloviyakh tekhnogennoho zagryazneniya (Elemental composition of needles and morphophysiological parameters of Scots pine in the conditions of technogenic pollution). Irkutsk: In-t geogr. SO RAN (Inst. Geogr. Sib. Br. Rus. Acad. Sci.), 2006. 134 p. (in Russian)].
- Михайлова Т. А., Калугина О. В., Шергина О. В. Фитомониторинг атмосферного загрязнения в Байкальском регионе // Сиб. экол. журн. 2013. Т. 20. № 5. С. 725–732 [Mikhailova T. A., Kalugina O. V., Shergina O. V. Fitomonitoring atmosfernogo zagryazneniya v Baykal'skom regione (Phytomonitoring of air pollution in the Baikal region) // Sib. ekol. zhurn. (Sib. J. Ecol.). 2013. V. 20. N. 5. P. 725–732 (in Russian with English abstract)].
- Михайлова Т. А., Калугина О. В., Шергина О. В. Динамика состояния сосновых лесов Предбайкалья в условиях воздействия антропогенных факторов // Сиб. лесн. журн. 2017. № 1. С. 44–55 [Mikhaylova T. A., Kalugina O. V., Shergina O. V. Dinamika sostoyaniya sosnovykh lesov Predbaykal'ya v usloviyakh vozdeystviya antropogennykh faktorov (The dynamics of pine forests in Prebaikalia under anthropogenic impact) // Sib. lesn. zhurn. (Sib. J. For. Sci.). 2017. N. 1. P. 44–55 (in Russian with English abstract)].
- Михайлова Т. А., Калугина О. В., Шергина О. В. Мониторинг техногенного загрязнения и состояния сосновых лесов на примере Иркутской области // Лесоведение. 2020. № 3. С. 265–273 [Mikhaylova T. A., Kalugina O. V., Shergina O. V. Monitoring tekhnogennoho zagryazneniya i sostoyaniya sosnovykh lesov na primere Irkutskoy oblasti (Monitoring of technogenic pollution and condition of pine forests on the example of Irkutsk Oblast) // Lesovedenie (For. Sci.). 2020. N. 3. P. 265–273 (in Russian with English abstract)].
- Муратова Е. Н., Карпук Т. В., Владимирова О. С., Сизых О. А., Квитко О. В. Цитологическое изучение лиственницы сибирской в антропогенно нарушенных районах г. Красноярск и его окрестностей // Вестн. экол. лесовед. и ландшафтовед. 2009. № 9. С. 99–108 [Muratova E. N., Karpyuk T. V., Vladimirova O. S., Sizykh O. A., Kvitko O. V. Tsitologicheskoe izuchenie listvennitsy sibirskoy v antropogenno narushennykh rayonakh g. Krasnoyarska i ego okrestnostey (Cytological study of Siberian larch in anthropogenically disturbed areas of Krasnoyarsk and its environs) // Vestn. ekol. lesoved. i landshaftoved. (Bull. Ecol. For. Sci. & Landscape Sci.). 2009. N. 9. P. 99–108 (in Russian with English abstract)].
- Романова Л. И. Структурно-функциональные особенности лиственницы сибирской в зеленых насаждениях г. Красноярск и его окрестностей: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.05. Красноярск: Ин-т леса им. В. Н. Сукачева СО РАН, 2005. 24 с. [Romanova L. I. Strukturno-funktsional'nye osobennosti listvennitsy sibirskoy v zelenykh nasazhdeniyakh g. Krasnoyarska i ego okrestnostey: avtoref. dis. ... kand. biol. nauk: 03.00.05 (Structural and functional features of Siberian larch in green spaces of Krasnoyarsk and its environs Krasnoyarsk: Cand. biol. sci. (PhD) thesis. Krasnoyarsk: In-t lesa im. V. N. Sukacheva SO RAN (V. N. Sukachev Inst. For., Rus. Acad. Sci., Sib. Br.), 2005. 24 p. (in Russian)].
- Тужилкина В. В. Пигментный комплекс хвои сосны в лесах Европейского Северо-Востока // Лесоведение. 2012. № 4. С. 16–23 [Tuzhilkina V. V. Pigmentny kompleks khvoi sosny v lesakh Evropeyskogo Severo-Vostoka (Pigment complex of pine in phytocenoses of the European North-East) // Lesovedenie (For. Sci.). 2012. N. 4. P. 16–23 (in Russian with English abstract)].
- Тужилкина В. В. Влияние аэротехногенного загрязнения целлюлозно-бумажного производства на пигментный комплекс сосны обыкновенной // Теор. прикл. экол. 2021. № 1. С. 90–96 [Tuzhilkina V. V. Vliyanie aerotekhnogennoho zagryazneniya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva na pigmentny kompleks sosny obyknovennoy (Effect of aerotechnogenic impact of pulp and paper production on the pigment complex of Scots pine) // Teor. prikl. ekol. (Theor. Appl. Ecol.). 2021. N. 1. P. 90–96 (in Russian with English abstract)].
- Шергина О. В., Михайлова Т. А. Состояние древесных растений и почвенного покрова парковых и лесопарковых зон г. Иркутска. Иркутск: Ин-т геогр. СО РАН, 2006. 200 с. [Shergina O. V., Mikhailova T. A. Sostoyanie drevesnykh rasteniy i pochvennogo pokrova parkovykh i lesoparkovykh zon g. Irkutsk (Condition of woody plants and soil cover of park and forest-park zones of Irkutsk). Irkutsk: In-t geogr. SO RAN (Inst. Geogr. Rus. Acad. Sci. Sib. Br.), 2006. 200 p. (in Russian)].
- Янин Е. П. Скандий в окружающей среде (распространенность, техногенные источники, вторичные ресурсы) // Пробл. окруж. среды и природ. ресурсов. 2007. № 8. С. 70–90 [Yanin E. P. Skandiy v okruzhayushchey srede (rasprostranennost', tekhnogennye istochniki, vtorichnye resursy) (Scandium in the environment (prevalence, technogenic sources, secondary resources)) // Probl. okruzh. sredy i prirod. resursov (Probl. Environ. Nar. Res.). 2007. N. 8. P. 70–90 (in Russian)].
- Aerts R., Chapin F. S. The mineral nutrition of wild plants revisited: a re-evaluation of processes and patterns // Adv. Ecol. Res. 1999. V. 30. P. 1–67.
- Baciak M., Warminski K., Bes A. The effect of selected gaseous air pollutants on woody plants // For. Res. Papers. 2015. V. 76. N. 4. P. 401–409.
- Brougham K. M., Roberts S. R., Davison A. W., Port G. R. The impact of aluminium smelter shut-down on the concentration of fluoride in vegetation and soils // Environ. Pollut. 2013. V. 178. P. 89–96.
- Demmig-Adams B., Adams W., Ebbert V., Logan B. Ecophysiology of the xanthophyll cycle // The photochemistry of carotenoids. Kluwer Acad. Publ., New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004. P. 245–269.
- Feng Y., Cheng J., Shen J., Sun H. Spatial effects of air pollution on public health in China // Environ. Res. Econ. 2019. V. 73. P. 229–250.
- Gameiro C., Utikin A. B., Cartaxana P., Silva J. M. da, Matos A. R. The use of laser induced chlorophyll fluorescence (LIF) as a fast and non-destructive method to investigate water deficit in Arabidopsis // Agr. Water Manag. 2016. V. 164. P. 127–136.

- Göttlein A. Grenzwertbereiche für die ernährungsdiagnostische Einwertung der Hauptbaumarten Fichte, Kiefer, Eiche, Buche // Allg. Forst- u. J.-Ztg. 2015. N. 186. P. 110–116 (in German).
- Hazrati S., Tahmasebi-Sarvestani Z., Modarres-Sanavy S. A. M., Mokhtassi-Bidgoli A., Nicola S. Effects of water stress and light intensity on chlorophyll fluorescence parameters and pigments of *Aloe vera* L. // Plant Physiol. Biochem. 2016. V. 106. P. 141–148.
- Hall J. L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance // J. Exp. Bot. 2002. V. 53. Iss. 366. P. 1–11.
- Jedowski C., Brüggemann W. Imaging of fast chlorophyll fluorescence induction curve (OJIP) parameters, applied in a screening study with wild barley (*Hordeum spontaneum*) genotypes under heat stress // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 2015. V. 151. P. 153–160.
- Jha S. K., Singh R. K., Damodaran T., Mishra V. K., Sharma D. K., Rai D. Fluoride in groundwater: toxicological exposure and remedies // J. Toxicol. Environ. Health. B Crit. Rev. 2013. V. 16. N. 1. P. 52–66.
- Jim C. Y., Chen W. Y. Assessing the ecosystem service of air pollutant removal by urban trees in Guangzhou (China) // J. Environ. Manag. 2008. V. 88. N. 4. P. 665–676.
- Joshi P. C., Swami A. Physiological responses of some tree species under roadside automobile pollution stress around city of Haridwar, India // Environ. Systems and Decisions. 2007. V. 27. N. 3. P. 365–374.
- Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. 4th Ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2010. 548 p.
- Lazar D. The polyphasic chlorophyll a fluorescence rise measured under high intensity of exciting light // Funct. Plant Biol. 2006. V. 33. N. 1. P. 9–30.
- Lichtenthaler H. K. Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes // Methods in Enzymology. 1987. V. 148. P. 350–382.
- Mandre M. Vertical gradients of mineral elements in *Pinus sylvestris* crown in alkalised soil // Environ. Monit. Assess. 2009. V. 159. N. 1–4. P. 111–124.
- Mandre M., Lukjanova A. Biochemical and structural characteristics of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) in an alkaline environment // Eston. J. Ecol. 2011. V. 60. N. 4. P. 264–283.
- Manual on methods and criteria for harmonized sampling. Assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests UNECE. ICP Forests Programme Coordinating Centre, 2010. <http://www.icp-forests.org/Manual.htm/>
- Marschner H. Mineral nutrition of higher plants. 3rd Ed. Acad. Press., 2011. 672 p.
- Martin S. C., Lariviere C. Community health risk assessment of primary aluminum smelter emissions // J. Occup. Environ. Med. 2014. V. 56. N. 5. S. 33–39.
- Mellert K. H., Göttlein A. Comparison of new foliar nutrient thresholds derived from van den Burg's literature compilation with established central European references // Europ. J. For. Res. 2012. V. 131. N. 5. P. 1461–1472.
- Millaleo R., Reyes-Diaz M., Ivanov A. G., Mora M. L., Alberdi M. Manganese as essential and toxic element for plant: transport, accumulation and resistance mechanisms // J. Soil Sci. Plant Nutr. 2010. V. 10. N. 4. P. 476–494.
- Mikhailova T. A., Afanasieva L. V., Kalugina O. V., Shergina O. V., Taranenko E. N. Changes in nutrition and pigment complex in pine (*Pinus sylvestris* L.) needles under technogenic pollution in Irkutsk region, Russia // J. For. Res. 2017. V. 6. N. 2. P. 386–392.
- Mikhailova T. A., Kalugina O. V., Shergina O. V. Phytomonitoring of air pollution in the Baikal region // Contemp. Probl. Ecol. 2013. V. 6. N. 5. P. 549–554 (Original Rus. text © T. A. Mikhailova, O. V. Kalugina, O. V. Shergina, 2013, publ. in Sibirskii Ekologicheskii Zhurnal. 2013. V. 20. N. 5. P. 725–732).
- Nowak D. J., Hirabayashi S., Bodine A., Greenfield E. Tree and forest effects on air quality and human health in the United States // Environ. Pollut. 2014. V. 193. P. 119–129.
- Orekhov D. I., Yakovleva O. V., Goryachev S. N., Protopopov F. F., Alekseev A. A. The use of parameters of chlorophyll a fluorescence induction to evaluate the state of plants under anthropogenic load // Biophysics. 2015. V. 60. N. 2. P. 263–268.
- Pandey R. Mineral nutrition of plants // Plant Biology and Biotechnology / B. Bahadur, M. Venkat Rajam, L. Sahijram, K. Krishnamurthy (Eds.). New Delhi: Springer, 2015. P. 499–538.
- Rozhkov A. S., Mikhailova T. A. The effects of fluorine-containing emissions on conifers. Springer, Berlin, Heidelberg, 1993. 142 p.
- Sardans J., Alonso R., Janssens I. A., Carnicer J., Vessoglou S., Rillig M. C., Fernandez-Martinez M., Sanders T. G. M., Penuelas J. Foliar and soil concentrations and stoichiometry of nitrogen and phosphorous across European *Pinus sylvestris* forests: relationships with climate, N deposition and tree growth // Funct. Ecol. 2016. V. 30. N. 5. P. 676–689.
- Sharma A. P., Tripathi B. D. Biochemical responses in tree foliage exposed to coal-fired power plant emission in seasonally dry tropical environment // Environ. Monit. Assess. 2009. V. 158. N. 16. P. 197–212.
- Sha C., Wang T., Lu J. Relative sensitivity of wetland plants to SO₂ pollution // Wetlands. 2010. V. 30. N. 6. P. 1023–1030.
- Status and dynamics of forests in Germany: results of the National forest monitoring / Wellbrock N., Bolte A. (Eds.). V. 237. Springer Int. Publ., 2019.
- Tomasevic M., Anicic M., Jovanovi M., Peric-Grujic A., Ristic M. Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology // Ecol. indicators. 2011. V. 11. N. 6. P. 1689–1695.
- Vanguelova E. I., Reynolds B., Nisbet T., Godbold D. The cycling of pollutants in nonurban forested environments // Forest Hydrology and Biogeochemistry: Synthesis of Past Research and Future Directions / D. F. Levia, D. E. Carlyle-Moses, Tanaka (Eds.). Ecol. Stud. Ser. N. 216. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2011. P. 679–710.
- Verhoeven A. S., Swanberg A., Thao M., Whiteman J. Seasonal changes in leaf antioxidant systems and xanthophyll cycle characteristics in *Taxus media* growing in sun and shade environments // Physiol. Plant. 2005. V. 123. P. 428–434.
- Vernon L. P. Spectrophotometric determination of chlorophylls and pheophytins in plant extracts // Anal. Chem. 1960. V. 32. N. 9. P. 1144–1150.
- Vorobeichik E. L., Pishchulin P. G. Effect of individual trees on the pH and the content of heavy metals in forest litters under industrial contamination // Euras. Soil Sci. 2009. V. 42. Iss. 8. P. 861–873 (Original Rus. text © E. L. Vorobeichik, P. G. Pishchulin, 2009, publ. in Pochvovedenie. 2009. N. 8. P. 927–939).
- Wintermans I. F., De Mots A. Spectrophotometric characteristics of chlorophylls a and b and their pheophytins in ethanol // Biochem. Biophys. Acta. 1965. V. 109. N. 2. P. 448–45.

FEATURES OF ELEMENTAL COMPOSITION AND PIGMENT COMPLEX OF THE SIBERIAN LARCH NEEDLES UNDER IMPACT OF IRKUTSK ALUMINUM SMELTER EMISSIONS

L. V. Afanas'eva¹, O. V. Kalugina², M. V. Oskorbina², T. M. Kharpukhaeva¹

¹ Institute of General and Experimental Biology, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch
Sakhyanova str., 6, Ulan-Ude, 670047 Russian Federation

² Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch
Lermontov str., 132, Irkutsk, 664033 Russian Federation

E-mail: afanl@mail.ru, olignat32@inbox.ru, omaria-84@yandex.ru, takhar@mail.ru

The paper presents data on the content of 32 chemical elements in the needles of the Siberian larch *Larix sibirica* Ledeb. trees growing at different distances from the Irkutsk aluminum smelter (IrkAS), as well as in the background areas. It is shown that a pronounced imbalance in the content of elements is observed near the plant in the needles of larch, as evidenced by an increase in the concentration of F by 2.1 times, S by 1.9 times, light metals (Al, Li, Ti, Sc) by 2.4–5.3 times compared to background values. In the group of heavy metals and metalloids, the concentrations of Be, Cd, Ce, Co, Cr, Fe, La, Pb, V, Zn, Y – changed to a greater extent – their increased level in the needles was noted at a distance of up to 40 km from the smelter. The concentrations of Ba, Si, As, Ni increased significantly in the industrial zone, while in the rest of the territory they were within the background values. The amount of biogenic macroelements (N, K, Ca, Mg, P, Na) in the contaminated needles increased by 17–23 %. The imbalance in the elemental composition of needles is evidenced by the indices of biogeochemical transformation, the high values of which were found in the industrial zone, the average values – at a distance of up to 5 km from the smelter, in the rest of the territory changes in the elemental composition of needles are less pronounced, and the transformation index corresponds to the minimum level. Disturbances in the work of the photosynthetic apparatus of the needles of contaminated trees are manifested in a decrease in the content of chlorophylls *a*, *b* and carotenoids, *Fv/Fm*, while the background fluorescence of chlorophyll *F₀*, increases compared to background values. Revealed inverse correlations between the content of S, F, as well as a number of heavy metals in needles and the level of pigments in it ($R = -0.59$ – -0.87) indicate a significant effect of emissions on the pigment complex of trees, especially in the industrial zone of the smelter and at a distance of up to 5 km from it.

Keywords: *Larix sibirica* Ledeb., needles, elemental chemical composition, chlorophylls, carotenoids, chlorophyll fluorescence, technogenic emissions.

How to cite: Afanas'eva L. V., Kalugina O. V., Oskorbina M. V., Kharpukhaeva T. M. Features of elemental composition and pigment complex of the Siberian larch needles under impact of Irkutsk aluminum smelter emissions // *Sibirskij Lesnoj Zhurnal* (Sib. J. For. Sci.). 2022. N. 1. P. 20–32 (in Russian with English abstract and references).