

УДК 581.192:674.032.475.352

ЭЛЕМЕНТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХВОИ *LARIX SIBIRICA* В ПРЕДБАЙКАЛЬЕ

© Л.В. Афанасьева¹, О.В. Калугина^{2*}, Т.М. Харнухаева¹

¹ Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 (Россия)

² Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, ул. Лермонтова, 13, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: olignat32@inbox.ru

С использованием метода масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой определено содержание 31 химического элемента в хвое *Larix sibirica*, произрастающей на территории Предбайкалья, как в перспективном источнике биологически активных веществ. Установлено, что большая часть элементов в хвое характеризуется низким (N, K, Mg, P, Na, Zn, F, Sc, Sb, Pb, Mo, Be) и средним (Ca, S, Al, Fe, Ti, Cu, Ni, As, Cr, V, Cd, Ce, Y) уровнем изменчивости. Высокие коэффициенты вариации (>36%) обнаружены для Mn, Sr, Co и Li, содержание которых в хвое зависело от условий произрастания (типа леса), в том числе от уровня подвижных форм элементов в почве. Показано, что *L. sibirica* характеризуется калиево-азотным типом минерального питания. В рядах накопления последовательность макроэлементов постоянна, наибольшей подвижностью характеризуется группа ультрамикроэлементов ($n \times 10^{-6}$ мг/кг). Установлен диапазон варьирования количественных со(отношений) физиологически важных элементов в сухом веществе хвои (N : P : K, P/N, K/Ca, K/Mg, K/P, Ca/Mg, Fe/Mn, Cu/Zn, Fe/Zn, Cu/Mo), обнаружена зависимость ряда соотношений от условий произрастания. Полученные данные могут служить основой для сравнительного анализа сбалансированности основных элементов питания деревьев *L. sibirica* на других территориях.

Ключевые слова: *Larix sibirica*, хвоя, макроэлементы, микроэлементы, ICP MS, Предбайкалье.

Исследования выполнены в рамках госзаданий: №121030900138-8 (ИОЭБ СО РАН) и №122041100045-2 (СИФИБР СО РАН).

Введение

Лиственница сибирская (*Larix sibirica* Ledeb – семейство Pinaceae) – одна из основных лесообразующих пород Предбайкалья. Ее древесина широко используется в деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, лесохимической и фармацевтической промышленности. Биологически активные фенольные соединения, выделенные из древесины (дигидрокверцетин, дигидрокемпферол), обладают антиоксидантными и противовоспалительными эффектами [1–3], а полисахарид арабиногалактан используется в качестве источника пищевых волокон, обладающих иммуномодулирующим действием [4].

В то же время при лесозаготовках и получении продукции из древесины почти половина биомассы деревьев (в виде веток, хвои, опилок) остается неиспользуемой. Отсутствие технологии по переработке древесной зелени лиственницы (хвои и веток), возможно, связано с недостаточной изученностью ее химического состава. Анализ литературных данных показал, что метаболом хвои *L. sibirica* до сих пор слабоизучен

Афанасьева Лариса Владимировна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, e-mail: afanl@mail.ru.

Калугина Ольга Владимировна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, e-mail: olignat32@inbox.ru

Харнухаева Татьяна Михайловна – кандидат биологических наук, научный сотрудник, e-mail: takhar@mai.ru

[5–7], немногочисленны данные и об элементном химическом составе хвои [8–10]. Развитие современных аналитических методов позволяет выявить специфичность метаболомных спектров растений, оценить их пластичность при действии разнообразных факторов среды. Причем сдвиги в метаболомах растений при изменении условий окружающей

* Автор, с которым следует вести переписку.

среды часто бывают связаны с нарушением элементного состава, поскольку многие элементы являются конституционными для целого ряда метаболитов. Очевидно, что элементный состав растений является важной информативной матрицей для характеристики их питательного и биохимического статусов.

Исследование элементного состава хвои *L. sibirica* имеет важное практическое значение. Наблюдаемый дефицит целого ряда макро- и микроэлементов в питании человека и животных на территории России, особенно в регионах с распространением эндемичных заболеваний, обуславливает поиск перспективных для кормопроизводства и фармацевтики растений, природных концентраторов жизненно необходимых элементов. Хвоя *L. sibirica* не является фармакопейным сырьем, но довольно часто используется в народной медицине. Отвары из хвои применяют для лечения симптомов цинги, хвойную лапку скармливают скоту при авитаминозах, кишечных, респираторных заболеваниях и недостатке грубых кормов [11]. Информация о накоплении в растениях ряда элементов, особенно из группы тяжелых металлов, важна для оценки качества растительного сырья и мониторинга состояния окружающей среды.

В связи с перспективностью использования хвои *L. sibirica* как источника жизненно важных макро- и микроэлементов целью данной работы было изучение особенностей их накопления в хвое в зависимости от условий произрастания на территории Предбайкалья.

Экспериментальная часть

Исследования были выполнены в 2020 г. на территории Предбайкалья. Отбор образцов хвои *L. sibirica* проводили на пробных площадях (ПП), заложенных на фоновых участках (ненарушенных антропогенными факторами), с использованием рекомендаций ICP Forests [12]. Их краткая характеристика приведена в таблице 1.

На каждой ПП закладывали по 3 ключевых участка, на которых с 5–7 деревьев секатором срезали охвоенные побеги, а также отбирали почвенные образцы из верхнего 0–40 см слоя почвы. В лабораторных условиях хвою отделяли от побегов, высушивали до воздушно-сухого состояния, после чего измельчали и просеивали. Параллельно определяли влажность хвои по [13]. В собранных образцах хвои она варьировала в пределах 63–65%. Для определения концентрации неорганических элементов высушенную хвою минерализовали в муфельной печи при 450 °С в течение трех часов, золу растворяли в 0.1 М азотной кислоте. В полученных растворах содержание элементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре SPECTRO ARCOS в аккредитованной лаборатории ГСК ГП «РАЦ» (г. Улан-Удэ, аттестат аккредитации №РОСС RU.0001.511112). Для контроля аналитического качества процедур использовались стандартные образцы NCS DC 73350, относительная ошибка метода не превышала 5–10%. Содержание азота и фтора определяли спектрофотометрически: азота – после мокрого озоления хвои в серной кислоте при 80–120 °С, фтора – после сухого озоления хвои и дистилляции полученной золы с водяным паром в хлорной кислоте, используя сернокислое серебро для удаления сопутствующих примесей хлора. Из почвы извлекали подвижные формы микроэлементов с помощью 1М HCl (Mn, Al, Fe, F, Ba, Sr, Ti, Zn, Cu, Ni, Cr, V, As, Pb, Co, La, Li, Be, Sc, Cd, Y, Sb, Mo, Ce), для перехода в почвенную вытяжку макроэлементов использовали аммонийно-ацетатный буфер [14].

Статистическую обработку результатов проводили с использованием стандартных методов и пакета PAST v3.17. Полученные для каждой ПП данные были проверены на нормальность (Shapiro-Wilk's test, $p < 0.05$) и равенство дисперсий (Levene's test); после чего были рассчитаны средние значения элементов (M) и стандартное отклонение (δ). Оценку изменчивости (вариабельности) химического состава хвои на ПП проводили по значению коэффициента вариации (C_v , %) с учетом шкалы уровней изменчивости, предложенной С.А. Мамаевым [15]: очень низкий – меньше 7%; низкий – 7–15%; средний – 16–25%; повышенный – 26–35%; высокий – 36–50%; очень высокий – больше 50%. Различия между ПП оценивали с помощью пакета several-sample tests (ANOVA, Kruskal-Wallis), при значимом результате использовали критерий множественного сравнения (Tukey's test, $p < 0.05$).

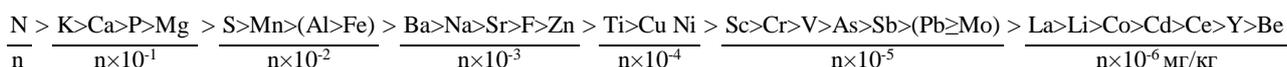
Обсуждение результатов

При сравнительном анализе вариабельности концентрации макро- и микроэлементов в хвое *L. sibirica* на обследованной территории обнаружено, что для большей части элементов величины коэффициентов вариации соответствуют низкому (N, K, Mg, P, Na, Zn, F, Sc, Sb, Pb, Mo) и среднему (Ca, S, Al, Fe, Ti, Cu, Ni,

As, Cr, V, Cd, Ce, Y, Be) уровню изменчивости, что свидетельствует об относительной однородности рассматриваемых совокупностей (табл. 2). Повышенные и высокие уровни изменчивости ($C_v \geq 25\%$) отмечены для Mn, Ba, Sr, Co, La и Li. Большой разброс концентраций этих элементов в хвое, возможно, связан с различной интенсивностью их накопления деревьями в разных лесорастительных условиях. Было отмечено, что в сосняках разнотравных содержание марганца, стронция и кобальта в хвое *L. sibirica* почти в два раза выше, чем в остальных типах леса, а лития – в три раза выше. Подобная тенденция, хотя и менее выраженная, также характерна для серы, тогда как концентрация лантана и бария в хвое не зависела от типа леса.

При сопоставлении данных о содержании биогенных элементов с низким и средним уровнем варьирования в хвое *L. sibirica* с их концентрацией в верхнем почвенном слое выявлены корреляционные связи невысокого уровня значимости ($r=0.12-0.43$, $P<0.05$). Отсутствовали значимые корреляционные зависимости и между содержанием в почве и хвое деревьев токсичных элементов, таких как свинец, кадмий, мышьяк, фтор, алюминий, что может свидетельствовать о хорошей буферной способности почв по отношению к данным элементам, препятствующей их избыточному поступлению в ассимиляционные органы. Корреляционные связи более высокого уровня значимости ($r=0.52-0.64$, $P<0.05$) обнаружены между содержанием в почве и хвое деревьев марганца, стронция, лития и кобальта, что свидетельствует о значимом влиянии почвенных условий на интенсивность накопления этих элементов деревьями.

Для определения типа минерального питания *L. sibirica* построены ряды накопления элементов на основе их количественного содержания в хвое. Нами было выделено семь групп элементов, причем на большей части ПП выделенные группы достаточно стабильны (поэтому для примера приведем один ряд накопления):



Установлено, что *L. sibirica* характеризуется калиево-азотным типом минерального питания, причем последовательность макроэлементов в рядах накопления сохраняется на всех обследованных ПП. Влияние условий произрастания в основном сказывается на перемещении микроэлементов внутри своих концентрационных групп. Так, наибольшая внутригрупповая подвижность отмечена для ультрамикроэлементов ($n \times 10^{-6}$), положение которых в рядах накопления варьирует на значительной части ПП. На ряде ПП в группу более высокого накопления переходят свинец и молибден, внутри своих групп также подвижны марганец, стронций, барий, мышьяк.

Таблица 1. Краткая характеристика пробных площадей

Номер пробной площади	Расположение пробной площади	Тип леса	Состав древостоя	Полнота древостоя
1	Братский р-н Иркутской области, окрестности с. Кобляково (56°37', 101°28'; 326 м над у.м.)	Смешанный лес толокнянковый	3Б3Л3С1Е	0.7
2	Братский р-н Иркутской области, окрестности пос. Бурнинская Вихоря (56°21', 101°35'; 328 м над у.м.)	Сосняк разнотравный	10С	0.7
3	Братский р-н Иркутской области, окрестности пос. Пашенный (56°22', 102°17'; 556 м над у.м.)	Сосняк бруснично-разнотравный	9С1Л	0.8
4	Братский р-н Иркутской области, окрестности пос. Зяба (56°22', 102°09'; 467 м над у.м.)	Сосняк осоковый	5С3Л2Б	0.7
5	Братский р-н Иркутской области, урочище Дальнее (56°15', 101°09'; 406 м над у.м.)	Сосняк зеленомошно-разнотравный	7С2Е1Л	0.8
6	Тайшетский р-н Иркутской области, окрестности с. Тракт-Ужет (56°15', 98°14'; 357 м над у.м.)	Сосняк бруснично-разнотравный	5С2П2Л1Е	0.8
7	Тайшетский р-н Иркутской области, окрестности пос. Квиток (56°04', 98°35'; 310 м над у.м.)	Сосняк разнотравный	8С2Б	0.7
8	Тайшетский р-н Иркутской области, окрестности с. Тагул (55°33', 97°41'; 311 м над у.м.)	Сосняк разнотравный	8С2Б	0.7
9	Тайшетский р-н Иркутской области, окрестности с. Патриха (55°17', 97°53'; 375 м над у.м.)	Сосняк разнотравный	8С2Л	0.7
10	Иркутский р-н Иркутской области, окрестности с. Моты (52°04', 103°53'; 408 м над у.м.)	Сосняк разнотравный	9С1Л	0.8

Таблица 2. Концентрация химических элементов в хвое *Larix sibirica* на территории Предбайкалья (мг/кг сухого вещества)

Элемент	Пробные площади										Cv*, %	Кларк [16]
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
N	17123	20218	18498	18506	17912	18160	17530	19940	18792	18456	7	25000
K	4425	5502	5722	6572	5718	6127	4627	6070	6150	5323	12	19000
Ca	3641	4995	4779	3394	3091	5165	4441	4512	4343	4895	17	10000
P	2233	2986	2386	2702	2079	2706	2221	3215	3031	2598	15	2000
Mg	2026	2883	1949	2641	1943	2167	1862	2155	2190	2412	15	2000
S	539	759	561	381	525	406	678	669	715	721	22	3000
Mn	510	688	542	378	404	366	889	1007	1027	897	40	200
Al	161	133	140	89.4	94.1	113	101	108	133	88.5	21	80
Fe	105	87.7	133	87.3	90.2	98.1	71.5	102	108	86.5	17	150
Ba	45.1	63.1	50.7	47.9	41.1	58.8	30.7	74.8	62.6	33.5	28	40
Na	42.7	53.3	49.4	40.7	35.4	48.1	43.7	55.7	49.6	46.0	13	150
Sr	30.5	71.8	41.2	25.1	41.5	38.9	59.2	87.3	54.4	68.5	38	50
F	23.6	23.9	21.1	19.7	26.7	28.8	28.9	26.7	27.5	25.9	12	2–30**
Zn	12.7	14.1	12.9	11.9	14.8	10.8	11.9	13.4	16.7	10.9	14	50
Ti	6.82	5.76	9.11	5.69	9.37	6.31	5.69	5.79	7.58	4.75	23	5
Cu	2.59	3.97	3.87	4.12	3.14	4.75	3.32	4.23	4.80	4.42	18	10
Ni	1.06	1.08	1.11	0.78	0.92	1.48	1.45	1.07	1.08	1.42	20	1.5
Sc	0.74	0.82	0.86	0.64	0.57	0.79	0.67	0.89	0.82	0.76	14	0.2–2**
Cr	0.46	0.26	0.45	0.41	0.29	0.28	0.28	0.41	0.49	0.36	23	0.5
V	0.30	0.25	0.31	0.21	0.22	0.23	0.20	0.27	0.26	0.20	16	0.5
As	0.22	0.31	0.24	0.20	0.21	0.30	0.23	0.31	0.24	0.24	16	0.1–1**
Sb	0.21	0.26	0.24	0.20	0.17	0.24	0.21	0.27	0.24	0.23	13	0.1–7**
Pb	0.10	0.11	0.10	0.08	0.07	0.11	0.09	0.11	0.11	0.10	13	1
Mo	0.08	0.10	0.10	0.08	0.07	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	12	0.5
La	0.07	0.05	0.05	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	31	0.2
Co	0.07	0.07	0.07	0.04	0.04	0.04	0.13	0.12	0.12	0.12	43	0.02–1**
Li	0.05	0.07	0.03	0.03	0.02	0.02	0.06	0.06	0.07	0.07	44	0.2
Cd	0.05	0.06	0.08	0.06	0.05	0.06	0.08	0.07	0.08	0.08	19	0.05
Ce	0.05	0.05	0.05	0.04	0.07	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	15	0.5
Y	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	14	0.2
Be	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	25	0.01

Примечание: *Cv, % – коэффициент вариации; ** – приведены данные по [17].

Концентрации большинства рассмотренных химических элементов (N, P, Mg, Al, Fe, Sr, Ba, F, Ti, Ni, Sc, Cr, As, Sb, Co, Cd, Be) в хвое *L. sibirica* были в пределах или незначительно отличались (коэффициент концентрации (K_k) < 2) от кларковых значений, установленных для растений мира [16, 17]. Превышение кларка отмечено для Mn (коэффициент концентрации (K_k) = 2.1–5.1), ниже кларковых значений были концентрации K (K_k = 2.9–4.3), Ca (K_k = 2.1–3.2), S (K_k = 4.2–7.9), Na (K_k = 2.7–4.2), Zn (K_k = 3.0–4.6), Cu (K_k = 2.1–3.9), Mo (K_k = 5.0–7.1). Почти на порядок меньше кларка в хвое были концентрации Pb, La, Li, Ce, Y.

Сбалансированность химического состава растений является одним из основных условий их нормального роста и развития. Для ее оценки помимо абсолютных значений концентраций элементов в ассимиляционных органах растений, важным также является анализ их количественных (со)отношений в сухом веществе, позволяющий выявить скрытый дефицит или избыток того или иного элемента [18]. Так, одним из важнейших показателей гомеостатического состояния растений является соотношение N : P : K [19]. Для *L. sibirica* оптимальные значения этого показателя неизвестны, тогда как оптимальный рост *Pinus sylvestris* наблюдается, когда это соотношение составляет 71 : 8 : 21 [20], а *Larix decuda* 69 : 6 : 25 [21]. Полученные нами данные (табл. 3) показали, что диапазон варьирования долей элементов в этом соотношении у *L. sibirica* довольно узкий N (67–71), P (8–11), K (19–23), что может свидетельствовать о его поддержке растениями на относительно стабильном уровне, необходимом для сохранения устойчивого состояния, благоприятного для жизнедеятельности данного вида. Следует отметить, что в хвое *L. sibirica* доля фосфора выше, а калия ниже, чем в хвое *L. decuda*. Отношение P/N широко применяется в лесном хозяйстве для оценки эффективности поглощения и использования растениями фосфора. Считается, что при значении ниже 0.12 растения испытывают дефицит фосфора [18]. Исходя из полученных нами данных, на обследованной территории деревья *L. sibirica* в достаточной мере обеспечены фосфором.

Таблица 3. (Co)отношение элементов в хвое *Larix sibirica* на территории Предбайкалья

№ ПП	N : P : K*	P/N	K/Ca	K/Mg	K/P	Ca/Mg	Fe/Mn	Cu/Zn	Fe/Zn	Cu/Mo
1	72 : 9 : 19	0.13	1.2	2.2	2.0	1.8	0.21	0.20	8.3	32.3
2	70 : 10 : 20	0.15	1.1	1.9	1.8	1.7	0.13	0.28	6.2	39.7
3	70 : 9 : 21	0.13	1.2	2.9	2.4	2.5	0.25	0.30	10.3	38.7
4	67 : 10 : 23	0.15	1.9	2.5	2.4	1.3	0.23	0.35	7.3	51.5
5	70 : 8 : 22	0.12	1.8	2.9	2.8	1.6	0.22	0.21	6.1	44.9
6	67 : 10 : 23	0.15	1.2	2.8	2.3	2.4	0.27	0.43	9.1	47.5
7	72 : 9 : 19	0.13	1.0	2.5	2.1	2.4	0.08	0.28	6.0	36.9
8	68 : 11 : 21	0.16	1.3	2.8	1.9	2.1	0.10	0.32	7.6	42.3
9	67 : 11 : 22	0.16	1.4	2.8	2.0	2.0	0.11	0.29	6.5	48.0
10	70 : 10 : 20	0.14	1.1	2.2	2.0	2.0	0.10	0.40	7.9	44.2

Примечание: *соотношение вычисляли как процентную долю каждого элемента от суммы трех сравниваемых элементов в сухом веществе хвои.

При расчетах отношений K/Ca, K/Mg, K/P обнаружено, что увеличение доли калия в хвое больше влияет на поглощение кальция, чем магния и фосфора. Более широкий диапазон варьирования отмечен для отношения, отражающего активность процесса фотосинтеза (Fe/Mn), по сравнению с отношением, отражающим пропорциональность обеспечения металлами процессов ферментосинтеза (Cu/Zn). Учитывая, что оптимальной для незагрязненной растительности суши является величина Cu/Zn равная 0.27 [22], можно заключить, что на большей части обследованной территории Предбайкалья отношение Cu/Zn в хвое деревьев оптимально, несмотря на выявленный дефицит этих элементов в хвое. Отношение Fe/Mn часто рассматривается в работах в качестве показателя оптимальности минерального питания растений. При этом многие авторы, ссылаясь на данные А. Kabata-Pendias [17], полагают, что оптимальный диапазон этого отношения в растениях составляет 1.5–2.5. В то же время наши многолетние исследования показывают, что для хвойных видов, в частности, для *Pinus sylvestris* значения этого отношения намного ниже – 0.2–0.3 [23]. Причем если рассчитать отношение Fe/Mn для данных хвои сосновых деревьев, приводимых в работе [17], то это отношение также будет 0.3 для молодой хвои и 0.5 – для старой. Поэтому для оценки состояния хвойных деревьев оптимальный диапазон отношения Fe/Mn, на наш взгляд, требует тщательной верификации. На обследованной нами территории отношение Fe/Mn было почти в два раза ниже в сосняках разнотравных, за счет более высокого содержания марганца в хвое.

Взаимный антагонизм Zn и Fe в растениях чаще проявляется как конкуренция при комплексообразовании в корнях и транслокации из корней в надземные органы растений. Считается, что оптимальное отношение Fe/Zn в кормовых растениях составляет 1.7. За счет очень высокого содержания железа в степной растительности Забайкалья это отношение значительно выше – 9.5 [24]. В хвое *L. sibirica* отношение Fe/Zn также достаточно высокое, что отражает выраженный дефицит цинка, характерный для многих растений Байкальского региона.

Нарушение отношения Cu/Mo при высоких концентрациях молибдена в кормовых растениях может привести к возникновению мочекаменной болезни у сельскохозяйственных животных. Оптимальное отношение этих элементов в растениях составляет 12–16, в степной растительности Забайкалья оно часто значительно ниже – 3.8 [24]. В хвое *L. sibirica* отношение Cu/Mo довольно высоко, что связано с низким содержанием молибдена – не более 0.1 мг/кг, при этом его среднее содержание в растениях составляет 1 мг/кг [17].

Как уже было отмечено, элементный химический состав хвои *L. sibirica* слабо изучен, поэтому представляет интерес провести сравнение полученных нами данных с результатами, приводимыми авторами для *L. sibirica* на других территориях, а также для других видов лиственницы. Обнаружено, что в Западном Забайкалье хвоя *L. sibirica* [9] содержит довольно близкие концентрации Mn, Sr, Ba, Zn, Cu, As, Co, Cd, тогда как содержание Pb выше, а Ni, Cr, V ниже полученных нами данных (табл. 4). Более высокие концентрации Sr, Pb, Cr и Mo обнаружены в хвое деревьев на территории Монголии [9], тогда как уровень Mn был почти в шесть раз ниже. Хвоя *Larix gmelinii* в Восточном Забайкалье содержит довольно близкие концентрации элементов, за исключением более высокого содержания Cr, As и Ti [25]. На территории Якутии [26] содержание макроэлементов в хвое *L. gmelinii* в 1.5–4.2 раза выше, чем в хвое *L. sibirica* на обследуемой нами территории. Примечательно, что концентрация микроэлементов также в несколько раз превосходит полученные нами данные, за исключением марганца, содержание которого было на порядок ниже. Хвоя *L. cajanderi* [27] характеризуется близкими значениями макро- и микроэлементов, тогда как хвоя *Larix decidua* [21] содержит меньше P, Mg, Mn. В целом, проведенное сравнение еще раз показало, насколько слабо изучен элементный химический состав

хвои не только *L. sibirica*, но и других видов лиственницы. Учитывая, что представители рода *Larix* (*L. sibirica*, *L. gmelinii*, *L. cajanderi*) являются лесообразующими породами на большом протяжении бореальных лесов, изучению их химического состава необходимо уделить большее внимание.

Поскольку древесная зелень (хвоя, листья, мелкие ветви) активно используется в животноводстве при производстве кормов (хвойно-витаминной муки, кормовых гидролизных дрожжей) [28, 29], мы провели оценку возможности применения хвои *L. sibirica* в качестве потенциального источника биологически важных макро- и микроэлементов для сельскохозяйственных животных. Установлено, что 0.5 кг сухой хвои (или примерно 1.5 кг сырой хвои) могут обеспечить суточную потребность организма крупного рогатого скота в Mn. Кроме того, в 1000 г сухой хвои содержится от 10 до 30% суточной нормы К, Са, Р, Mg, Fe, Cu (табл. 3). Следует также отметить, что содержание токсичных металлов в хвое было ниже предельно допустимых концентраций, установленных для пищевых и лекарственных растений [30]: Cd (1 мг/кг), Pb (6 мг/кг), As (0.5 мг/кг). Это означает, что при более глубоком изучении хвоя *L. sibirica* может быть рекомендована в качестве потенциального источника макро- и микроэлементов для профилактики элементозов.

Таблица 4. Содержание химических элементов в хвое разных видов лиственницы, мг/кг сухого вещества

Элемент	<i>Larix sibirica</i>			<i>Larix gmelinii</i>		<i>Larix cajanderi</i>	<i>Larix decidua</i>	Суточная потребность КРС мг/сут [29]
	Данные авторов	Западное Забайкалье [10]	Монголия (Эрдэнэт) [10]	Восточное Забайкалье [25]	Якутия [26]	Якутия [27]	Германия [21]	
K	5849±384	13790	4500	6300	32000
Ca	4525±511	8400	3300	3800	34000
P	2481±412	3400	...	1400	23000
Mg	2092±268	8960	...	1100	10000
Mn	666±274	603	126	398	65.8	300	172	234
Fe	95.3±18.2	4120	67	131	305
Sr	44.3±11.8	51	101	78.4	...	23
Ba	50.4±14.6	66	61
F	24.9±2.9
Zn	13.8±1.9	11.5	9.2	19.5	109.2	20	28	223
Ti	6.6±1.6	15.1
Cu	4.1±0.6	3.3	5.5	5.44	17.1	4.1	3	40
Ni	1.1±0.2	0.38	0.88	0.83
Cr	0.36±0.02	0.04	0.73	1.28
V	0.25±0.03	0.07	0.32
As	0.02±0.04	0.04	0.07	0.23	...	0.16
Pb	0.09±0.01	0.23	0.25	1.01	0.21	0.56
Mo	0.09±0.01	0.07	0.42	0.03	2.13	0.02
Co	0.08±0.03	0.09	0.13	0.13	1.58	3.2
Cd	0.05±0.01	0.02	0.01	0.07	0.001	0.05

Примечание: ... – данные отсутствуют, КРС – крупный рогатый скот.

Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что на территории Предбайкалья в хвое *L. sibirica* диапазон варьирования большей части проанализированных элементов соответствует низкому ($C_v=7-15\%$) и среднему ($C_v=16-25\%$) уровню. Повышенные и высокие уровни изменчивости ($C_v \geq 25\%$) отмечены для Mn, Ba, Sr, Co, La и Li, причем содержание Mn, Sr, Co и Li в хвое в значительной степени зависело от лесорастительных условий и концентрации подвижных форм элементов в почве.

Показано, что *L. sibirica* характеризуется калиево-азотным типом минерального питания, в рядах накопления выделено семь концентрационных групп, при этом наибольшая внутригрупповая подвижность отмечена для ультрамикроэлементов ($n \times 10^{-6}$ мг/кг).

Определен диапазон варьирования количественных со(отношений) элементов в сухом веществе хвои *L. sibirica*, который может служить основой для сравнительного анализа сбалансированности основных элементов питания деревьев на других территориях.

Установлено, что 0.5 кг сухой хвои *L. sibirica* может обеспечить до 100% суточной потребности организма крупного рогатого скота в Mn.

Список литературы

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Иванова С.З., Онучина Н.А., Бабкин Д.В. Биологически активные экстрактивные вещества из древесины лиственницы // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. №9. С. 363–367.
2. Kolhir V.K., Bykov V.A., Baginskaja A.I., Sokolov S.Y., Glazova N.G., Leskova T.E., Sakovich G.S. Antioxidant activity of a dihydroquercetin isolated from *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr. wood // Phytotherapy research. 1996. Vol. 10. Pp. 478–482.
3. Loers G., Yashunsky D.V., Nifantiev N.E., Schachner M. Neural cell activation by phenolic compounds from the Siberian Larch (*Larix sibirica*) // J. Nat. Prod. 2014. Vol. 77(7). Pp. 1554–1561. DOI: 10.1021/np4009738.
4. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования (обзор) // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 27–37.
5. Миксон Д.С., Рошин В.С. Групповой состав и кислоты хвои лиственницы сибирской разного периода вегетации // Химия растительного сырья. 2019. №4. С. 207–214. DOI: 10.14258/jcprgm.2019045477.
6. Чекушкина Н.В., Шаталина Н.В., Ефремов А.А. Состав эфирного масла лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 103–105.
7. Судачкова Н.Е., Милюткина И.Л., Романова Л.И. Биохимическая адаптация хвойных к стрессовым условиям Сибири. Новосибирск, 2012. 178 с.
8. Saltan N.V., Sviatkovskaya E. A. Ecophysiological features of *Larix sibirica* in urban ecosystems of the Kola north in the railway influence zone // Czech polar reports. 2021. Vol. 11 (2). Pp. 305–317. DOI: 10.5817/CPR2021-2-21.
9. Тимофеев И.В. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах и древесных растениях зоны влияния Дзидинского W-Mo (Россия) и Эрдэнэтского Cu-Mo (Монголия) комбинатов: дис. ... канд. геогр. наук. М., 2016. 210 с.
10. Afanasyeva L.V., Kalugina O.V., Mikhailova T.A. The effect of aluminum smelter emissions on nutritional status of coniferous trees (Irkutsk Region, Russia) // Environmental Science and Pollution Research. 2021. Vol. 28 (44). Pp. 62605–62615. DOI: 10.1007/s11356-021-15118-4.
11. Ligaa U., Davaasuren B., Ninjil N. Medicinal plants of Mongolia used in Western and Eastern medicine. Moscow, 2009. 378 p.
12. 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. URL: <http://www.icp-forests.org/Manual.htm>.
13. Методы биохимического исследования растений / под ред. А.И. Ермакова. Л., 1987. 430 с.
14. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л.А. Воробьевой. М., 2006. 400 с.
15. Мамаев С.А. Основные принципы методики исследования внутривидовой изменчивости древесных растений // Индивидуальная и эколого-географическая изменчивость растений. Свердловск, 1975. С. 3–14.
16. Dunn C.E. New perspectives on biogeochemical exploration // Fifth decennial international conference on mineral exploration: proceedings of the exploration 07. Toronto, Canada, 2007. Pp. 249–261.
17. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants, 4th edn. CRC Press, BocaRaton, USA, 2011. 505 p.
18. Mandre M. Vertical gradients of mineral elements in *Pinus sylvestris* crown in alkalised soil // Environ. Monit. Assess. 2009. Vol. 159. Pp. 111–124. DOI: 10.1007/s10661-008-0616-8.
19. Придача В.Б. Соотношение N : P : K как гомеостатический показатель функционального состояния хвойных растений в разных экологических условиях: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Петрозаводск, 2002. 24 с.
20. Справочник по применению удобрений в лесном хозяйстве. М., 1977. 312 с.
21. Gottlein A., Baier R., Mellert K.H. Neue ernahrungskennwerte fur die forstlichen hauptbaumarten in Mitteleuropa – eine statistische herleitung aus van den Burg`s literaturzusammenstellung // Allg. Forst- u. J.-Ztg. 2011. Vol. 182. Pp. 173–186.
22. Елпатьевский П.В., Аржанова В.С. Геохимия ландшафтов и техногенез. М., 1990. 196 с.
23. Михайлова Т.А., Бережная Н.С., Игнатъева О.В. Элементный состав хвои и морфометрические параметры сосны обыкновенной в условиях техногенного загрязнения. Иркутск, 2006. 134 с.
24. Кашин В.К. Особенности накопления микроэлементов степной растительностью Западного Забайкалья // Агрохимия. 2014. №6. С. 69–76.
25. Филенко Р.А., Юргенсон Г.А. Первые данные о биогеохимии растений Каменско-Черновского пегматитового поля (Восточное Забайкалье) // Ученые записки ЗаБГГПУ. 2011. №1 (36). С. 209–213.
26. Попова М.Г. Микронутриентный состав древесных растений Центральной Якутии // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. 2015. №6. С. 7–9.
27. Artamonova S.Yu., Zhuravskaya A.N. SR-XRFA in biogeochemical studies: elemental composition of larch tissues (*Larix cajanderi* Mayr.) of the Kuranakh Gold ore field (Russia, Yakutia) // International conference "Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application". Novosibirsk, 2016. Pp. 288–294.
28. Коноваленко Л.Ю. Использование кормовых ресурсов леса в животноводстве: науч. анализ. обзор. М., 2011. 52 с.
29. Нормы потребностей молочного скота и свиней в питательных веществах / под ред. Р.В. Некрасова и др. М., 2018. 290 с.
30. СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. М., 2001. 180 с.

Поступила в редакцию 15 февраля 2023 г.

После переработки 7 июля 2023 г.

Принята к публикации 7 июля 2023 г.

Для цитирования: Афанасьева Л.В., Калугина О.В., Харпухаева Т.М. Элементный химический состав хвои *Larix sibirica* в Предбайкалье // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 259–267. DOI: 10.14258/jcprgm.20230412564.

Afanasyeva L.V.¹, Kalugina O.V.^{2*}, Kharpukhaeva T.M.¹ ELEMENTAL CHEMICAL COMPOSITION OF THE *LARIX SIBIRICA* NEEDLE IN THE PREDBAIKALIA

¹ Institute of General and Experimental Biology SB RAS, ul. Sakhyanovoy, 6, Ulan-Ude, 670047 (Russia)

² Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry SB RAS, ul. Lermontova, 132, Irkutsk, 664033 (Russia), e-mail: olignat32@inbox.ru

The content of 31 chemical elements in the *Larix sibirica* needles growing in the Predbaikalia was determined using the ICP MS. Most of the elements in the needles are characterized by low (N, K, Mg, P, Na, Zn, F, Sc, Sb, Pb, Mo, Be) and medium (Ca, S, Al, Fe, Ti, Cu, Ni, As, Cr, V, Cd, Ce, Y) level of variability. High coefficients of variation (> 36%) were found for Mn, Sr, Co, and Li; their concentration in needles depended on growing conditions (forest type), including the level of mobile forms in the soil. It was shown *L. sibirica* is characterized by potassium-nitrogen type of mineral nutrition. The sequence of macroelements in the rows of accumulation is constant; the group of ultramicroelements ($n \times 10^{-6}$ mg/kg) is characterized by a high mobility. The ratios of physiologically important elements (N/P/K, P/N, K/Ca, K/Mg, K/P, Ca/Mg, Fe/Mn, Cu/Zn, Fe/Zn, Cu/Mo) in the dry matter of needles have been established; the dependence of several ratios on growth conditions was found. The data obtained can serve as a basis for a comparative analysis of the balance of the main nutrients of *L. sibirica* in other territories.

Keywords: *Larix sibirica*, needles, macroelements, microelements, ICP MS, Predbaikalia.

References

- Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Malkov Yu.A., Ivanova S.Z., Onuchina N.A., Babkin D.V. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2001, no. 9, pp. 363–367. (in Russ.).
- Kolhir V.K., Bykov V.A., Baginskaja A.I., Sokolov S.Y., Glazova N.G., Leskova T.E., Sakovich G.S. *Phytotherapy research*, 1996, vol. 10, pp. 478–482.
- Loers G., Yashunsky D.V., Nifantiev N.E., Schachner M. *J. Nat. Prod.*, 2014, vol. 77(7), pp. 1554–1561. DOI: 10.1021/np4009738.
- Medvedeva Ye.N., Babkin V.A., Ostroukhova L.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2003, no. 1, pp. 27–37. (in Russ.).
- Mikson D.S., Roshchin V.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 207–214. DOI: 10.14258/jcprm.2019045477. (in Russ.).
- Chekushkina N.V., Shatalina N.V., Yefremov A.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2008, no. 3, pp. 103–105. (in Russ.).
- Sudachkova N.Ye., Milyutina I.L., Romanova L.I. *Biokhimicheskaya adaptatsiya khvoynykh k stressovym usloviyam Sibiri*. [Biochemical adaptation of conifers to stressful conditions in Siberia]. Novosibirsk, 2012, 178 p. (in Russ.).
- Saltan N.V., Sviatkovskaya E. A. *Czech polar reports*, 2021, vol. 11 (2), pp. 305–317. DOI: 10.5817/CPR2021-2-21.
- Timofeyev I.V. *Tyazhelyye metally i metalloidy v pochvakh i drevesnykh rasteniyakh zony vliyaniya Dzhidinskogo W-Mo (Rossiya) i Erdenetskogo Cu-Mo (Mongoliya) kombinatov: dis. ... kand. geogr. nauk*. [Heavy metals and metalloids in soils and woody plants in the zone of influence of the Dzhida W-Mo (Russia) and Erdenet Cu-Mo (Mongolia) plants: dis. ...cand. geogr. Sci.]. Moscow, 2016, 210 p. (in Russ.).
- Afanasyeva L.V., Kalugina O.V., Mikhailova T.A. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, vol. 28 (44), pp. 62605–62615. DOI: 10.1007/s11356-021-15118-4.
- Ligaa U., Davaasuren B., Ninjil N. *Medicinal plants of Mongolia used in Western and Eastern medicine*. Moscow, 2009. 378 p.
- 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. URL: <http://www.icp-forests.org/Manual.htm>.
- Metody biokhimicheskogo issledovaniya rasteniy*. [Methods of biochemical research of plants], ed. A.I. Yermakov. Leningrad, 1987, 430 p. (in Russ.).
- Teoriya i praktika khimicheskogo analiza pochv*. [Theory and practice of chemical analysis of soils], ed. L.A. Vorob'yeva. Moscow, 2006, 400 p. (in Russ.).
- Mamayev S.A. *Individual'naya i ekologo-geograficheskaya izmenchivost' rasteniy*. [Individual and ecological-geographical variability of plants]. Sverdlovsk, 1975, pp. 3–14. (in Russ.).
- Dunn C.E. *Fifth decennial international conference on mineral exploration: proceedings of the exploration 07*. Toronto, Canada, 2007, pp. 249–261.
- Kabata-Pendias A. *Trace elements in soils and plants, 4th edn*. CRC Press, Boca Raton, USA, 2011, 505 p.
- Mandre M. *Environ. Monit. Assess*, 2009, vol. 159, pp. 111–124, DOI: 10.1007/s10661-008-0616-8.
- Pridacha V.B. *Sootnosheniye N : P : K kak gomeostaticheskiy pokazatel' funktsional'nogo sostoyaniya khvoynykh rasteniy v raznykh ekologicheskikh usloviyakh: avtoref. dis. ... kand. biol. nauk*. [The N : P : K ratio as a homeostatic indicator of the functional state of coniferous plants in different environmental conditions: abstract of thesis. dis. ...cand. biol. Sci.]. Petrozavodsk, 2002, 24 p. (in Russ.).
- Spravochnik po primeneniyu udobreniy v lesnom khozyaystve*. [Handbook on the use of fertilizers in forestry]. Moscow, 1977, 312 p. (in Russ.).
- Gottlein A., Baier R., Mellert K.H. *Allg. Forst- u. J.-Ztg.*, 2011, vol. 182, pp. 173–186.
- Yelpat'yevskiy P.V., Arzhanova V.S. *Geokhimiya landshaftov i tekhnogenez*. [Geochemistry of landscapes and technogenesis]. Moscow, 1990, 196 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

23. Mikhaylova T.A., Berezhnaya N.S., Ignat'yeva O.V. *Elementnyy sostav khvoi i morfometricheskiye parametry sosny obyknovennoy v usloviyakh tekhnogenogo zagryazneniya*. [Elemental composition of needles and morphometric parameters of Scots pine under conditions of technogenic pollution]. Irkutsk, 2006, 134 p. (in Russ.).
24. Kashin V.K. *Agrokhiimiya*, 2014, no. 6, pp. 69–76. (in Russ.).
25. Filenko R.A., Yurgenson G.A. *Uchenyye zapiski ZabGGPU*, 2011, no. 1 (36), pp. 209–213. (in Russ.).
26. Popova M.G. *Doklady Rossiyskoy akademii sel'skokhozyaystvennykh nauk*, 2015, no. 6, pp. 7–9. (in Russ.).
27. Artamonova S.Yu., Zhuravskaya A.N. *International conference "Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application"*. Novosibirsk, 2016, pp. 288–294.
28. Konovalenko L.YU. *Ispol'zovaniye kormovykh resursov lesa v zhivotnovodstve: nauch. analit. obzor*. [Use of forest feed resources in animal husbandry: scientific. analyte review]. Moscow, 2011, 52 p. (in Russ.).
29. *Normy potrebnostey molochnogo skota i sviney v pitatel'nykh veshchestvakh*. [Nutrient requirements for dairy cattle and pigs], ed. R.V. Nekrasov et al. Moscow, 2018, 290 p. (in Russ.).
30. *SanPiN 2.3.2.1078-01. Gigiyenicheskiye trebovaniya bezopasnosti i pishchevoy tsennosti pishchevykh produktov*. [SanPiN 2.3.2.1078-01. Hygienic requirements for food safety and nutritional value]. Moscow, 2001, 180 p. (in Russ.).

Received February 15, 2023

Revised July 7, 2023

Accepted July 7, 2023

For citing: Afanasyeva L.V., Kalugina O.V., Kharpukhayeva T.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 259–267. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230412564.

