

ОПТИКА КЛАСТЕРОВ, АЭРОЗОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ

УДК 535.36; 582.475-145:504.5

Формирование вторичных органических аэрозолей на поверхности хвои и их поступление в полог зимнего леса под воздействием радиометрического фотофореза

М.П. Тентюков^{✉ 1,2}, Б.Д. Белан¹, Д.В. Симоненков¹, В.И. Михайлов^{3*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Сыктывкарский государственный университет им. Питиримы Сорокина
167001, г. Сыктывкар, пр. Октябрьский, 55

³Институт химии ФИЦ Коми НЦ Уральского отделения РАН
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

Поступила в редакцию 19.01.2022 г.;
после доработки 5.03.2022 г.;
принята к печати 1.04.2022 г.

Анализируются результаты лазерной гранулометрии нанодисперсной фракции осевшего аэрозольного вещества и УФ-спектрометрии водных смывов с поверхности разновозрастной хвои четырех видов лесообразующих пород растений. Оценена активность эфлоресценции фенольных соединений на поверхность разновозрастной хвои в период зимнего покоя растений. Показана возможность образования вторичных органических аэрозолей в результате фотоактивированных реакций между фенольными соединениями и осажденным аэрозольным веществом. Обсуждается возможность поступления вторичных органических аэрозолей в полог зимнего леса под воздействием радиометрического фотофореза. Предполагается, что фотофорез вторичных аэрозолей в поле уходящего с поверхности снежного покрова ИК-излучения («снеговой» фотофорез) может существенно влиять на вертикальный перенос вторичных органических аэрозолей в полог хвойного леса зимой.

Ключевые слова: динамическое рассеяние света, УФ-спектрометрия, эфлоресценция, полифенолы, вторичные органические аэрозоли, радиометрический фотофорез, хвоя, зима; dynamic light scattering, UV spectrometry, efflorescence, polyphenols, secondary organic aerosols, radiometric photophoresis, needles, winter.

Введение

В [1] были представлены результаты лазерной гранулометрии и УФ-спектры водных смывов разновозрастной хвои, на основании чего было высказано предположение, что фенольные соединения могут выступать прекурсорами органических аэрозолей. Следует заметить, что фенольные соединения часто встречаются в растительном мире [2–4]. В настоящее время в природе идентифицировано порядка сотни тысяч фенольных соединений [5–7], включая десятки тысяч флавоноидных структур в растениях [8]. Фенольные соединения синтезируются в виде мономеров, олигомеров и полимеров и встречаются практически во всех растительных клетках [9]. Большинство простых фенолов в нормальных условиях представляют собой бесцветные игольчатые кристаллы, которые на воздухе быстро

темнеют. Для них характерен относительно небольшой интервал температур плавления и испарения. Так, температура плавления флавона составляет ~ 100 °С, а кверцетин — 316 °С [2, 3].

Фенольные соединения слабо растворимы в воде и хорошо — в органических растворителях. Их отличает высокая реакционная способность, обусловленная тем, что молекула простого фенола представляет собой полярное соединение, состоящее из бензольного ядра и гидроксильной группы. Полифенолы могут образовывать хелатные соединения с металлами, связываться с органическими кислотами, аминами, алкалоидами; для них свойственны реакции гидроксирования, метилирования, гликозилирования, ацилирования, метоксилирования, конденсации. Немаловажно и то, что фенольные соединения имеют характерные спектры поглощения в определенных областях УФ-спектра [10], это позволяет им в растительных клетках ингибировать процесс образования активных форм кислорода [11, 12]. Фотоингибирование полифенолами, в частности флавоноидами, синглетного кислорода снижает поглощение растениями УФ-излучения

* Михаил Пантелеймонович Тентюков (tentukov@yandex.ru); Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Денис Валентинович Симоненков (simon@iao.ru); Василий Игоревич Михайлов (system14@rambler.ru).

в волновом диапазоне 280–315 нм [13] и защищает растение от фотоокислительного стресса, что важно для жизни хвойных растений зимой.

Сохранение зеленого цвета хвои обусловлено тем, что в хвойных растениях метаболические процессы продолжают и зимой [14]. В условиях, когда фотосинтез прекращается из-за низких температур [15], но сохраняется функционирование хлоропластов хвои [16, 17], существенно возрастает роль полифенолов в защите зеленых листьев хвойных растений от фотоокислительных повреждений [18, 19]. Это обстоятельство дает основание предполагать, что генерирование вторичных органических аэрозолей, связанное с поступлением полифенолов на поверхность хвои при эфлюоресценции, сохраняется и зимой. Поэтому цель настоящей работы – раскрыть особенности генерирования вторичных органических аэрозолей при эфлюоресценции полифенолов на поверхность разновозрастной хвои и выявить механизм их поступления в полог леса в период зимнего покоя растений.

Объекты и методика

Отбор проб хвои выполнен в конце декабря 2021 г.: в период зимнего покоя растений. Модельная площадка располагалась на территории Ботанического сада Сыктывкарского государственного университета им. Питирима Сорокина, находящегося в 4 км к западу от Сыктывкара в пригородной зеленой зоне. Для отбора проб хвои по возрастным фракциям выбрано по два модельных дерева четырех видов: 18–25-летние сосна сибирская (*Pinus sibirica* Rupr Maug Tour) и сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), 10-летний подрост пихты европейской (*Abies alba* Mill.) и 30–40-летняя ель сибирская (*Picea obovata* Lebed.). Пробы хвои по возрастным фракциям отбирались с ветвей II-го порядка из нижней трети кроны каждого вида в пределах восточных румбов (в азимутальном секторе между 45 и 135°). Фракционный состав осевшего аэрозольного вещества в пробах разновозрастной хвои исследовали методом динамического рассеяния света.

Метод динамического рассеяния света. Метод заключается в регистрации временных флуктуаций интенсивности рассеяния лазерного луча в дисперсной среде. При прохождении лазерного луча через локальные концентрации частиц происходит частичное рассеяние света и связанные с ним локальные изменения оптической плотности дисперсной среды, а также приуроченные к ним изменения показателей преломления света. Числовые параметры рассеяния света зависят от размера частиц, интенсивности диффузии частиц и вязкости жидкости [20]. Метод динамического рассеяния света относится к неразрушающим. Он не требует предварительной калибровки и одинаково эффективен как при низких концентрациях частиц, так и при наличии их агрегатов. Измеряемый размер частиц колеблется от 0,5 нм до нескольких микрон. Для метода характерны низкая себестоимость измерений, невысокая погрешность и экспрессность.

Подготовка смывов с хвои для гранулометрического анализа и УФ-спектроскопии. В стеклянные стаканы помещали 30 шт. образцов хвои каждой возрастной фракции и заливали деионизированной водой (50 мл). Затем стаканы переносили в ультразвуковую ванну Сапфир УЗВ-5.7 (рабочая частота – 35 кГц, мощность генератора – 150 Вт), в которой проводилась ультразвуковая обработка образцов в течение 5 мин. Для характеристики размеров наночастиц в пробах использовали лазерный анализатор ZetaSizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). Диапазон измерения частиц – 1–10000 нм. По каждому измерению объемного содержания частиц оптимальное время накопления корреляционной функции автоматически определялось программным обеспечением прибора. После проводилось их усреднение. Объемное содержание фракций наночастиц в образцах рассчитано интегрально по соотношению (%) площади фигур, описывающих данные распределения частиц по размерам в линейных координатах. УФ-спектроскопию водных смывов хвои проводили на спектрофотометре Solar PB2201 (ЗАО «Спектроскопия, Оптика и Лазеры – Авангардные Разработки», Беларусь).

Результаты

Частотное распределение частиц аэрозольного вещества по размерам в водных смывах с листовой поверхности короткохвойных растений (ель сибирская и пихта европейская) в зимних пробах хвои представлено в виде гистограмм распределения (рис. 1, А, Б).

Сравнение гранулометрического состава аэрозольного вещества по шести возрастным фракциям в зимних пробах ели сибирской показало (рис. 1, А-1–А-6), что размеры (D – диаметр) частиц лежат в интервале от 40 ÷ 170 до 3000 ÷ 7000 нм. Распределение частиц – трехмодальное со значительной дисперсией. Преобладают крупные частицы (67% диаметром 3000 ÷ 7000 нм. На долю мелких (40 ÷ 170 нм) и средних (170 ÷ 3000 нм) приходится 2 ÷ 3 и 12 ÷ 48% соответственно.

Результаты для проб хвои пихты европейской несколько отличаются. Так, размеры частиц шести возрастных фракций колеблются от 50 до 1800 нм (рис. 1, Б-1–Б-6) с преобладанием крупных частиц (67 ÷ 81%) диаметром 3000 ÷ 7000 нм. На долю мелких (75 ÷ 300 нм) и средних (300 ÷ 3000 нм) приходится 1 ÷ 5 и 17 ÷ 40%. Распределение частиц, как и в первом случае, трехмодальное и характеризуется значительной дисперсией.

Частотное распределение частиц аэрозольного вещества по размерам в водных смывах с листовой поверхности длиннохвойных растений (сосна сибирская и сосна обыкновенная) в зимних пробах хвои так же представлено на рис. 1, В, Г. Для проб хвои сосны сибирской диаметр частиц шести возрастных фракций колеблется от 50 до 7000 нм (рис. 1, В-1–В-6). Преобладают крупные частицы (50–78%) диаметром 3000 ÷ 7000 нм. На долю мел-

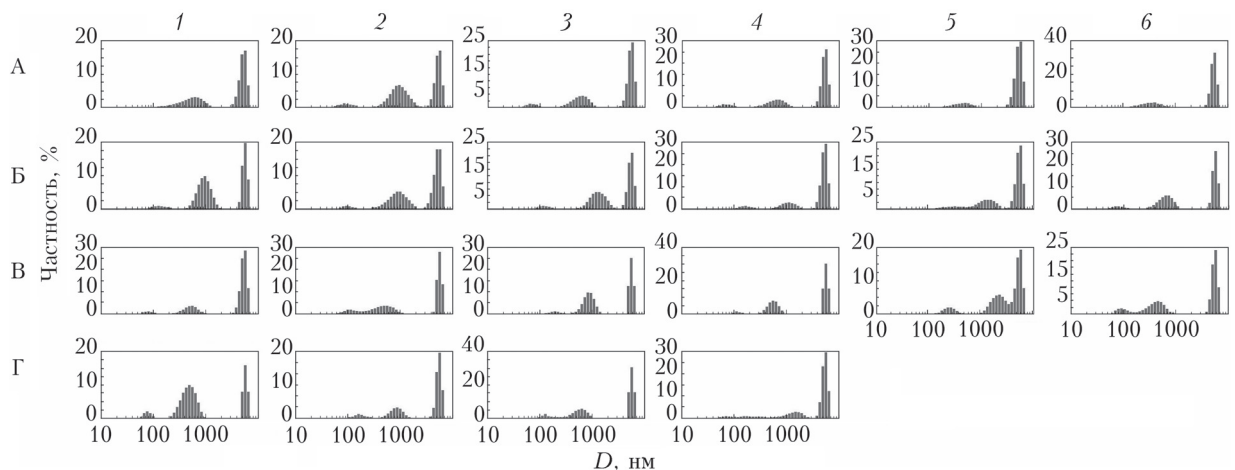


Рис. 1. Гранулометрический состав аэрозольного вещества в водных смывах в зимних пробах разновозрастной хвой (1–6 – возраст хвой, лет): А – хвоя ели сибирской (*Picea obovata* Lebed.); Б – хвоя пихты европейской (*Abies alba* Mill.); В – хвоя сосны сибирской (*Pinus sibirica* Du Tour); Г – хвоя сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.)

ких (50 ÷ 150 нм) и средних (250 ÷ 1000 нм) приходится 2 ÷ 10 и 20 ÷ 44% соответственно. Распределение частиц – трехмодальное со значительной дисперсией.

Для проб хвой сосны обыкновенной размер частиц четырех возрастных фракций колеблется в тех же пределах (50 ÷ 7000 нм) (рис. 1, Г-1–Г-4), также доминируют крупные частицы (62–74%) диаметром 3000 ÷ 7000 нм. При этом на долю мелких (50 ÷ 200 нм) и средних (250 ÷ 1800 нм) приходится 6 ÷ 7 и 18 ÷ 32%. Однако следует заметить, что интервал размеров средних и мелких частиц для сосны обыкновенной существенно шире, нежели для сосны сибирской. Распределение частиц – трехмодальное со значительной дисперсией.

Таким образом, общим для всех зимних образцов хвой является то, что гранулометрический состав разновозрастных фракций хвой характеризуется трехмодальным распределением наночастиц со значительной дисперсией. Преобладают крупные частицы (диаметром 3000 ÷ 7000 нм), их доля достигает 50 ÷ 74%. На долю мелких (50 ÷ 300 нм) и средних (300 ÷ 3000 нм) приходится 2 ÷ 10 и 20 ÷ 50%.

Содержание фенольных соединений в водных смывах зимней хвой. На рис. 2 приведены результаты УФ-спектроскопии водных смывов разновозрастной хвой. Хорошо заметно, что водные смывы всех образцов достаточно сильно поглощают излучение в УФ-области 250–400 нм, при этом интенсивность поглощения постепенно ослабевает при переходе в более длинноволновую область.

Общим для всех проб является наличие пика в зоне поглощения 275 нм, что свидетельствует о присутствии в пробах смывов полифенолов, входящих в состав хвой. В то же время для каждой хвойной породы ход кривой в спектрах несколько отличается. Так, для длиннохвойных растений (рис. 2, а–б) в отличие от короткохвойных (рис. 2, в–г) характерно то, что УФ-спектры полифенолов несколько смещены в длинноволновую область.

Возможно, что такой рисунок кривых связан с различиями в составе фенольных соединений, содержание которых в период зимнего покоя сильно варьируется (таблица). Данные для построения таблицы, характеризующей ряды относительной изменчивости

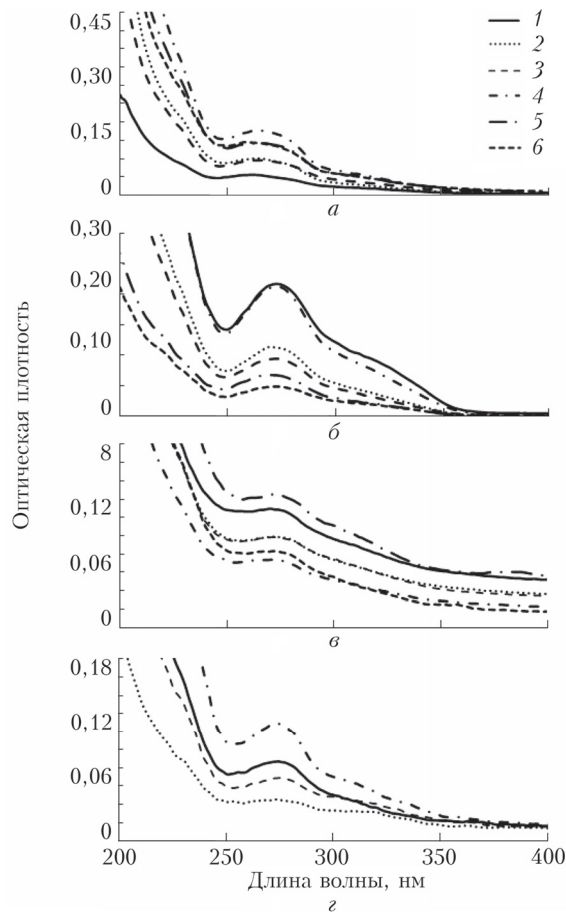


Рис. 2. УФ-спектры поглощения водных смывов возрастных фракций хвой в зимних пробах: а – пихты европейской; б – ели сибирской; в – сосны сибирской; г – сосны обыкновенной; 1–6 – возраст хвой, лет

Относительная изменчивость содержания фенольных соединений в водных смывах разновозрастной хвои во временном ряде (по данным УФ-спектроскопии)

Древесная порода	Период зимнего покоя, лет
Пихта европейская	1 < 3 < 2 < 6 < 5 < 4
Ель сибирская	6 < 5 < 3 < 2 < 4 < 1
Сосна сибирская	4 < 3 < 2 < 6 < 1 < 5
Сосна обыкновенная	2 < 3 < 1 < 4

содержания полифенолов в водных смывах разновозрастной хвои, получены из графиков (рис. 2, *a–г*). При сравнении данных рядов можно отметить две особенности. Для ели сибирской наблюдается инверсия в содержании полифенолов: в водных смывах хвои 1-го года сигнал их содержания существенно выше, чем хвои 6-го года (таблица). Кроме этого, в характере накопления полифенолов на поверхности хвои нет выраженного тренда нарастания их содержания с увеличением возраста хвои.

Обсуждение

Применительно к высшим растениям полифенолы локализируются преимущественно в покровных структурах — кутикуле, эпидермисе и его производных (волосках и трихомах) [21–24]. При этом в покровных тканях, как наиболее подверженных воздействию неблагоприятных факторов, фенольные соединения накапливаются в основном в стенках клеток [25, 26]. Считается, что способность синтезировать фенольные соединения была приобретена различными растениями в ходе эволюции, что повышало их устойчивость к постоянно изменяющимся экологическим условиям [8].

Увеличение в растительных тканях содержания полифенолов и их эффоресценция на поверхность хвои в период зимнего покоя растений. Сравнение количественных параметров, определяющих гранулометрический состав аэрозольного вещества в водных смывах разновозрастной хвои, показало, что летние пробы характеризуются бимодальным распределением частиц диаметром от 50 до 2000 нм с преобладанием мелких частиц, доля которых достигает 91–96% [1]. В зимних пробах распределение частиц трехмодальное; диаметр 60 ÷ 7000 нм, доминируют крупные частицы (3000 ÷ 7000 нм), доля которых достигает 50 ÷ 74%.

У хвойных растений зимой прекращается ассимиляция CO₂ и связанный с ним флоэмный перенос углеводов, снижается устьичная транспирация и резко сокращается внутриклеточная концентрация CO₂. Поэтому для хвойных растений, сохраняющих хвою зеленой в период зимнего покоя, возникает опасность фотодеструкции в хвое пигментных комплексов и мембран хлоропластов [27]. Очевидно предположить, что в условиях избытка невостребованной солнечной энергии растет и внутриклеточное содержание фенольных соединений, поскольку полифенолы, обладая сенсбилизационными свойствами, способствуют резкому снижению концентрации активных форм кисло-

рода и препятствуют окислительному стрессу [13]. Отмечается также, что избыток УФ-радиации увеличивает антиоксидантную активность и общее содержание полифенолов (флавоноидов, фенилпропаноидов, фенольных кислот) в растениях [28]. Следовательно, выявленный зимний рост содержания фенольных соединений в водных смывах разновозрастной хвои в хвойных растениях можно рассматривать как защиту от фотоокислительного стресса, вызванного избытком УФ-радиации.

Диффузиофорез и эффоресценция полифенолов на поверхность разновозрастной хвои: формирование вторичных органических аэрозолей. Результаты исследований показывают, что зимой, чтобы избежать повреждений пигментных комплексов и мембран хлоропластов солнечным излучением, интенсивность которого превышает возможности электронного транспорта, хвойные растения вынуждены частично рассеивать энергию поглощенных квантов света в виде тепла [19, 29, 30]. В результате в клеточной паренхиме хвои и в клетках покровных тканей возникает упорядоченное движение коллоидных частиц полифенолов, обусловленное действием сил молекулярного происхождения — термофорезом и диффузиофорезом [31, 32]. В итоге фенольные соединения могут аккумулироваться в клетках паренхимы и покровных тканей и при избытке диффундировать сквозь клеточные стенки эпидермиса и кутикулы, накапливаясь в результате эффоресценции на поверхности хвои. На ее поверхности фенольные соединения под воздействием УФ-радиации и при участии осевшего аэрозольного вещества претерпевают фотохимические преобразования. Процесс сопровождается формированием вторичных органических аэрозолей, в которых полифенолы фиксируются по поглощению УФ-излучения в волновом диапазоне 250–400 нм (см. рис. 2, *a–г*).

Активация вторичных органических аэрозолей в пограничном слое и их поступление в полог зимнего леса под воздействием радиометрического фотофореза. Явление фотофореза впервые было установлено Ehrenhaft F. [33]. В своем эксперименте (1917 г.) ученый выявил эффект, при котором движение некоторых взвешенных в воздухе частиц пыли в луче мощной лампы шло по направлению к источнику излучения. Открытый эффект он назвал фотофорезом. Дальнейшие исследования движения частиц в поле оптического излучения показали, что из-за неоднородностей в структуре и оптических свойств материала, слагающих частицу, падающее оптическое излучение неравномерно распределяется по ее объему. Поэтому более нагретой может оказаться как освещенная, так и теневая сторона частицы. Вследствие этого различают положительный и отрицательный фотофорез [34, 35]. Долгое время из-за отсутствия практических приложений этого эффекта исследования движения частиц в поле оптического излучения представляли лишь научный интерес. В этом плане можно отметить исследования эффекта реакций испаряю-

щихся аэрозолей при воздействии солнечной радиации [36], а также исследования по влиянию солнечного излучения на скорость осаждения аэрозолей в атмосфере [37]. Интерес к фотофорезу проявился лишь с появлением новой экспериментальной техники, основанной на применении лазеров [20, 38–40]. Возможность настройки длины волны лазерного излучения с учетом поглощения конкретного вещества частицы позволяет избирательно выделять их из потока аэрозоля, обеспечивать захват и удержание частиц в лазерном луче, осуществлять их разделение в жидкости, а также реализовывать оптическую левитацию частиц в воздухе и вакууме [41–46].

Отрыв вторичных аэрозолей в пограничном слое и поступление их в полог зимнего леса. Ранее было показано [1], что механизм поступления вторичных аэрозолей в полог древостоя связан с процессами, протекающими в пограничном слое. Его упрощенная схема включает в себя отрыв от поверхности листа ламинарного пограничного слоя с формированием вихревой зоны и последующим переходом к турбулентности.

В ходе реакций между полифенолами и осевшим аэрозольным веществом образуются агрегаты, которые могут представлять собой структуры из перемежающихся или переслаивающихся включений дисперсных частиц, содержащих фенольные группы. В ходе нарастания и достижения вторичными агрегатами из фенольных соединений некоторого критического размера, о чем свидетельствует отсутствие временного тренда нарастания аэрозолей на поверхности разновозрастной хвои (см. таблицу), происходит неравномерное поглощение и распределение энергии падающего оптического излучения по объему вторичного аэрозоля.

На поверхности и внутри агрегата из осевших аэрозолей и полифенолов, оптическая плотность которого под воздействием УФ-радиации возрастает, возникают участки температурной неоднородности. При столкновении в пограничном слое молекул воздуха с поверхностью частицы одни отражаются от нагретой части вторичного аэрозоля с большей скоростью, чем другие от холодной. В результате частица получает некомпенсированный импульс и отрывается от поверхности хвои. Учитывая, что температура испарения фенольных соединений относительно невысока, можно предполагать, что в некоторых случаях импульс может усиливаться реакцией испаряющихся молекул соединений, содержащих фенольные группы. В этом случае можно ожидать отрыв от поверхности хвои более крупных по размеру вторичных органических аэрозолей (зимой размер частиц колеблется от 60 до 7000 нм). Дальнейшее движение вторичного аэрозоля уже будет определяться турбулентностью воздушных потоков в пологе хвойного древостоя и, возможно, действием сил радиометрической природы.

Снежный покров в любых условиях, даже при самой низкой температуре, излучает длинноволновую радиацию (собственное тепло) и обладает вы-

сокой способностью отражать солнечную радиацию. Поэтому в поле уходящего от снежной поверхности ИК-излучения могут возникать положительный фотофорез и связанные с ним субвертикальные движения вторичных органических аэрозолей против силы тяжести (фотофоретическая левитация [44]). Чтобы отличать это от «солнечного» и «теплого» фотофореза [45, 46], мы предлагаем называть перенос вторичных аэрозолей в уходящем с поверхности снежного покрова ИК-излучении «снеговым» фотофорезом. Предполагается, что «снеговой» фотофорез может быть существенным сезонным фактором, влияющим на вертикальный перенос вторичных органических аэрозолей в поле ИК-излучения, формирующегося над снежным покровом.

Заключение

С помощью метода динамического рассеяния света и УФ-спектрометрии выполнены исследования гранулометрического состава нанодисперсной фракции аэрозольного вещества и соотношений фенольных соединений в водных смывах разновозрастной хвои в четырех видах растений. Результаты показали существенное увеличение содержания фенольных соединений и размеров аэрозольных частиц. Значения, полученные нами, более чем в три раза превосходят значения для летних проб. Учитывая способность к поглощению УФ-излучения, предполагается, что увеличение содержания фенольных соединений в водных смывах разновозрастной хвои связан с защитой от фотоокислительного стресса, который возникает в зеленой хвое при избытке невостребованной солнечной энергии в период зимнего покоя растений. Часть фенольных соединений диффундирует на поверхность хвои (эффлоресценция). Поскольку они обладают фотосенсибилизационными свойствами, одинаково проявляющимися как летом, так и зимой, на поверхности зимней хвои возникают условия для протекания фотоактивированных реакций между фенольными соединениями и осевшим аэрозольным веществом. В результате на поверхности разновозрастной хвои в пограничном слое образуются относительно прочные вторичные агрегаты из аэрозолей и полифенолов, которые можно рассматривать в качестве внесезонных прекурсоров вторичных органических аэрозолей в хвойных лесах. Зимой их активация в пограничном слое и поступление в полог леса осуществляются в поле уходящего со снежной поверхности ИК-излучения под воздействием положительного («снегового») фотофореза. «Снеговой» фотофорез может быть причиной длительного пребывания в пологе хвойного леса вторичных органических аэрозолей, содержащих фенольные группы. С учетом того, что такой тип вторичных аэрозолей обладает хорошо выраженными поглощающими свойствами в волновом диапазоне 250–400 нм, а также того, что занимаемая площадь хвойных лесов в бореальной зоне на двух полушариях составляет более 70%, контроль, особенно в зимний период, за поступлением в приземную атмосферу

вторичных аэрозолей, содержащих полифенолы, по-видимому, не менее важен, чем контроль за эмиссией парниковых газов.

«Снеговой» фотофорез может вносить определенный вклад в радиационные атмосферные процессы над хвойными лесными массивами и тем самым сказываться на погрешности результатов дистанционного мониторинга атмосферного загрязнения. А так как природа миграции вторичных полифенольных органических аэрозолей связана с сезонным характером подстилающей поверхности, то возможен мониторинг их накопления в приземной атмосфере с помощью летающих лабораторий.

Финансирование. Исследование проводилось в рамках госзадания Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (№ 121031500342-0). Теоретический анализ выполнен при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-05-50024) и в рамках совместного гранта РФФИ и Администрации Томской области (№ 18-45-700020).

Лазерная гранулометрия и УФ-спектроскопия водных смывов разновозрастных фракций хвои выполнены в рамках госзадания (№ 122040100040-0) в Центре коллективного пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Тентюков М.П., Михайлов В.И., Тимушев Д.А., Симоненков Д.В., Белан Б.Д. Гранулометрический состав осевшего аэрозольного вещества и соотношение фенольных соединений в хвое разного возраста // Оптика атмосфер. и океана. 2021. Т. 34, № 2. С. 122–128; Tentukov M.P., Mikhailov V.I., Timushev D.A., Simonenkov D.V., Belan B.D. Granulometric composition of settled aerosol material and ratio of phenolic compounds in different-age needles // Atmos. Ocean. Opt. 2021. V. 34, N 3. P. 222–228.
2. Запрометов М.Н. Фенольные соединения и методы их исследования // Биохимические методы в физиологии растений. М., 1971. С. 185–207.
3. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 1977. 240 с.
4. Ahajji A., Diouf P.N., Aloui F., Elbakali I., Perrin D., Merlin A., George B. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives // Wood Sci. Technol. 2009. V. 43, N 1. P. 69–83. DOI: 10.1007/s00226-008-0208-3.
5. Harborne J.B., Williams C.A. Advances in flavonoid research since 1992 // Phytochem. 2000. V. 55. P. 481–504.
6. Dixon R.A. Natural products and plant disease resistance // Nature. 2001. V. 411(6839). P. 843–847. DOI: 10.1038/35081178.
7. Carocho M., Ferreira I. The role of phenolic compounds in the fight against cancer: A review // Anticancer Agents Med. Chem. 2013. V. 13, N 8. P. 1236–1258. DOI: 10.2174/18715206113139990301.
8. Lattanzio V. Phenolic compounds: Introduction / K. Ramawat, J.M. Mérillon (eds.) // Natural Products. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-22144-6_57.
9. Запрометов М.Н. Фенольные соединения: Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.
10. Turunena M., Hellerb W., Strichb S., Sandermannb H., Sutinenec M.-L., Norokorpice Y. The effects of UV exclusion on the soluble phenolics of young Scots pine seedlings in the subarctic // Environ. Pollut. 1999. P. 219–228. DOI:10.1016/S0269-7491(99)00070-6.
11. Agati G., Matteini P., Goti A., Tattini M. Chloroplast-located flavonoids can scavenge singlet oxygen // New Phytol. 2007. V. 174. P. 77–89. DOI:10.1111/j.1469-8137.2007.01986.
12. Davies K.M., Albert N.W., Zhou Y., Schwinn K.E. Functions of flavonoid and betalain pigments in abiotic stress tolerance in plants // Ann. Plant Rev. 2018. N 1. P. 1–41. DOI: 10.1002/9781119312994.apr0604.
13. Csepregi K., Hideg É. Phenolic Compound diversity explored in the context of photo-oxidative stress protection // Phytochem. Anal. 2018. V. 29, N 2. P. 129–136. DOI: 10.1002/pca.2720.
14. Сабинин Д.А. Физиология развития растений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 195 с.
15. Öquist G., Huner N.P.A. Photosynthesis of overwintering evergreen plants // Annu. Rev. Plant Biol. 2003. V. 54. P. 329–355. DOI: 10.1146/annurev.arplant.54.072402.115741.
16. Adams W.W., Demmig-Adams B. Carotenoid composition and down regulation of photosystem II in three conifer species during the winter // Physiol. Plant. 1994. V. 92, N 3. P. 451–458. DOI: 10.1111/J.1399-3054.1994.TB08835.
17. Adams W.W., Demmig-Adams B., Verhoeven A.S., Barker D.H. Photoinhibition during winter stress – Involvement sustained xanthophylls cycle-dependent energy dissipation // Aust. J. Plant Physiol. 1995. V. 22. P. 261–276.
18. Demmig-Adams B., Adams W.W. Photoprotection in an ecological context: The remarkable complexity of thermal energy dissipation // New Phytologist. 2006. V. 172. P. 11–21. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2006.01835.
19. Verhoeven A. Sustained energy dissipation in winter evergreens // New Phytologist. 2014. V. 201. P. 57–65. DOI: 10.1111/nph.12466.
20. Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering. John Wiley & Sons, 1976. 376 p.
21. Соловченко А.Е., Мерзляк М.Н. Экранирование видимого и УФ-излучения как механизм фотозащиты у растений // Физиол. растений. 2008. Т. 55, № 6. С. 803–822.
22. Костина В.М. Особенности фенольного метаболизма растений рода Rhododendron L. in vivo и in vitro: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. М.: ИФР РАН, 2009. 22 с.
23. Костина О.В., Муравник Л.Е. Структура и химический состав трихом у двух видов *Doronicum* (Asteraceae) // Modern Phytomorph. 2014. N 5. С. 167–171.
24. Semerdjieva S.I., Sheffield E., Phoenix G.K., Gwynn-Jones D., Callaghan T.V., Johnson G.N. Contrasting strategies for UV-B screening in sub-Arctic dwarf shrubs // Plant, Cell Environ. 2003. V. 26. P. 957–964.
25. Burchard P., Bilger W., Weissenböck G. Contribution of hydroxycinnamates and flavonoids to epidermal shielding of UV-A and UV-B radiation in developing rye primary leaves as assessed by ultraviolet-induced chlorophyll fluorescence measurements // Plant, Cell Environ. 2000. V. 23. P. 1373–1380.
26. Valkama E., Salminen J.-P., Koricheva J., Pihlaja K. Changes in leaf trichomes and epicuticular flavonoids during leaf development in three birch taxa // Annal. Botany. 2004. V. 94. P. 233–242.

27. *Oquist G., Huner N.P.A.* Photosynthesis of overwintering evergreen plants // *Annu. Rev. Plant Biol.* 2003. V. 54. P. 329–355.
28. *Yildirim A.B.* Ultraviolet-B-induced changes on phenolic compounds, antioxidant capacity and HPLC profile of *in vitro*-grown plant materials in *Echium orientale* L. // *Industr. Crops Products.* 2020. V. 153. P. 112584. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112584.
29. *Bag P., Chukhutsina V., Zishan Zhang, Suman Pau, Ivanov A.G., Shutova T., Croce R., Holzwarth A., Jansson S.* Direct energy transfer from photosystem II to photosystem I confers winter sustainability in Scots Pine // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 6388. DOI: 10.1038/s41467-020-20137-9.
30. *Takahashi S., Badger M.R.* Photoprotection in plants: a new light on photosystem II damage // *Trends Plant Sci.* 2011. V. 16, N 1. P. 53–60. DOI: 10.1016/j.tplants.2010.10.001.
31. *Leong K.H.* Thermophoresis and diffusiphoresis of large aerosol particles of different shapes // *J. Aerosol Sci.* 1984. V. 15(4). P. 511–517.
32. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 203 с.
33. *Ehrenhaft F.* Die Photophorese // *Annalen der Physik.* V. 361, N 10. P. 81–132. DOI: 10.1002/andp.19183611002.
34. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1955. 351 с.
35. *Preining O.* Photophoresis // *Aerosol Science.* New York: Academic Press, 1966. P. 111–135.
36. *Зуев В.Е., Кузиковский А.В., Погодаев В.А., Чистякова Л.К.* Тепловое действие оптического излучения на водные капли малого размера // *Докл. АН СССР*, 1972. Т. 205. № 5. С. 1069–1072.
37. *Марков М.Г.* Теоретическое исследование влияния термодиффузиофореза и фотофореза на эволюцию атмосферного аэрозоля: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Обнинск: Физ.-энерг. ин-т, 1985. 179 с.
38. *Пришивалко А.П.* Оптические и тепловые поля внутри светорассеивающих частиц. Минск: Наука и техника, 1983. 190 с.
39. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
40. *Зуев В.Е., Кауль Б.В., Самохвалов И.В., Курков К.И., Цанев В.И.* Лазерное зондирование промышленных аэрозолей. Новосибирск: Наука, 1986. 188 с.
41. *Береснев С.А., Черняк В.Т., Фомягин Г.А.* Кинетическая теория фотофореза // *Теплофиз. высоких температур.* 1988. Т. 26, № 1. С. 120–130.
42. *Chernyuk V., Beresnev S.* Photophoresis of aerosol particles // *J. Aerosol. Sci.* 1993. V. 24, N 7. P. 857–866.
43. *Haywood J., Boucher O.* Estimates of direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review // *Rev. Geophys.* 2000. V. 38, N 4. P. 513–543.
44. *Береснев С.А., Ковалев Ф.Д., Кочнева Л.Б., Рунков В.А., Суетин П.Е., Черемисин А.А.* О возможности фотофоретической левитации частиц в стратосфере // *Оптика атмосф. и океана.* 2003. Т. 16, № 1. С. 52–57.
45. *Береснев С.А., Кочнева Л.Б., Суетин П.Е., Захаров В.И., Грибанов К.Г.* Фотофорез атмосферных аэрозолей в поле теплового излучения Земли // *Оптика атмосф. и океана.* 2003. Т. 16, № 5–6. С. 470–477.
46. *Береснев С.А., Кочнева Л.Б., Захаров В.И., Грибанов К.Г.* Фотофорез сажевых аэрозолей в поле теплового излучения Земли // *Оптика атмосф. и океана.* 2011. Т. 24, № 7. С. 597–600.

M.P. Tentyukov, B.D. Belan, D.V. Simonenkov, V.I. Mikhailov. **Generation of secondary organic aerosols on needle surfaces and their entry into the winter forest canopy under radiometric photophoresis.**

The results of the laser granulometry of nanosize fraction of precipitated aerosols and UV spectrometry of water washes from the surfaces of needle of different age of four species of forest-forming plant species are analyzed. The phenolic compounds efflorescence activity on the needle surfaces is assessed for the period of winter dormancy of plants. A possibility of the secondary organic aerosols generation as a result of photoactivated reactions between phenolic compounds and a precipitated aerosol substance has been shown. The possibility of secondary organic aerosols entering the winter forest canopy under the radiometric photophoresis is discussed. It is assumed that secondary aerosols photophoresis in the field of IR from the snow cover surface ("snow" photophoresis) can significantly affect the vertical transfer of secondary organic aerosols in the winter coniferous forest canopy.