

Научная статья

УДК 630.425:581.192

DOI: 10.37482/0536-1036-2025-4-91-109

Загрязнение хвои ели европейской (*Picea abies* (L.) Н. Karst.) тяжелыми металлами в условиях техногенных выбросов

Г.В. Калько¹✉, канд. биол. наук, вед. науч. сотр.; ResearcherID: [E-6379-2015](https://orcid.org/0000-0003-2664-9820),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2664-9820>

А.Е. Андреев², аспирант; ResearcherID: [P-8217-2016](https://orcid.org/0000-0003-3343-2937),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3343-2937>

¹Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт лесного хозяйства, просп. Институтский, д. 21, Санкт-Петербург, Россия, 194021; gkalco@spb-niilh.ru✉

²Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, пер. Институтский, д. 5, Санкт-Петербург, Россия, 194021; alexander_597@mail.ru

Поступила в редакцию 01.12.23 / Одобрена после рецензирования 26.02.24 / Принята к печати 28.02.24

Аннотация. Рассмотрен элементный состав хвои ели европейской в ельниках с разной степенью загрязнения тяжелыми металлами на Северо-Западе России. Целью работы была оценка содержания Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Pb, Cd и Cr и их парных корреляций в хвое ели европейской в насаждениях, расположенных на расстоянии 5–31 км от предприятий металлургии и теплоэнергетики и вблизи дорог с разной интенсивностью движения. Сбор образцов и определение количества элементов в хвое проводили с использованием стандартных методик. Анализ данных осуществляли с применением языка программирования Python 3.8. Сравнение выполняли непараметрическими методами. Загрязненность пробных площадей характеризовали с помощью коэффициентов концентрации элементов в хвое, соответствующих распространенному в зарубежной литературе показателю Contamination Factor (CF), и суммарного показателя загрязнения. Средний уровень загрязнения был выявлен на участках в 5 и 12 км от металлургического предприятия в г. Гатчине Ленинградской области и в 25 км от Череповецкой государственной районной электрической станции (в 50 км от г. Череповца) в Вологодской области. Низкий уровень загрязнения отмечен вблизи автотрасс в Любанском лесничестве Ленинградской области, в 5 и 12 км от Череповецкой государственной районной электрической станции. Элементный состав хвои на всех объектах характеризовался несколько более низким содержанием Cu, Ni, Mn и Zn и значительно превосходящим количеством Pb, Cd и Cr, чем в фоновых насаждениях северной Европы. На ближайшем к г. Гатчине участке выявлен дефицит Mn у елей 1-го яруса и подроста. Обнаружены достоверные коэффициенты корреляции Спирмена для медиан содержания в хвое Cu и Cr ($r = 0,89$, Гатчинское лесничество), Pb и Cd ($r = 0,83$, Кадуйское лесничество), Ni и Cd, а также Ni и Pb ($r = 0,89$ и $r = -0,88$ вблизи автодорог в Любанском лесничестве). Результаты исследования могут быть использованы для совершенствования методологии экологического мониторинга территорий с использованием ели в качестве биоиндикатора.

Ключевые слова: *Picea abies* (L.) Н. Karst., хвоя, техногенное загрязнение, содержание, коэффициент концентрации, тяжелые металлы, корреляция

Благодарности: Исследование выполнено за счет средств федерального бюджета в рамках госзадания ФБУ «СПбНИИЛХ» (№ 053-0006-22-00).



Для цитирования: Калько Г.В., Андреев А.Е. Загрязнение хвои ели европейской (*Picea abies* (L.) H. Karst.) тяжелыми металлами в условиях техногенных выбросов // Изв. вузов. Лесн. журн. 2025. № 4. С. 91–109. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2025-4-91-109>

Original article

Contamination of Norway Spruce (*Picea abies* (L.) H. Karst.) Needles with Heavy Metals under Conditions of Technogenic Emissions

Galina V. Kalko^{1✉}, Candidate of Biology; ResearcherID: [E-6379-2015](https://orcid.org/0000-0003-2664-9820),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2664-9820>

Alexander E. Andreev², Postgraduate Student; ResearcherID: [P-8217-2016](https://orcid.org/0000-0003-3343-2937),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3343-2937>

¹Saint Petersburg Forestry Research Institute, prosp. Institutsky, 21, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation; galko@spb-niil.ru✉

²Saint Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov, per. Institutsky, 5, Saint-Petersburg, 194021, Russian Federation; alexander_597@mail.ru

Received on December 1, 2023 / Approved after reviewing on February 26, 2024 / Accepted on February 28, 2024

Abstract. The elemental composition of Norway spruce needles in spruce forests with varying degrees of heavy metal contamination in the North-West of Russia has been considered. The aim of the research has been to evaluate the content of Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Pb, Cd and Cr and their pair correlations in the needles of Norway spruce trees in stands located at a distance of 5–31 km from metallurgical enterprises and thermal power plants and near roads with different traffic intensity. Sample collection and determination of the amount of elements in the needles have been carried out using standard techniques. Data analysis has been performed using the Python 3.8 programming language. The comparison has been performed using nonparametric methods. The contamination of the sample plots has been characterized using the coefficients of concentration, the same as Contamination Factor (CF), of elements in the needles and the total indicator of contamination. The average level of pollution has been detected at sites 5 and 12 km from the metallurgical enterprise in the city of Gatchina, the Leningrad Region, and 25 km from the Cherepovets State District Electric Power Station (50 km from the city of Cherepovets), the Vologda Region. Low levels of pollution have been noted near highways in the Luybansky Forestry of the Leningrad Region, 5 and 12 km from the Cherepovets State District Electric Power Station. The elemental composition of the needles at all sites has been characterized by a slightly lower content of Cu, Ni, Mn, and Zn and a significantly higher amount of Pb, Cd, and Cr than in the background stands of Northern Europe. In the area closest to the city of Gatchina, a Mn deficiency has been detected in fir trees of the 1st layer and undergrowth. Reliable Spearman correlation coefficients have been found for the median content of Cu and Cr ($r = 0.89$, the Gatchina Forestry), Pb and Cd ($r = 0.83$, the Kaduy Forestry), Ni and Cd, as well as Ni and Pb ($r = 0.89$ and $r = -0.88$ near highways in the Lyubansky Forestry) in the needles. The results of the research can be used to improve the methodology for environmental monitoring of territories using spruce as a bioindicator.

Keywords: *Picea abies* (L.) H. Karst., needles, technogenic pollution, content, coefficient of concentration, heavy metals, correlation

Acknowledgements: The research was carried out at the expense of the federal budget within the framework of the state assignment of the Federal State Budgetary Institution “Saint Petersburg Forestry Research Institute” (no. 053-0006-22-00).

For citation: Kalko G.V., Andreev A.E. Contamination of Norway Spruce (*Picea abies* (L.) H. Karst.) Needles with Heavy Metals under Conditions of Technogenic Emissions. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2025, no. 4, pp. 91–109. (In Russ.).
<https://doi.org/10.37482/0536-1036-2025-4-91-109>

Введение

В последние десятилетия достигнуты значительные успехи в понимании функционирования биогеохимических циклов элементов в биосфере. Вместе с тем общепризнано, что наши знания об экологической роли и поведении следовых элементов в живых организмах недостаточны [4, 12, 29]. Актуальность исследования заключается в получении информации о содержании тяжелых металлов (ТМ) в хвое ели европейской в лесах вблизи источников техногенного загрязнения на Северо-Западе России.

По данным ряда авторов доля большинства локально осаждающихся ТМ лежит в пределах 15–50 % от количества выбросов [12]. По альтернативному мнению, перенос ТМ от источников техногенного загрязнения на Кольском полуострове (никелевые, обжиговые и нефтеперерабатывающие заводы в пос. Никеле, г. Заполярном и г. Мончегорске, Россия) на значительные расстояния не представляет глобальной экологической проблемы в связи с тем, что превосходящая часть ТМ осаждается вблизи источников и опасна в региональном масштабе [37].

Большой объем данных о распределении ТМ в почвах был получен при изучении западной части Кольского полуострова и соседних районов Финляндии и Норвегии (1992–1995 гг., www.ngu.no/Kola), Северной Европы (2000–2001 гг., www.gsf.fi/Barents), 33 стран Европы (2009–2014 гг., сельскохозяйственные и пастбищные почвы, <http://gemas.geolba.ac.at/>). Естественная изменчивость концентраций ТМ в почвах Европы охватывает несколько порядков. Выявлена в среднем 6-кратная и выше разница в медианном содержании элементов (http://gemas.geolba.ac.at/image/GEMAS_Brochure.pdf). Показано, что распределение элементов зависит от геологии и климата. Высокий уровень микроэлементов в почвах чаще всего связан с месторождениями и разработкой полезных ископаемых.

Прямой корреляции между содержанием ТМ в растениях и их валовой концентрацией в почве обычно не обнаруживают из-за способности растений к избирательному накоплению элементов [3, 24, 40]. Однако в литературе есть данные и о тесной связи между концентрацией поллютантов в хвое деревьев и их уровнем в генетических горизонтах почвенного профиля [11]. Элементы поглощаются растениями не в эквивалентных по отношению к их содержанию в почве количествах [15]. Обмен элементами между растениями и почвой, на которой они произрастают, создает взаимный контроль их состава, при этом микроэлементный состав хвои ели и сосны адаптируется более значительно, чем состав гумуса под деревьями [33].

Чаще выявляют зависимость накопления ТМ растениями от содержания их подвижных свободных форм в почвенном растворе [4]. В башкирских черноземах импактная зона для валовых форм ТМ обнаружена в радиусе 1–5 км от источников загрязнения, для подвижных форм – до 10 км [21]. Показано, что содержание в почве подвижной формы ТМ динамично во времени: максимальные

величины могут превосходить минимальные в течение вегетационного сезона в 5 и более раз [3].

Внесен значительный вклад в изучение процессов деградации и гибели лесов вблизи источников интенсивного промышленного загрязнения окружающей среды ТМ в аспектах изучения почв, состояния насаждений и содержания элементов в листьях растений [8, 13, 19, 20, 38, 39]. Отмечено, что при техногенной дигрессии лесов в почве недостаточно важнейших для обеспечения жизни растений минеральных элементов – Ca, Mg, Mn, Zn, K, P. При снижении в течение нескольких лет уровня промышленных выбросов устойчивой тенденции к улучшению состояния почв не наблюдается [16]. Локальное антропогенное загрязнение влияет на концентрации элементов в листьях растений на расстоянии около 20 км от источника [31, 36]. За местные фоновые принимают условно чистые насаждения того же вида и типа леса, расположенные в 30 км от источников загрязнения [6]. На стадиях затухающей дефолиации в техногенных редколесьях вблизи медно-никелевого комбината «Североникель» выявляется снижение концентраций Ca, Mg, Mn и Zn и возрастание содержания K в хвое [8, 17]. Тем не менее, полного понимания роли влияния загрязнений ТМ на физиологию и генетическую стабильность деревьев не достигнуто.

Виды растений по-разному поглощают химические элементы [28, 38, 40]. А.А.М. Baker [24] предложил подразделять растения по накоплению ТМ на 3 категории: исключатели, аккумуляторы и индикаторы.

Показано, что органы растений способны накапливать разное количество элементов. Так, древесина березы и ели значительно обогащается некоторыми ТМ (например, Cd) за счет подстилающих почв, без какого-либо антропогенного воздействия. Предполагают, что аккумулярование Cd в древесине может быть связано с историей загрязнения территорий [41]. Также не наблюдалось корреляции между уровнями загрязнения почв и содержанием металлов в годичных кольцах древесины сосны и березы [27].

В связи с тем, что большая часть поллютантов попадает в экосистемы, находящиеся на расстоянии до нескольких десятков километров от промышленных предприятий [31, 36], представляет интерес изучение содержания ТМ в ассимилирующих органах лесообразующих пород в насаждениях, расположенных в 5–30 км от локальных источников техногенного загрязнения различного происхождения.

Целью работы была оценка количества Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Pb, Cd и Cr в хвое ели европейской в насаждениях, расположенных на расстоянии 5–31 км от стационарных источников антропогенного загрязнения различного профиля и вблизи автотрасс на Северо-Западе России, обнаружение парных корреляций содержания ТМ в хвое на изучаемых участках леса.

Объекты и методы исследования

Места отбора проб хвои ели вблизи стационарных источников загрязнений выбраны в одном азимутальном направлении с учетом розы ветров. Принимали во внимание наличие ельников зеленомошных, расположенных в створе одной прямой на разном расстоянии от предприятий. В Гатчинском лесничестве Ленинградской области опытные участки

лежат перпендикулярно преобладающей розе ветров, пробные площади расположены в 5 (Гатчина1), 12 (Гатчина2) и 31 (Гатчина3, контроль) км от металлургического завода ООО «Орион-Спецсплав-Гатчина» в ельниках кисличных. В Кадуйском лесничестве Вологодской области опытные участки распределены соответственно преобладающим ветрам на расстоянии 5 (Кадуй1, контроль), 12 (Кадуй2) и 25 (Кадуй3) км от предприятия теплоэнергетики Череповецкой государственной районной электрической станции (ГРЭС) в ельниках черничных. Для оценки влияния загрязнений автотранспортом пробы брали в Любанском лесничестве Ленинградской области у федеральной автотрассы М10 (Тосно1), региональной дороги Тосно–Лисино-Корпус (Тосно2) и в насаждении на просеке (Тосно3, контроль) в ельниках кисличных.

На каждой пробной площади в июле 2020 и 2021 гг. отбирали образцы хвои с 5 господствующих деревьев (1–2-го класса по Крафту [7]), равномерно расположенных по учетному участку и с 5 елей подроста, растущих поблизости от крупных экземпляров ели. Прирост текущего года и 1-летний прирост замеряли в верхней части кроны с использованием общепринятых методик [10, 34]. Содержание ТМ: Mn, Zn, Cu, Fe, Pb, Cr, Ni, Cd – в хвое елей в смешанных образцах, полученных за 2 года (1:1 сухого веса, с. в.), определяли в ФБУ «Рослесозащита» в соответствии с нормативным документом Федеральной службы по надзору в сфере природопользования ПНД Ф 16.2.2:2.3.71–2011 [9]. Пробы хвои высушивали при 60 °С, размалывали на лабораторной мельнице и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм. Навеску массой 0,2 г минерализовали с помощью системы микроволнового разложения проб (MARS) в присутствии 10 мл концентрированной азотной кислоты. Получившийся после разложения минерализат переносили в мерные колбы вместимостью 50 мл, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали.

Элементы определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 (производство Shimadzu).

Коэффициент концентрации (отношение содержания химического элемента в оцениваемом объекте к фоновому содержанию этого элемента) каждого элемента вычисляли по формуле [15]

$$K_c = \frac{C}{C_b},$$

где C , C_b – медиана содержания элемента в хвое на опытной пробной площади и в фоновых насаждениях соответственно.

В связи с необходимостью расчета коэффициентов концентрации количество обнаруживаемых элементов принимали за 50 % от нижних пределов количественного определения – для Ni, Pb, Cr 0,05 мг/кг с. в. и для Cd 0,0025 мг/кг с. в. Аналогичное допущение было принято С. Reimann et al. [38] при вычислении отношений медиан содержания ТМ в листьях разных видов растений.

За фоновое содержание принимали медиану содержания ТМ в фоновых насаждениях ели (5 российских, 2 финских и 1 норвежское) Северной Европы [39]. Нами была выбрана эта региональная оценка фоновой загрязненности хвои ели ТМ в связи с относительной однородностью геохимического

фона молодых, образовавшихся после таяния ледников, почв северной Европы (<http://gemas.geolba.ac.at/>).

Суммарный показатель загрязнения рассчитывали по формуле [15]

$$Z_c = \sum_1^n K_c - (n - 1),$$

где n – число элементов.

При расчете Z_c принимали во внимание элементы, у которых коэффициент концентрации больше 1. Использовали шкалу уровней загрязнения Ю.Е. Сает и соавторов: 8–16 – низкий, 16–32 – средний, 32–128 – высокий, > 128 – очень высокий [15].

Статистический анализ данных осуществляли при помощи языка программирования Python версии 3.8. Обработка входных данных выполнялась посредством библиотеки pandas (v.1.2.1) [35]. Графики строили при помощи библиотеки matplotlib (v.3.3.3) [22]. Проверку наличия статистически достоверных различий в содержаниях ТМ проводили отдельно по локациям сбора хвои у подроста и доминантных деревьев 1-го яруса. Сравнение осуществляли непараметрическими методами посредством критерия Краскела–Уоллиса, библиотека scipy (v.1.10.0) [45]. Фактором сравнения являлся номер пробной площади. Уровень статистической достоверности был принят равным 0,05. При обнаружении различий проводились post-hoc тесты в виде поправленных сравнений с применением критерия Манна–Уитни с поправкой на множественное сравнение Сидака, библиотека scikit_posthocs (v.0.6.7) [43]. Корреляции между группами оценивали по уровню содержания металлов в хвое методом корреляционного анализа Спирмена (библиотека scipy).

Результаты исследования и их обсуждение

Содержания ТМ в листьях растений варьируют в широких пределах в зависимости от вида, генотипа, органа, ткани и условий роста [28, 32]. По классификации А.Д.М. Baker [24] ель европейская является исключителем Cu, Fe, Ni, Pb, Cd и Cr и аккумулятором Mn и Zn. Это показано на основе данных по содержанию ТМ в горизонтах почвы О и С и в ассимилирующих органах на материале выборок 6 российских, 2 финских и 1 норвежского насаждения ели европейской [38]. На индустриальных территориях происходит индивидуальная для каждого вида модификация накопления ТМ [24]. Атмосферное загрязнение сопровождается аккумулярованием Ni, Cu, Pb и Cd в ассимилирующих и многолетних органах ели и их обеднением N, Ca, Mg, Mn и Zn [5, 18].

На рис. 1–6 представлены распределения содержания ТМ в хвое елей в насаждениях, расположенных на разных расстояниях от металлургического завода, предприятия теплоэнергетики и вблизи автодорог. Основной блок диаграммы – «ящик» – показывает интервал между 1-м и 4-м квартилями, который охватывает 50 % данных. Внутри ящика находится горизонтальная линия, являющаяся медианой данных распределения. Диапазон остальной части содержаний ТМ определяется «усами», выходящими за пределы диаграммы. Точки за границей усов – выпадающие значения, сильно отличающиеся от основного распределения.

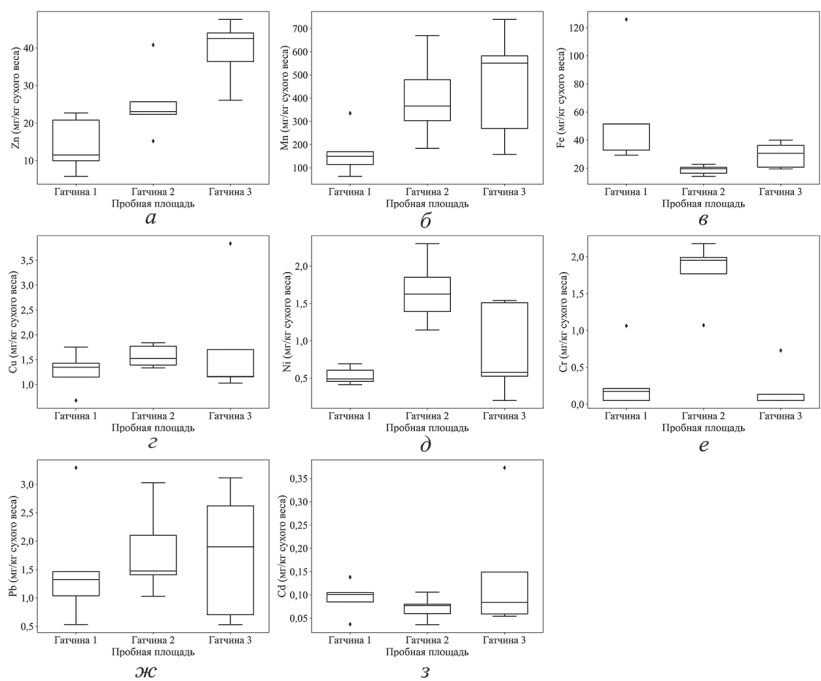


Рис. 1. Содержание металлов в хвое елей 1-го яруса вблизи металлургического завода в г. Гатчине: а – Zn; б – Mn; в – Fe; г – Cu; д – Ni; е – Cr; ж – Pb; з – Cd

Fig. 1. The content of metals in the needles of spruce trees of the 1st layer near the metallurgical plant in the city of Gatchina: а – Zn; б – Mn; в – Fe; г – Cu; д – Ni; е – Cr; ж – Pb; з – Cd

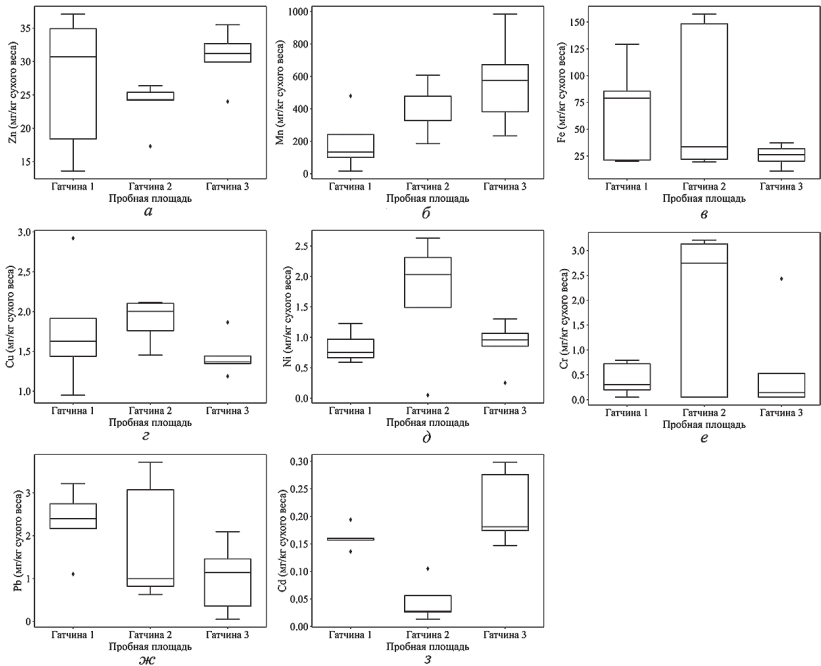


Рис. 2. Содержание металлов в хвое подроста ели вблизи металлургического завода в г. Гатчине: а – Zn; б – Mn; в – Fe; г – Cu; д – Ni; е – Cr; ж – Pb; з – Cd

Fig. 2. The content of metals in the needles of spruce undergrowth near the metallurgical plant in the city of Gatchina: а – Zn; б – Mn; в – Fe; г – Cu; д – Ni; е – Cr; ж – Pb; з – Cd

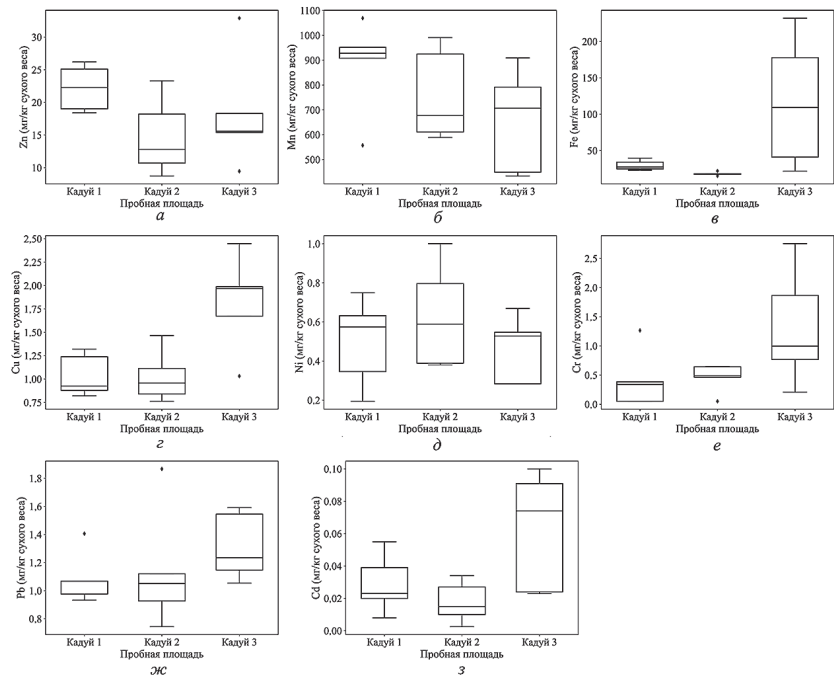


Рис. 3. Содержание металлов в хвое елей 1-го яруса вблизи Череповецкой ГРЭС:
a – Zn; *б* – Mn; *в* – Fe; *г* – Cu; *д* – Ni; *е* – Cr; *ж* – Pb; *з* – Cd

Fig. 3. The content of metals in the needles of spruce trees of the 1st layer near the Cherepovets State District Electric Power Station: *a* – Zn; *б* – Mn; *в* – Fe; *г* – Cu; *д* – Ni; *е* – Cr; *ж* – Pb; *з* – Cd

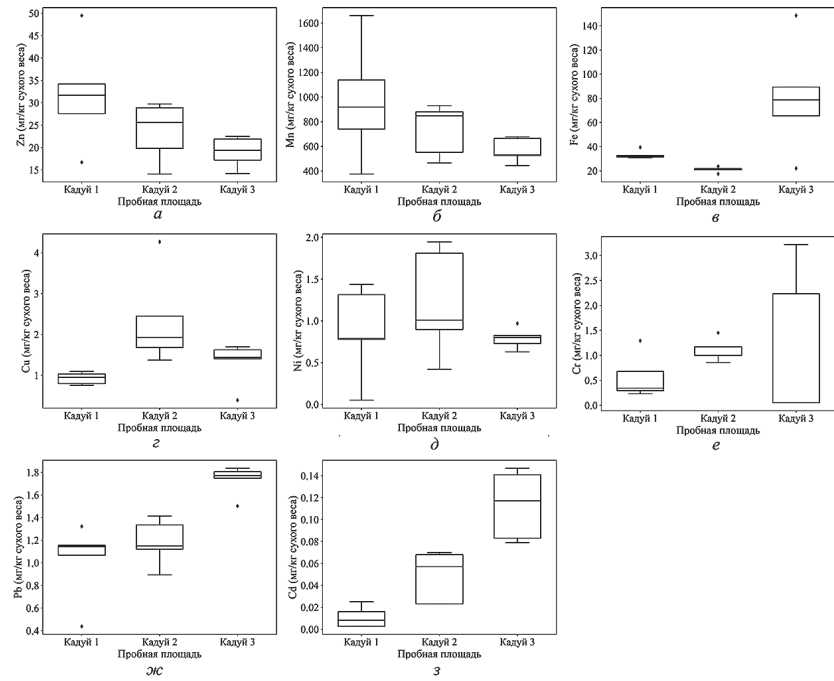


Рис. 4. Содержание металлов в хвое подроста ели вблизи Череповецкой ГРЭС: *a* – Zn; *б* – Mn; *в* – Fe; *г* – Cu; *д* – Ni; *е* – Cr; *ж* – Pb; *з* – Cd

Fig. 4. The content of metals in the needles of spruce undergrowth near the Cherepovets State District Electric Power Station: *a* – Zn; *б* – Mn; *в* – Fe; *г* – Cu; *д* – Ni; *е* – Cr; *ж* – Pb; *з* – Cd

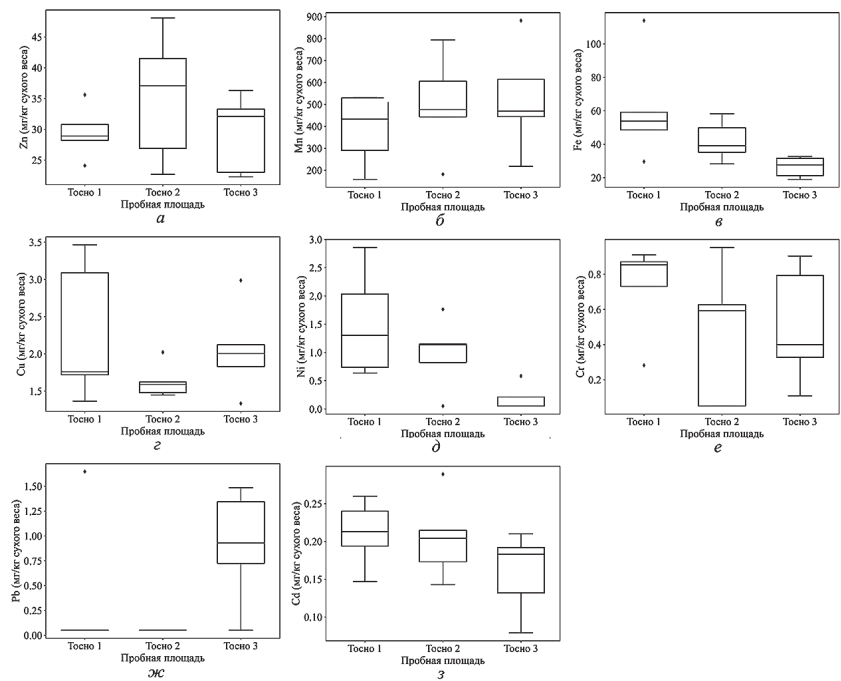


Рис. 5. Содержание металлов в хвое елей 1-го яруса вблизи автотрасс в Ленинградской области: а – Zn; б – Mn; в – Fe; г – Cu; д – Ni; е – Cr; ж – Pb; з – Cd

Fig. 5. The content of metals in the needles of spruce trees of the 1st layer near highways in the Leningrad Region: а – Zn; б – Mn; в – Fe; г – Cu; д – Ni; е – Cr; ж – Pb; з – Cd

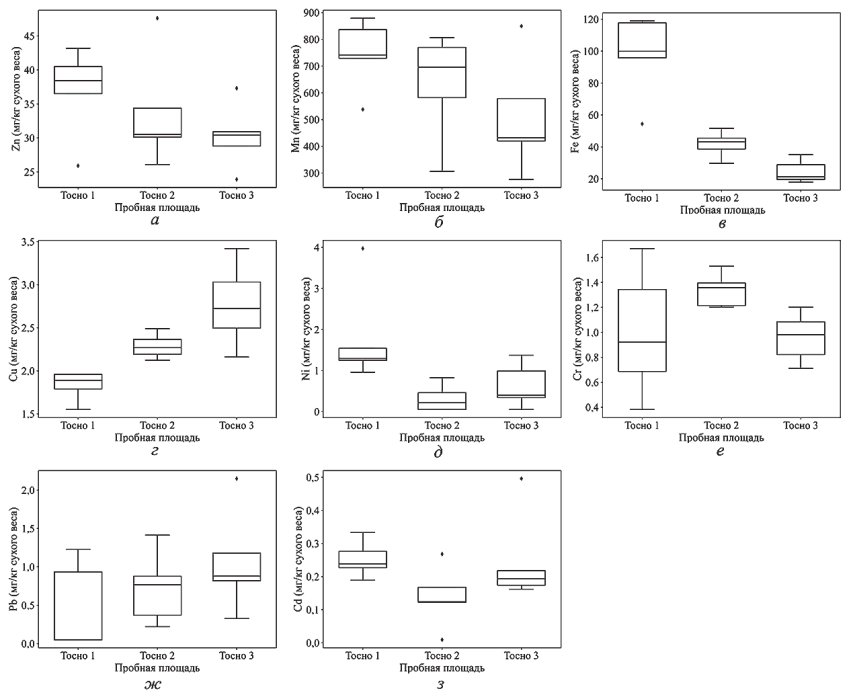


Рис. 6. Содержание металлов в хвое подроста ели вблизи автотрасс в Ленинградской области: а – Zn; б – Mn; в – Fe; г – Cu; д – Ni; е – Cr; ж – Pb; з – Cd

Fig. 6. The content of metals in the needles of spruce undergrowth near highways in the Leningrad Region: а – Zn; б – Mn; в – Fe; г – Cu; д – Ni; е – Cr; ж – Pb; з – Cd

Как видно из рис. 1–6, только в редких случаях распределение содержания элементов в хвое на пробных участках близко к нормальному. На некоторых пробных площадях отмечаются выбросы содержаний ТМ. Широкий диапазон концентраций ТМ в хвое елей, ненормальное распределение данных и наличие выбросов отмечались и в исследованиях других авторов [38, 39, 44].

В таблице показаны коэффициенты концентрации элементов в хвое елей на изучаемых объектах и суммарный показатель загрязнения, рассчитанный на их основе. Для расчета K_c использовали медианы содержаний элементов, т. к. в отличие от средних значений они не чувствительны к выбросам и характеру распределения данных и широко используются исследователями [38, 39, 44] для характеристики загрязненности тканей растений ТМ.

Попарные сравнения содержаний металлов в хвое проводили между пробными площадями каждого объекта по отдельности. Контрольными первоначально считали площади, расположенные на расстоянии 25–31 км от источника загрязнения, аналогично тому, как это принимается в других исследованиях [6, 31, 36]. Тем не менее установлено, что в Кадуйском лесничестве пробная площадь Кадуй3, наиболее удаленная от Череповецкой ГРЭС, была самой загрязненной ($Z_c = 18,2$, средний уровень загрязненности). В связи с тем, что выбросы стационарных источников г. Череповца составляли в 2021 г. 74,55 %, а Кадуйского (0,61 %) и соседних (Белозерского – 0,86 %, Бабаевского – 0,77 %, Устюженского – 0,41 %, Череповецкого – 0,22 %) районов 2,87 % от общего количества поллютантов, попавших в атмосферу Вологодской области [2], можно утверждать, что пробная площадь Кадуй3 испытывала загрязняющее воздействие предприятий города. Контрольной являлась пробная площадь Кадуй1 с $Z_c = 8,6$.

В Гатчинском лесничестве наиболее удаленная от металлургического предприятия площадь Гатчина3 с $Z_c = 14,1$ стала контрольной. В Любанском лесничестве все пробные площади имели низкий уровень загрязненности ($Z_c < 16$), за контроль принимали пробную площадь Тосно3 с $Z_c = 14,1$.

Как видно из таблицы, элементный состав хвои ели на всех объектах характеризовался несколько более низкими содержаниями в хвое Cu, Ni, Mn и Zn и значительно превышающими фоновые по Северной Европе [39] концентрациями Pb, Cd и Cr. Возможно, эти различия связаны с особенностями геологии изучаемых территорий. Ежегодные выбросы стационарными источниками ТМ Pb, Cd и Cr колеблются в стране в течение последних 10 лет около 80, 7 и 90 т соответственно. Все пробные площади находятся в промышленно развитых регионах России, которые считают экологически благополучными [14].

Содержание Fe достоверно выше в хвое на пробной площади Гатчина1 ($Z_c = 17,35$) у крупных елей по сравнению с площадями Гатчина2 ($Z_c = 20,75$) и Кадуй3 ($Z_c = 18,2$); у крупных елей и подроста по сравнению с участками Кадуй2 ($Z_c = 11,4$) и Кадуй1 ($Z_c = 8,6$); а также достоверно выше на участке Тосно1 ($Z_c = 11,75$) у крупных елей в сопоставлении с площадью Тосно3 ($Z_c = 14,1$) и у подроста на участке Тосно1 сравнительно с участками Тосно2 ($Z_c = 11,55$) и Тосно3 ($Z_c = 14,1$). Концентрации данного элемента на исследованных территориях выше, чем на фоновых по северной Европе в 1,3–2,8 раза, чем для других площадей одноименных объектов – в 1,4–5,6 раза. Т.А. Сухарева и И.В. Лукина [18] связывали содержание Fe в хвое с уровнем атмосферных загрязнений и считали, что снижение в 2–4 раза уровня Fe в хвое ели и сосны в дефолилирующих лесах и техногенных редколесьях на Кольском полуострове обусловлено сокращением выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, произошедших между датами сбора образцов.

Коэффициенты концентрации для Zn, Mn, Fe, Pb, Cd, Cr, Ni и Cu в хвое елей и суммарный показатель загрязнения на пробных площадях Ленинградской и Вологодской областей
The concentration coefficient values for Zn, Mn, Fe, Pb, Cd, Cr, Ni and Cu in spruce needles and the total indicator of contamination in the sample plots of the Leningrad and Vologda Regions

Элемент	Гатчинское лесничество						Кадуйское лесничество						Любанское лесничество, дороги					
	Гатчина1		Гатчина2		Гатчина3		Кадуй1		Кадуй2		Кадуй3		Тосно1		Тосно2		Тосно3	
	Д	П	Д	П	Д	П	Д	П	Д	П	Д	П	Д	П	Д	П	Д	П
Zn	0,3	0,7	0,6	0,6	1,0	0,8	0,5	0,8	0,3	0,6	0,4	0,4	0,7	0,9	0,9	0,7	0,8	0,7
Mn	0,2	0,2	0,5	0,6	0,7	0,7	1,2	1,1	0,8	1,1	0,9	0,7	0,5	0,9	0,6	0,9	0,6	0,5
Fe	1,3	2,0	0,5	0,9	0,8	0,7	0,7	0,8	0,5	0,5	2,8	2,0	1,4	2,6	1,0	1,1	0,7	0,5
Pb	9,4	17,1	10,5	7,1	13,6	8,1	7,6	8,2	7,5	8,2	8,8	12,7	0,4*	0,4*	0,4**	5,5	6,6	6,3
Cd	3,3	5,1	2,5	0,9	2,7	5,8	0,7	0,3	0,5	1,8	2,4	3,8	6,9	7,7	6,6	4,0	5,9	6,2
Cr	0,9	1,5	9,8	13,7	0,3**	0,7	1,7	1,7	2,5	5,8	5,0	4,9	4,3	4,6	3,0	6,8	2,0	4,9
Ni	0,4	0,6	1,3	1,6	0,4	0,7	0,4	0,6	0,5	0,8	0,4	0,6	1,0	1,0	0,9	0,2	0,1	0,3
Cu	0,6	0,8	0,7	1,0	0,6	0,7	0,4	0,5	0,5	0,9	0,9	0,7	0,8	0,9	0,8	1,1	1,0	1,3
Z _{сдр} Z _{сП}	12,0	22,7	21,1	20,4	15,3	12,9	8,3	8,9	9,0	13,8	16,0	20,4	10,6	12,9	8,6	14,5	12,5	15,7
Z _с	17,35		20,75		14,1		8,6		11,4		18,2		11,75		11,55		14,1	

Примечание: *У 3–4 из 5 учетных деревьев концентрация Pb в хвое находится ниже предела количественного определения. **У всех учетных деревьев концентрация Pb в хвое ниже предела количественного определения. Д – деревья ели европейской 1-го яруса; П – подрост ели европейской; Z_{сдр} Z_{сП} – суммарное загрязнение крупных деревьев, подроста и всех особей ели европейской на пробной площади.

Пониженные концентрации Zn и Mn в хвое елей в загрязненных зонах в разных регионах Европы выявляли многие авторы [5, 18, 38, 39]. Как видно из таблицы, на объектах в Гатчинском и Кадуйском лесничествах прослеживалась тенденция увеличения коэффициентов концентрации для Mn в хвое по мере удаления от наиболее загрязненных участков Гатчина1 ($Z_c = 17,35$) и Кадуй3 ($Z_c = 18,2$). Достоверные отличия в медианах содержаний 2 элементов в хвое установлены только для крупных елей под Гатчиной: количество Mn в хвое существенно меньше у елей на площади Гатчина1 ($Z_c = 17,35$), чем на другом средне загрязненном участке Гатчина2 ($Z_c = 20,75$). Медианы содержания Mn в хвое елей на пробной площади Гатчина1 (149,5 и 132,8 мг/кг с. в. у крупных елей и подроста соответственно) свидетельствуют о дефиците этого элемента. Недостаточным для хвои ели считают уровень < 200 мг/кг с. в. [18]. Содержание Zn в хвое крупных деревьев достоверно меньше на этой площади, чем на участке Гатчина3 ($Z_c = 14,1$): медианы содержания Zn составили 11,5 и 42,5 мг/кг с. в. соответственно. Ели с концентрацией Zn < 13 мг/кг с. в. хвои испытывают дефицит этого элемента [30].

Кроме участка Гатчина1 ($Z_c = 17,35$), для которого показаны повышенные в 1,6–2,9 раза по сравнению с другими площадями в Гатчинском лесничестве концентрации Fe, дефицитные у крупных елей и подроста концентрации Mn и пониженные у елей 1-го яруса и дефицитные у подроста концентрации Zn в хвое, выделяется площадь Гатчина2 ($Z_c = 20,75$). На этом участке выявлены достоверно более высокие, чем на площади Гатчина1, концентрации Ni (в 3,3 и 2,7 раза у деревьев 1-го яруса и подроста соответственно) и Cr (в 11,3 и 9,1 раза у крупных деревьев и подроста соответственно). Концентрация Cd в хвое подроста на участке Гатчина2, напротив, достоверно ниже, чем на площадях Гатчина1 и Гатчина3, и соответствовала фоновой по северной Европе: 0,157, 0,028 и 0,181 мг/кг с. в. на участках Гатчина1, Гатчина2 и Гатчина3 ($Z_c = 14,1$) соответственно.

В Кадуйском лесничестве на средне загрязненной площади Кадуй3 ($Z_c = 18,2$) кроме повышенного в 2,5–5,6 раза по сравнению с другими участками уровня Fe в хвое крупных елей и подроста зафиксированы достоверно более высокие, практически на уровне фоновых по Северной Европе ($K_c = 0,9$), концентрации Cu в хвое крупных елей в сопоставлении с площадью Кадуй1 ($Z_c = 8,6$) и Кадуй2 ($Z_c = 11,4$). Медианы содержания Cu у елей 1-го яруса составляли 1,97, 0,92 и 0,95 мг/кг с. в., на площадях Кадуй3, Кадуй1 и Кадуй2 соответственно. У подроста концентрации Cu существенно выше на площади Кадуй3 ($Z_c = 18,2$), чем на участке Кадуй1 ($Z_c = 8,6$). Отмечены существенно более высокие концентрации Pb и Cd в хвое подроста на загрязненной площади Кадуй3 по сравнению с участками Кадуй1 и Кадуй2.

На повышенное загрязнение площади Кадуй2 ($Z_c = 11,4$) указывают достоверно более высокие по сравнению с площадью Кадуй1 ($Z_c = 8,6$) концентрации в хвое подроста Cd (в 7,1 раза) и Cu (в 2,0 раза), а также сниженные до дефицитных (12,8 мг/кг с. в.) содержания Zn в хвое господствующих деревьев.

На участке Тосно1 ($Z_c = 11,75$) в Любанском лесничестве кроме достоверно более высокого (в 1,4–5,2 раза по сравнению с другими площадями) содержания Fe в хвое крупных елей и подроста выявлено существенное превышение концентраций Ni в хвое доминирующих елей по сравнению с площадью Тосно3 ($Z_c = 14,1$) и в хвое подроста по сравнению с участком Тосно2 ($Z_c = 11,55$). На площади Тосно3 ($Z_c = 14,1$) содержание Cu в хвое подроста достоверно выше,

чем на площади Тосно1, и находится на уровне североευропейского фонового [39]. Существенной разницы в количестве Zn и Mn в хвое елей на пробных площадях в Любанском лесничестве не обнаружено, тенденции изменения содержания этих элементов в хвое разнонаправленные у крупных елей и подроста.

Загрязнение крупных деревьев и подроста Pb на участке Тосно1 ($Z_c = 11,75$) было неравномерным. В хвое 3–4 из 5 учитываемых деревьев каждого возраста содержание оказалось ниже предела определения. Медиана количества этого элемента у деревьев 1-го яруса и подроста составила 0,05 мг/кг с. в. При этом средние концентрации Pb на площади Тосно1 (0,33 и 0,43 мг/кг с. в. в хвое крупных елей и подроста соответственно) близки к его среднему содержанию (0,41 мг/кг с. в.) в хвое в фоновых ельниках черничных в Северо-Двинском регионе [19] и превышали медиану для североευропейских фоновых насаждений ели [39] в 2,4 и 3,1 раза соответственно. Коэффициент концентрации Pb на других пробных площадях этого объекта варьировал в интервале 5,5–6,6. Медианы содержания Pb на пробных площадях вблизи металлургического предприятия в г. Гатчине превышали фоновые по северной Европе в 7,1–17,1 раза, вблизи Череповецкой ГРЭС – в 7,5–12,7 раза.

Аналогичные данные получили чешские ученые, заключившие, что вклад выбросов Pb, связанных с дорожным движением, не является существенным для Чешской Республики [42].

По нашим данным, в Гатчинском лесничестве на фоне достоверных различий содержания ТМ в хвое отмечены тенденции снижения генетического разнообразия (ожидаемой гетерозиготности), а также числа эффективных аллелей и индекса Шеннона на участках Гатчина1 ($Z_c = 17,35$) и Гатчина2 ($Z_c = 20,75$) по сравнению с Гатчина3 ($Z_c = 14,1$). На пробных площадях Любанского лесничества таких тенденций не выявлено [1].

На основе полученных данных можно заключить, что импактные участки Гатчина1 ($Z_c = 17,35$), Гатчина2 ($Z_c = 20,75$) и Кадуй3 ($Z_c = 18,2$) находились под влиянием Санкт-Петербургской и Череповецкой агломераций. Состав ТМ с коэффициентом концентрации >1 на разных площадях варьировал.

Взаимодействие между ТМ в тканях чаще рассматривалось при их поглощении и переносе по растению. В самих растениях в связи со сложностью метаболизма внутри клеток [23, 25, 26] наблюдавшиеся отношения между микроэлементами могли быть то антагонистическими, то синергическими. Наибольшее число антагонистических реакций выявлено для Fe, Mn, Cu, и Zn. Их антагонистами часто называли Cr, Mo и Se [4].

Накопление разных элементов в листьях растений взаимозависимо и может модулироваться условиями окружающей среды [17, 24, 44]. При рассмотрении попарных корреляций медиан содержания ТМ в хвое на 3 изучаемых объектах выявлены единичные и разные взаимосвязи в накоплении металлов в хвое. Показана достоверная положительная корреляция концентраций Cu и Cr в хвое елей (коэффициент корреляции Спирмена $r = 0,89$) вблизи металлургического предприятия в г. Гатчине. Положительная, но не достоверная связь между содержаниями этих элементов прослеживалась и на других объектах ($r = 0,60$ и в Любанском, и в Кадуйском лесничествах). Это противоречит сведениям об антагонизме Cr по отношению к Cu [4].

Установлена положительная взаимосвязь накопления Cd и Pb ($r = 0,83$) в хвое елей на пробных площадях вблизи Череповецкой ГРЭС.

Достоверная отрицательная корреляция концентраций Ni и Pb ($r = -0,88$) и положительная связь содержания Ni и Cd ($r = 0,89$) в хвое елей отмечены вблизи автодорог в Любанском лесничестве.

Польские авторы [4] считают, что синергизм Cd с металлами Pb, Fe и Ni может быть артефактом, возникающим вследствие стресса, вызванного поллютантами. То есть наличие положительных связей накопления Cd и Ni ($r = 0,89$) и Cd и Pb ($r = 0,83$) в хвое елей на пробных площадях Любанского и Кадуйского лесничеств также, вероятно, является косвенным показателем негативного антропогенного влияния на ельники.

Не выявлено достоверной положительной взаимосвязи между концентрациями Fe и Pb в хвое, характерной для окрестностей предприятий черной металлургии в Австрии в 2000-х гг. ($r = 0,97$). Авторы предположили, что накопление этих элементов может быть связано и с налипанием твердых частиц на поверхность хвои [44]. Наиболее сильная, но статистически недостоверная корреляция между этими ТМ показана на участке Кадуи3 ($Z_c = 18,2$, $r = 0,77$).

При поиске парных связей накопления элементов Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Pb, Cd и Cr в хвое разновозрастных елей на всех изучаемых объектах Ленинградской и Вологодской областей для господствующих елей достоверных парных корреляций в накоплении ТМ не выявлено. Коэффициенты корреляции варьировали от $-0,62$ до $0,55$. Обнаружена достоверная положительная взаимосвязь содержания Cu и Cr ($r = 0,77$) в хвое подроста.

Заключение

Оценена загрязненность пробных участков ельников, расположенных на расстояниях от 5 до 31 км от промышленных предприятий приблизительно по одному азимуту в Ленинградской и Вологодской областях и недалеко от источников загрязнения автотранспортом в Любанском лесничестве Ленинградской области. Средний уровень загрязнения, вычисленный на основе коэффициентов концентрации в хвое ели Fe, Pb, Cd, Cr, Ni и Cu (при коэффициенте $> 1,0$) был выявлен на пробных площадях, расположенных в 5 и 12 км от металлургического предприятия в г. Гатчине, и на участке в 25 км от Череповецкой государственной районной электрической станции (50 км от г. Череповца). Пробные площади около автотрасс загрязнены слабо.

Негативное воздействие загрязнения проявлялось и в снижении концентраций Mn и Zn в хвое у взрослых и молодых деревьев ели до дефицитных: Mn – у крупных елей и подроста; Zn – у елей 1-го яруса.

На подверженных влиянию техногенных объектов площадях недалеко от г. Гатчины и в Вологодской области, а также на участке вблизи федеральной трассы в Ленинградской области отмечено превышение фоновых североευропейских концентраций Fe в хвое в 1,3–2,8 раза.

На большей части обследованных участков выявлены превышения фоновых концентраций Cr в хвое в 1,5–13,7 раза, Pb – в 5,5–17,1 раза, Cd – в 1,8–7,7 раза. Это может быть связано с уменьшенными по сравнению с уровнем 1990-х годов, но продолжающимися антропогенными выбросами этих элементов на территории Северо-Запада России или с тем, что поллютанты, поступившие в экосистемы в предыдущие годы, выводятся из них крайне медленно.

Обнаруженные парные корреляции медиан содержания тяжелых металлов в хвое елей оказались мало информативными. Выявлены значительные положительные взаимосвязи накопления Cu и Cr в хвое елей ($r = 0,89$) вблизи металлургического предприятия в г. Гатчине и Cd и Pb ($r = 0,83$) на пробных площадях недалеко от Череповецкой государственной районной электрической станции. Положительная связь содержания элементов Ni и Cd ($r = 0,89$) и отрицательная корреляция концентраций Ni и Pb ($r = -0,88$) отмечены около автодорог в Любанском лесничестве. Возможно, положительные корреляции накопления в хвое ели Cd и Pb, а также Ni и Cd свидетельствуют о негативном влиянии на ельники антропогенных выбросов предприятий в Вологодской и автотранспорта в Ленинградской областях. Очевидно, информация о взаимосвязях отношений элементов в хвое будет полезна как для экологического мониторинга, так и для понимания режимов питания, физиологии ели в зонах антропогенного влияния.

Учитывая нелинейное изменение содержания элементов в хвое по мере удаления от источников загрязнений и большой разброс данных, можно сделать вывод о том, что для экологического мониторинга с применением ели европейской в качестве биоиндикатора важно оценивать:

коэффициенты концентрации (>1) «токсичных» элементов, активно исключаемых елью в фоновых насаждениях и суммарный показатель загрязнения, вычисленный на их основе;

коэффициенты концентрации жизненно важных микроэлементов Mn и Zn, аккумулируемых елью, а также исключаемого, но необходимого в оптимальных количествах, Fe.

Количество видов загрязняющих веществ, выбрасываемых стационарными и подвижными источниками, всегда значительно превышает число учитываемых соединений. Негативное воздействие комплекса поллютантов на насаждения ели европейской может быть выявлено по уменьшенным коэффициентам концентрации и дефицитным концентрациям Mn и (или) Zn или повышенным коэффициентам концентрации для Fe в хвое.

Данные подходы предлагается использовать при проведении исследований на территории Северо-Запада России и в регионах, для которых установлены фоновые концентрации элементов в хвое елей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Андреев А.Е., Баранова А.И., Калько Г.В. Генетическое разнообразие ели европейской на Северо-Западе России в естественных насаждениях, загрязненных тяжелыми металлами // Лесхоз. информ. 2023. № 1. С. 97–110.

Andreev A., Baranova A., Kalko G. Genetic Diversity of Norway Spruce in Natural Stands Contaminated with Heavy Metals in Varying Degrees in the North-West of Russia. *Lesokhozyajstvennaya informatsiya* = Forestry information, 2023, no. 1, pp. 97–110. (In Russ.). <https://doi.org/10.24419/LHI.2304-3083.2023.1.08>

2. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Вологодской области в 2021 году / Правит-во Вологод. обл., Деп. природ. ресурсов и охраны окруж. среды Вологод. обл. Вологда, 2022. 264 с.

Report on the State and Protection of the Environment of the Vologda Region in 2021. Vologda, Government of the Vologda Region, Department of Natural Resources and Environmental Protection of the Vologda Region, 2022. 264 p. (In Russ.).

3. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва – растение. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 151 с.

Il'in V.B. *Heavy Metals in the Soil-Plant System*. Novosibirsk, Nauka Publ. (Siberian Branch), 1991. 151 p. (In Russ.).

4. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.

Kabata-Pendias A., Pendias H. *Trace Elements in Soils and Plants*. Moscow, Mir Publ., 1989. 439 p. (In Russ.).

5. Концик Г.Н., Лукина Н.В., Концик С.В., Щербенко Т.А., Ливанцова С.Ю. Поглощение макроэлементов и тяжелых металлов елью при атмосферном загрязнении на Кольском полуострове // Лесоведение. 2008. № 2. С. 3–12.

Koptsik G.N., Lukina N.V., Koptsik S.V., Shcherbenko T.A., Livantsova S.Yu. Absorption of Macronutrients and Heavy Metals by Spruce under Atmospheric Pollution on the Kola Peninsula. *Lesovedenie* = Russian Journal of Forest Science, 2008, no. 2, pp. 3–12. (In Russ.).

6. Кулагин А.А., Шагиева Ю.А. Древесные растения и биологическая консервация промышленных загрязнителей / Рос. акад. наук, Уфим. науч. центр, Ин-т биологии. М.: Наука, 2005. 190 с.

Kulagin A.A., Shagieva Yu.A. *Woody Plants and Biological Conservation of Industrial Pollutants*. Russian Academy of Sciences, Ufa Scientific Centre, Institute of Biology. Moscow, Nauka Publ., 2005. 190 p. (In Russ.).

7. Луганский Н.А., Залесов С.В., Луганский В.Н. Лесоведение. Урал. гос. лесотехн. ун-т. Екатеринбург, 2010. 432 с.

Lugansky N.A., Zalesov S.V., Lugansky V.N. *Forestry*. Yekaterinburg, Ural State Forest Engineering University, 2010. 432 p. (In Russ.).

8. Лукина Н.В., Сухарева Т.А., Исаева Л.Г. Техногенные дигрессии и восстановительные сукцессии в северотаежных лесах. М.: Наука, 2005. 244 с.

Lukina N.V., Sukhareva T.A., Isaeva L.G. *Pollution-Induced Digressions and Rehabilitation Successions in Northern Taiga Forests*. Moscow, Nauka Publ., 2005. 244 p. (In Russ.).

9. Методика измерения массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами. 16.2.2:2.3.71–2011 / Федер. служба по надзору в сфере природопольз. М., 2011. 45 с.

Methodology for Measuring Mass Fractions of Metals in Sewage Sludge, Bottom Sediments, Samples of Plant Origin Using Spectral Methods. PND F 16.2.2:2.3.71-2011. Moscow, Federal Service for Supervision of Natural Resources, 2011. 45 p. (In Russ.).

10. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных и продукции растениеводства / М-во сельск. хоз-ва Рос. Федерации, Центр ин-т агрохим. обслуж. сел. хоз-ва (ЦИНАО). М.: ЦИНАО, 1992. 61 с.

Guidelines for the Determination of Heavy Metals in Agricultural Soils and Plant Products. Ministry of Agriculture of the Russian Federation, Central Institute of Agrochemical Service of Agriculture. Moscow, Central Institute of Agrochemical Service of Agriculture Publ., 1992. 61 p. (In Russ.).

11. Михайлова Т.А., Шергина О.В. Биогеохимическая миграция элементов-загрязнителей в урбоэкосистеме // Теоретич. и приклад. экология. 2010. № 3. С. 27–32.

Mikhailova T.A., Shergina O.V. Biogeochemical Migration of Pollutants in an Urban Ecosystem. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* = Theoretical and Applied Ecology, 2010, no. 3, pp. 27–32. (In Russ.).

12. Никонов В.В., Лукина Н.В., Безель В.С., Бельский Е.А., Беспалова А.Ю., Головченко А.В., Горбачева Т.Т., Добровольская Т.Г., Добровольский В.В., Зукерт Н.В., Исаева Л.Г., Лапенис А.Г., Максимова И.А., Марфенина О.Е., Паникова А.Н., Пинский Д.Л., Полянская Л.М., Стайннес Е., Уткин А.И., Фронтасьева М.В., Цибульский В.В., Чернов И.Ю., Яценко-Хмелевская М.А. Рассеянные элементы в бореальных лесах. М.: Наука, 2004. 616 с.

Nikonov V.V., Lukina N.V., Bezel' V.S., Bel'sky E.A., Bespalova A.Yu., Golovchenko A.V., Gorbacheva T.T., Dobrovol'skaya T.G., Dobrovol'sky V.V., Zukert N.V., Isaeva L.G., Lapenis A.G., Maksimova I.A., Marfenina O.E., Panikova A.N., Pinsky D.L., Polyanskaya L.M., Steinnes E., Utkin A.I., Frontas'eva M.V., Tsibulsky V.V., Chernov I.Yu., Yatsenko-Khmelevskaya M.A. *Trace Elements in Boreal Forests*. Moscow, Nauka Publ., 2004. 616 p. (In Russ.).

13. Никонов М.В. Устойчивость лесов к воздействию природных и антропогенных факторов (на примере Новгородской области). Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2003. 296 с.

Nikonov M.V. *Forest Resistance to the Impact of Natural and Anthropogenic Factors (by the Example of the Novgorod Region)*. Veliky Novgorod, Yaroslav-the-Wise Novgorod State University, 2003. 296 p. (In Russ.).

14. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году. Государственный доклад. М.: Минприроды России; МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022. 684 с.

On the State and Protection of the Environment of the Russian Federation in 2021: State Report. Moscow, Ministry of Natural Resources and the Environment of the Russian Federation, Moscow State University named after M.V. Lomonosov, 2022. 684 p. (In Russ.).

15. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Павлова Л.Н., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И., Саркисян С.Ш. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 333 с.

Saet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P., Smirnova R.S., Basharkevich I.L., Onishchenko T.L., Pavlova L.N., Trefilova N.Ya., Achkasov A.I., Sarkisyan S.Sh. *Environmental Geochemistry*. Moscow, Nedra Publ., 1990. 333 p. (In Russ.).

16. Сухарева Т.А. Трансформация элементного состава почвы еловых лесов в условиях долговременного атмосферного загрязнения // Тр. Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 568–572.

Sukhareva T.A. Transformation of the Elemental Composition of Soils of Spruce Forests in the Conditions of Long-Term Air Pollution. *Trudy Fersmanovskoy nauchnoy sessii Geologicheskogo instituta Kol'skogo nauchnogo tsentra Rossijskoj akademii nauk* = Proceedings of the Fersman Scientific Session of the Geological Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, 2019, no. 16, pp. 568–572. (In Russ.).

<https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.116>

17. Сухарева Т.А., Лукина Н.В. Химический состав и морфометрические характеристики хвои ели сибирской на Кольском полуострове в процессе деградационной сукцессии лесов // Лесоведение. 2004. № 2. С. 36–43.

Sukhareva T.A., Lukina N.V. Chemical Composition and Morphometric Characteristics of Siberian Spruce Needles on the Kola Peninsula in the Process of Degradative Forest Succession. *Lesovedenie* = Russian Journal of Forest Science, 2004, no. 2, pp. 36–43. (In Russ.).

18. Сухарева Т.А., Лукина Н.В. Минеральный состав ассимилирующих органов хвойных деревьев после снижения уровня атмосферного загрязнения на Кольском полуострове // Экология. 2014. № 2. С. 97–104. <https://doi.org/10.7868/S0367059714020085>

Sukhareva T.A., Lukina N.V. Mineral Composition of the Assimilative Organs of Conifers after Reduction of Atmospheric Pollution in the Kola Peninsula. *Ekologiya* = Russian Journal of Ecology, 2014, vol. 45, pp. 95–102. <https://doi.org/10.1134/S1067413614020088>

19. Тарханов С.Н. Формы внутрипопуляционной изменчивости хвойных в условиях атмосферного загрязнения. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 228 с.

Tarkhanov S.N. *Forms of Intrapopulation Variability of Conifers under Conditions of Atmospheric Pollution*. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2010. 228 p. (In Russ.).

20. Цветков В.Ф., Цветков И.В. Лес в условиях аэротехногенного загрязнения. Архангельск, 2003. 354 с.

Tsvetkov V.F., Tsvetkov I.V. *Forest under Conditions of Aerotechnogenic Pollution*. Arkhangelsk, 2003. 354 p. (In Russ.).

21. Шагиева Ю.А. Тяжелые металлы в почвах и растениях Башкирского Зауралья в условиях техногенеза: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тольятти, 2002. 22 с.

Shagieva Yu.A. *Heavy Metals in Soils and Plants of the Bashkir Trans-Urals under Technogenic Conditions*: Cand. Biol. Sci. Diss. Abs. Tolyatti, 2002. 22 p. (In Russ.).

22. Ari N., Ustazhanov M. Matplotlib in Python. *2014 11th International Conference on Electronics, Computer and Computation (ICECCO)*, 2014, pp. 1–6.
<https://doi.org/10.1109/ICECCO.2014.6997585>

23. Arif Y., Singh P., Siddiqui H., Naaz R., Hayat S. Transition Metal Homeostasis and Its Role in Plant Growth and Development. *Microbial Biofertilizers and Micronutrient Availability*. Springer, Cham, 2022, pp. 159–178. https://doi.org/10.1007/978-3-030-76609-2_8

24. Baker A.J.M. Accumulators and Excluders – Strategies in the Response of Plants to Heavy Metals. *Journal of Plant Nutrition*, 1981, vol. 3, iss. 1–4, pp. 643–654.
<https://doi.org/10.1080/01904168109362867>

25. Bashir K., Rasheed S., Kobayashi T., Seki M., Nishizawa N.K. Regulating Subcellular Metal Homeostasis: The Key to Crop Improvement. *Frontiers in Plant Science*, 2016, vol. 7, art. no. 1192. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.01192>

26. Clemens S. Molecular Mechanisms of Plant Metal Tolerance and Homeostasis. *Planta*, 2001, vol. 212, pp. 475–486. <https://doi.org/10.1007/s004250000458>

27. Garbe-Schönberg C.D., Reimann C., Pavlov V.A. Laser Ablation ICP-MS Analyses of Tree-Ring Profiles in Pine and Birch from N Norway and NW Russia – a Reliable Record of the Pollution History of the Area? *Environmental Geology*, 1997, vol. 32, pp. 9–16.
<https://doi.org/10.1007/s002540050188>

28. Grant C.A., Buckley W.T., Bailey L.D., Selles F. Cadmium Accumulation in Crops. *Canadian Journal of Plant Science*, 1998, vol. 78, no. 1, pp. 1–17.
<https://doi.org/10.4141/P96-100>

29. Hänsch R., Mendel R.R. Physiological Functions of Mineral Micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl). *Current Opinion in Plant Biology*, 2009, vol. 12, iss. 3, pp. 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2009.05.006>

30. Huettl R.F. Mg Deficiency – A “New” Phenomenon in Declining Forests – Symptoms and Effects, Causes, Recuperation. *Forest Decline in the Atlantic and Pacific Region*. Berlin, Heidelberg, Springer, 1993, pp. 97–114. https://doi.org/10.1007/978-3-642-76995-5_7

31. Kashulina G., Reimann C., Salminen R., Chekushin V., Bogatyrev I. Chemical and Physical Degradation of Natural Soils in Northwestern Europe: Results of Large-Scale Regional Studies. *18th World Congress of Soil Science*, 2006. Available at: <https://crops.confex.com/crops/wc2006/techprogram/P15756.HTM> (accessed 13.09.22).

32. Kuboi T., Noguchi A., Yazaki J. Family-Dependent Cadmium Accumulation Characteristics in Higher Plants. *Plant and Soil*, 1986, vol. 92, pp. 405–415.
<https://doi.org/10.1007/BF02372488>

33. Ladanai S., Ågren G.I., Olsson B.A. Relationships Between Tree and Soil Properties in *Picea abies* and *Pinus sylvestris* Forests in Sweden. *Ecosystems*, 2010, vol. 13, pp. 302–316. <https://doi.org/10.1007/s10021-010-9319-4>

34. *Manual on Methods and Criteria for Harmonized Sampling, Assessment, Monitoring and Analysis of the Effects of Air Pollution on Forests. Part IV. Sampling and Analysis of Needles and Leaves*. United Nations Economic Commission for Europe, Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests, 2000. Available at: <https://www.icp-forests.org/pdf/manual/2000/manual4.pdf> (accessed 19.07.19).

35. McKinney W. Pandas: a Foundational Python Library for Data Analysis and Statistics. *Python for High Performance and Scientific Computing*, 2011, vol. 14, no. 9, pp. 1–9.

36. Reimann C., Arnoldussen A., Boyd R., Finne T.E., Koller F., Nordgulen Ø., Englmaier P. Element Contents in Leaves of Four Plant Species (Birch, Mountain Ash, Fern and Spruce) along Anthropogenic and Geogenic Concentration Gradients. *Science of the Total Environment*, 2007, vol. 377, iss. 2–3, pp. 416–433.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.02.011>

37. Reimann C., Banks D., de Caritat P.D. Impacts of Airborne Contamination on Regional Soil and Water Quality: The Kola Peninsula, Russia. *Environmental Science & Technology*, 2000, vol. 34, iss. 13, pp. 2727–2732. <https://doi.org/10.1021/es9912933>

38. Reimann C., Koller F., Frengstad B., Kashulina G., Niskavaara H., Englmaier P. Comparison of the Element Composition in Several Plant Species and their Substrate from a 1 500 000-km² Area in Northern Europe. *Science of the Total Environment*, 2001, vol. 278, iss. 1–3, pp. 87–112. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00890-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00890-1)

39. Reimann C., Koller F., Kashulina G., Niskavaara H., Englmaier P. Influence of Extreme Pollution on the Inorganic Chemical Composition of Some Plants. *Environmental Pollution*, 2001, vol. 115, iss. 2, pp. 239–252. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00106-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00106-3)

40. Reimann C., Fabian K., Flem B., Andersson M., Filzmoser P., Englmaier P. Geosphere-Biosphere Circulation of Chemical Elements in Soil and Plant Systems from a 100 km Transect from Southern Central Norway. *Science of the Total Environment*, 2018, vol. 639, pp. 129–145. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.070>

41. Reimann C., Ottesen R.T., Andersson M., Arnoldussen A., Koller F., Englmaier P. Element Levels in Birch and Spruce Wood Ashes – Green Energy? *Science of the Total Environment*, 2008, vol. 393, iss. 2–3, pp. 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.01.015>

42. Sucharová J., Suchara I., Reimann C., Boyd R., Filzmoser P., Englmaier P. Spatial Distribution of Lead and Lead Isotopes in Soil B-Horizon, Forest-Floor Humus, Grass (*Avenella flexuosa*) and Spruce (*Picea abies*) Needles across the Czech Republic. *Applied Geochemistry*, 2011, vol. 26, iss. 7, pp. 1205–1214. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.04.009>

43. Terpilowski M.A. Scikit-Posthocs: Pairwise Multiple Comparison Tests in Python. *JOSS: The Journal of Open Source Software*, 2019, vol. 4, no. 36, art. no. 1169. <https://doi.org/10.21105/joss.01169>

44. Trimbacher C., Weiss P. Norway Spruce: A Novel Method using Surface Characteristics and Heavy Metal Concentrations of Needles for a Large-Scale Monitoring Survey in Austria. *Water Air, and Soil Pollution*, 2004, vol. 152, pp. 363–386.

<https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000015368.95867.02>

45. Virtanen P., Gommers R., Oliphant T.E., Haberland M., Reddy T., Cournapeau D., Burovski E., Peterson P., Weckesser W., Bright J., van der Walt S.J., Brett M., Wilson J., Millman K.J., Mayorov N., Nelson A.R.J., Jones E., Kern R., Larson E., Carey C.J., Polat İ., Feng Y., Moore E.W., VanderPlas J., Laxalde D., Perktold J., Cimrman R., Henriksen I., Quintero E.A., Harris C.R., Archibald A.M., Ribeiro A.H., Pedregosa F., van Mulbregt P., SciPy 1.0 Contributors. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods*, 2020, vol. 17, pp. 261–272. <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи

Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article