

УДК 630*181:581*192

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ ВАРЬИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ В ХВОЕ ЕЛИ СЕВЕРОТАЕЖНЫХ ЛЕСОВ¹

© 2019 г. Н. А. Артемкина^а, *, М. А. Данилова^б, Н. В. Лукина^б

^аИнститут проблем промышленной экологии Севера, ФИЦ КНЦ РАН,
Россия, 184209 г. Апатиты, Мурманской обл., ул. Академгородок, 14а

^бЦентр по проблемам экологии и продуктивности лесов РАН,
Россия, 117997 Москва, ул. Профсоюзная, д. 84/32

*E-mail: artemkina@inep.ksc.ru

Поступила в редакцию 18.01.2018 г.

После доработки 09.10.2018 г.

Принята к публикации 03.04.2019 г.

Выявлены закономерности горизонтального, внутрибиогеоценотического (между отдельными элементарными биогеоареалами) и межбиогеоценотического варьирования содержания вторичных метаболитов и элементов питания в разновозрастной хвое ели (*Picea abies* ssp. *obovata* (Ledeb.) Domin) северотаежных еловых лесов (Кольский полуостров) в геохимически сопряженном ландшафте. Для многолетней хвои подроста ели (30–40 лет) характерно более высокое содержание углерода, лигнина, высокомолекулярных фенольных соединений, связанных танинов и широкие отношения показателей “лигнин : целлюлоза” и “лигнин : N” по сравнению с деревьями старше 100 лет. В хвое деревьев ели старше 100 лет в транзитных и аккумулятивных позициях ландшафта содержится достоверно больше связанных танинов и низкомолекулярных фенолов, чем в автоморфных условиях. Содержание лигнина и показателя “лигнин : N” в 5–7-летней хвое достоверно выше у деревьев ели в автоморфных условиях, в то время как в хвое текущего года максимальные значения этих показателей демонстрируют деревья ели в транзитных и аккумулятивных позициях ландшафта. Причинами изменения химического состава хвои ели в ряду геохимического сопряжения являются: (1) различное содержание элементов питания и вторичных метаболитов в почвах; (2) повышение влажности почв по градиенту автоморфные — аккумулятивные условия; (3) особенности микробиологической активности почв; (4) экологические факторы (свет, температура и т.д.).

Ключевые слова: фенольные соединения, лигнин, элементы питания, северотаежные леса, возраст древостоя, внутривидовое изменение, химический состав хвои, *Picea abies* ssp. *obovata*.

DOI: 10.1134/S0024114819040028

Фенольные соединения, рассматриваются как один из основных элементов взаимодействия растений с окружающей средой (Запрометов, 1993; Cheynier et al., 2013). Бореальные леса формируются вне зоны экологического оптимума, в области пониженных температур, короткого периода вегетации, дефицита элементов питания, высокой кислотности почв, техногенного загрязнения. При подобных условиях, согласно гипотезам “рост/вторичные метаболиты” (growth/differentiation balance — GDB) (Herms, Mattson, 1992) и “углерод/элементы питания” (carbon/nutrient balance — CNB) (Bryant et al., 1983), растения размещают существенную долю ассимилируемого

углерода в производство вторичных метаболитов, среди которых фенольные соединения являются наиболее распространенными (Cheynier et al., 2013). Эти гипотезы свидетельствуют, что процессы вегетативного роста растений господствуют над производством вторичных метаболитов при благоприятных для роста условиях. Увеличение содержания вторичных метаболитов происходит только тогда, когда рост растения ограничен нехваткой минеральных элементов питания (в соответствии с гипотезой CNB) или при лимитировании другим фактором (согласно гипотезе GDB) (Matyssek et al., 2012). Однако, авторы ряда обзоров выразили сомнения (Hamilton et al., 2001; Koricheva, 2002; Stamp, 2003), что эти и некоторые другие гипотезы отражают точное понимание того, как и почему изменяются вторичные метаболиты растений и их содержание. Так, исследо-

¹ Исследование выполнено в рамках Программы Президиума РАН (0110-2018-0005) и темы государственного задания ФИЦ КНЦ РАН (0226-2018-0111) и ЦЭПЛ РАН (AAAA-A18-118052400130-7).



Рис. 1. Схематический профиль сопряженного геохимического ландшафта (Умбозеро) по (Манаков, Никонов, 1981, с. 13). 1 — ельники кустарничково-зеленомошные; 2 — ельники зеленомошно-деренно-кустарничковые; 3 — ельники сфагново-багульниковые.

вания показали, что метаболизмы углерода и азота связаны сложным регулирующим механизмом (Fritz et al., 2006). Альтернативная гипотеза (oxidative pressure hypothesis — гипотеза окислительного стресса) была предложена в работе (Close, McArthur, 2002). В ней показано, что распределение и изобилие многих фенольных соединений можно объяснить как ответ растений на фотоокислительное повреждение.

Содержание фенольных соединений в растениях зависит от многих факторов: стадии онтогенеза (Barton, Koricheva, 2010; Маракаев и др., 2013), типа ткани (Артемкина, Рошин, 2004), фенотипической пластичности растений в ответ на воздействие окружающей среды, в том числе от времени года (Васильев и др., 2001; Артемкина, Рошин, 2006), метода извлечения из растений (Васильев и др., 1999а), места произрастания (Aitkenhead-Peterson et al., 2006), вида растения (Васильев и др., 1999б), питательного статуса почв (Лузиков и др., 2005), техногенного загрязнения (Артемкина, 2010). Во многих исследованиях были найдены значительные изменения в составе и содержании вторичных метаболитов хвои/листьев растений в зависимости от их возраста (например, Артемкина, 2010; Rummukainen et al., 2013)).

Фенольные соединения растений, в том числе танины, играют важную роль в регулировании скорости разложения опада, что в свою очередь может оказать влияние на циклы углерода и элементов питания в наземных экосистемах (Hättenschwiler, Vitousek, 2000; Preston et al., 2009; Makkonen et al., 2012). На скорость разложения опада влияют также концентрации углерода, лигнина, азота и других элементов питания (особенно, P,

Mn, Mg, K, Ca), а также соотношения C : N, лигнин : N (Zhang et al., 2008; Berg, 2014; Lukina et al., 2017). Кроме того, танины являются главным средством защиты растений от травоядных животных (Barbehenn, Constabel, 2011).

Ель сибирская (*Picea abies* ssp. *obovata* (Ledeb.) Domin) — одна из самых распространенных лесообразующих пород в лесах на северном пределе произрастания (Лукина, Никонов, 1996). Изменения химического состава хвои этой широко распространенной в бореальной зоне древесной породы могут значительно влиять на биогеохимические циклы в таежных лесах.

Целью нашей работы является исследование пространственного внутри — и межбиогеоценотического варьирования в содержании фенольных соединений, в том числе танинов и лигнина, а также минеральных элементов в хвое ели сибирской, формирующей пространственную мозаику покрова в северотаежных еловых лесах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Объекты исследования расположены в центральной части Кольского полуострова (67°29' с.ш., 34°32' в.д.). В древесном ярусе преобладает ель (*Picea abies* × *obovata*) (Манаков, Никонов, 1981). Травяно-кустарничковый ярус представлен кустарничками рода *Vaccinium*: брусника (*V. vitis-idaea*), черника (*V. myrtillus*), голубика (*V. uliginosum*). Помимо брусничных, встречается также вороника (*Empetrum hermaphroditum*). В моховом ярусе доминируют зеленые мхи: *Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens*, *Sphagnum* spp.

Исследовали состав хвои текущего года, однолетней, 5–7-летней и при наличии — 8–11-летней. Стационарные площадки с еловыми ассоциациями составляют три профиля геохимически сопряженного ландшафта, структурные части которого (элементарные ландшафты) характеризуются различным типом растительности (стационар “Умбозеро”). Стационарные площадки были заложены в ельниках кустарничково-зеленомошных (1); ельниках зеленомошно-деренно-кустарничковых (2); ельниках сфагново-багульниковых (3) (рис. 1). Отбор образцов хвои проводили в трехкратной повторности у деревьев разного возраста в конце вегетационного периода. Оценивали межбиогеоценотическое варьирование содержания вторичных метаболитов и элементов питания в хвое деревьев ели, произрастающей на разных позициях геохимически сопряженного ландшафта. На стационарных площадках на разных позициях ландшафта идентифицировали доминирующие элементарные биогеоценотические ареалы (ЭБГА) (Орлова, 2013), сформированные деревьями ели разного возраста: 40–50, 120–150, старше 250 лет. Более подробное описание стац-

онарных площадок представлено в работе М.А. Орловой с соавт. (2016). *Picea abies* × *obovata* разного состояния формирует три основных типа ЭБГА: еловый мертвопокровный, еловый кустарничково-зеленомошный и подрост ели. На данном уровне исследовали внутрибиогеоценотическое варьирование.

Содержание химических элементов в растительных образцах определяли после разложения концентрированной азотной кислотой (мокрое озоление). Содержание К определяли атомно-эмиссионной спектрометрией; Са, Mg, Mn — атомно-абсорбционной спектрометрией (Analyst 800 spectrometer); Р — колориметрическим методом.

Общее содержание углерода и азота определяли по методам Тюрина и Кьельдаля соответственно. Количественное определение растворимых конденсированных танинов (проантоцианидинов) в образцах проводили фотоколориметрическим методом (555 нм) после реакции полученного извлечения с раствором н-бутанол : HCl (95 : 5) (Ossipova et al., 2001). Концентрации низкомолекулярных и высокомолекулярных фенольных соединений устанавливали фотоколориметрическим методом (730 нм) с реактивом Фолина—Чокальтеу, подробно описанным в работе (Kanerva et al., 2008). Расчет количества танинов и фенольных соединений производили по калибровочным графикам, построенным по конденсированным танинам листьев *Betula pubescens* ssp. *czerepanovii* и таниновой кислоте соответственно. Содержание лигнина, целлюлозы и ADF (acid-detergent fibre) — вещества нерастворимые в растворе ЦТАБ, определяли путем обработки пробы 72%-ной серной кислотой, после предварительного кипячения в растворе ЦТАБ (10 грамм цетилтриметиламмония бромид в 1 л 0.5-молярной H₂SO₄) (Rowland, Roberts, 1994).

Статистическая обработка результатов проводилась с помощью пакета программ Statistica 9.0. Для выявления достоверности различий в химическом составе хвои ели использовали непараметрический тест Краскала—Уоллиса (Kruskal—Walis ANOVA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ельники кустарничково-зеленомошные (автоморфный ландшафт)

Выявлены значительные изменения в химическом составе хвои ели различного возраста, отобранной у деревьев в разных ЭБГА (табл. 1). Содержание углерода в хвое текущего года у деревьев старше 150 лет, формирующих еловый мертвопокровный ЭБГА, оказалось значительно выше ($p < 0.05$), чем во всех других возрастах хвои. У деревьев ели старше 100 лет, формирующих

еловые кустарничково-зеленомошные ЭБГА, хвоя старше 8 лет также накапливала существенно ($p < 0.05$) меньше углерода, чем хвоя текущего года, первого года и 5–7-летней. Таким образом, у деревьев старше 100 и 150 лет более высокий уровень накопления углерода отмечается в хвое текущего и первого годов. У подрост ели (30–40 лет) наблюдалась другая тенденция: содержание углерода в 5–7-летней хвое сопоставимо с содержанием в хвое текущего года и достоверно ($p < 0.05$) выше, чем в однолетней. На определенном этапе процессы лигнификации в хвое текущего года прекращаются, если нет сильных внешних воздействий. Поскольку у подрост в 5–7-летней хвое, наряду с общим углеродом, увеличивается содержание фенольных соединений из-за аллелопатии (см. ниже), можно заключить, что содержание углерода в данном случае варьирует в зависимости от изменения концентраций отдельных сопулов. Углерод положительно коррелирует с элементами клеточных стенок (связанные танины — 0.446, целлюлоза — 0.351, лигнин — 0.530, ADF — 0.463 (все при $p < 0.05$)). Большая часть пулов углерода входит в состав клеточных стенок и не транспортируется из одной хвои в другую. Могут перераспределяться некоторые вещества, растворимые в растворе ЦТАБ (крахмал, углеводы, экстрактивные вещества, в том числе растворимые фенольные соединения и танины).

Общее содержание азота в целом оказалось существенно ниже в 5–11-летней хвое во всех ЭБГА и варьировало от 0.80 до 1.11%. Известно, что азот относится к элементам, способным к ретранслокации внутри дерева и накапливающимся в более молодых тканях. Сходные тенденции у ели сибирской многократно обнаруживались нами и другими авторами ранее (Казимиров, Морозова, 1973; Манаков, Никонов, 1981; Лукина, Никонов, 1996), а также отмечались для хвои пихты Дугласа (*Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco) (Horner et al., 1987).

Отношение C : N в хвое ели разных возрастов в различных ЭБГА значительно варьировало в пределах от 51 до 65, при этом существенные различия между возрастными не обнаружены в связи со сходным характером распределения углерода и азота по возрастам хвои.

Достоверные различия в содержании углерода, азота и в соотношении C : N в хвое соответствующих возрастов ели различных ЭБГА также не обнаружены.

Концентрация целлюлозы снижалась в 5–7- и 8–11-летней хвое по сравнению с хвоей текущего года и однолетней во всех ЭБГА и не различалась между ЭБГА (табл. 1). Сходную тенденцию с изменением содержания целлюлозы по возрасту хвои демонстрирует содержание ADF и лигнина в хвое ели старше 100 лет как в еловых мертвопо-

Таблица 1. Химический состав хвои *Picea abies* × *obovata* ельника зеленомошно-кустарничкового

Компонент	Автоморфный ландшафт											
	еловый мертвопокрывной ЭБГА				еловый кустарничково-зеленомошный ЭБГА				ЭБГА подроста ели			
	текущий год	1-й год	5–7-й год	8–11-й год	текущий год	1-й год	5–7-й год	8–11-й год	текущий год	1-й год	5–7-й год	
С, %	57.1(3.2)	52.3(0.4)	50.0(1.9)	51.4(1.9)	56.4(1.3)	54.0(0.8)	53.5(1.6)	51.2(2.0)	55.7(0.5)	52.9(1.7)	56.7(0.6)	
N, %	0.92(0.12)	0.92(0.03)	0.80(0.03)	0.87(0.09)	1.11(0.04)	1.02(0.00)	0.82(0.01)	0.83(0.10)	0.98(0.05)	1.00(0.08)	0.89(0.02)	
C/N	65(10)	57(2)	63(1)	60(6)	51(0)	53(1)	65(2)	63(10)	57(3)	54(4)	63(1)	
ADF, %	38.9(0.6)	35.6(1.2)	33.6(0.9)	32.4(0.4)	38.4(1.3)	36.1(2.6)	33.2(1.9)	31.9(1.8)	42.1(1.6)	34.5(1.0)	38.2(0.3)	
Лигнин, %	17.7(0.5)	15.5(0.7)	15.1(0.2)	15.3(0.6)	18.1(0.4)	17.0(1.4)	15.4(0.7)	13.9(0.8)	17.7(0.2)	14.3(0.2)	17.9(2.2)	
Целлюлоза, %	20.9(0.5)	19.6(0.6)	17.6(0.7)	15.7(0.4)	20.0(1.1)	18.6(1.3)	17.1(1.1)	16.8(1.0)	21.2(0.3)	17.0(1.3)	17.1(0.9)	
Лигнин : целлюлоза	0.85(0.03)	0.79(0.01)	0.86(0.02)	0.98(0.06)	0.91(0.04)	0.91(0.03)	0.90(0.02)	0.83(0.00)	0.89(0.02)	0.80(0.02)	1.14(0.06)	
Лигнин : N	20(2)	17(1)	19(1)	18(1)	16(1)	17(2)	19(2)	17(3)	20(1)	15(1)	23(2)	
НФС, мг г ⁻¹	28.0(0.9)	30.8(1.0)	33.2(1.0)	37.9(0.8)	26.9(1.3)	32.6(0.4)	34.8(1.1)	35.6(2.5)	22.2(1.7)	29.9(1.0)	30.3(0.3)	
ВФС, мг г ⁻¹	36.9(4.7)	37.3(1.7)	46.0(4.4)	57.4(1.5)	32.4(3.5)	35.2(2.2)	36.7(3.6)	57.2(1.5)	37.8(2.4)	53.7(0.6)	65.0(0.4)	
СФС, мг г ⁻¹	64.9(4.0)	68.1(1.3)	79.2(3.7)	95.3(0.7)	59.3(4.8)	67.8(2.6)	71.5(3.1)	92.8(1.0)	59.9(1.6)	83.6(1.4)	95.3(0.2)	
РТ, мг г ⁻¹	66.9(5.6)	68.8(7.0)	49.9(8.6)	45.8(5.0)	60.0(1.9)	60.9(4.1)	45.9(3.8)	41.4(0.0)	72.2(1.3)	79.5(8.2)	47.4(11.2)	
СТ, мг г ⁻¹	6.7(0.3)	6.6(0.2)	4.3(0.2)	4.1(0.0)	6.0(0.4)	5.4(0.0)	4.6(0.2)	4.2(0.2)	8.4(0.4)	7.0(0.8)	6.8(0.8)	
К, мг г ⁻¹	8.4(0.5)	6.4(0.6)	3.7(0.2)	2.9(0.2)	9.3(0.7)	6.6(0.5)	3.8(0.3)	3.2(0.3)	8.3(0.5)	6.5(0.3)	4.0(0.1)	
Са, мг г ⁻¹	3.9(0.4)	6.4(0.5)	13.7(1.4)	15.7(1.2)	3.7(0.4)	7.1(0.5)	12.3(0.7)	14.0(1.5)	3.5(0.4)	5.4(0.4)	9.8(0.7)	
Mg, мг г ⁻¹	1.04(0.07)	0.95(0.09)	0.70(0.15)	0.64(0.13)	1.16(0.05)	1.07(0.05)	0.75(0.10)	0.65(0.14)	0.94(0.01)	0.79(0.02)	0.43(0.04)	
Mn, мг г ⁻¹	0.8(0.1)	1.2(0.2)	2.4(0.5)	2.8(0.5)	0.8(0.1)	1.3(0.2)	2.0(0.3)	2.1(0.4)	1.0(0.1)	1.4(0.1)	2.5(0.1)	
P, мг г ⁻¹	1.7(0.1)	1.5(0.1)	1.2(0.2)	1.0(0.2)	1.8(0.1)	1.6(0.1)	1.2(0.1)	1.0(0.1)	1.9(0.0)	1.6(0.0)	1.2(0.0)	

Примечание. В табл. 1–3: ADF – вещества нерастворимые в растворе ЦТАБ; НФС – низкомолекулярные фенольные соединения, ВФС – высокомолекулярные фенольные соединения, СФС – сумма фенольных соединений, РТ – растворимые танины, СТ – растворимые танины, Представлены средние значения и стандартная ошибка ($n = 3–5$).

кровных, так и кустарничково-зеленомошных ЭБГА. При этом наиболее значительное снижение лигнина в хвое с возрастом характерно для ели, формирующей еловые кустарничково-зеленомошные ЭБГА. В условиях нехватки углерода в хвое ели синтезируются наименее энергозатратные соединения, в 5–7- и 8–11-летней хвое это, скорее всего, растворимые фенольные соединения, и их концентрации увеличиваются. Обнаруживаются положительные корреляции между содержанием углерода, с одной стороны, и содержанием ADF ($r = 0.463$), целлюлозы ($r = 0.351$) и лигнина ($r = 0.530$) (коэффициенты корреляции достоверны при $p < 0.05$), с другой стороны. Ранее снижение целлюлозы и лигнина с возрастом хвои отметили для *Picea abies*, произрастающей в Северной Богемии (Чехия) (Aitkenhead-Peterson et al., 2006), только целлюлозы – для пихты Дугласа (США) (Horner et al., 1987), только ADF – для *Picea abies* (Англия) (Hatcher, 1990).

Как и концентрация общего углерода, содержание лигнина в однолетней хвое подростка ели (30–40 лет) оказалось достоверно ($p < 0.05$) ниже, чем в текущем приросте и 5–7-летней хвое. Концентрации ADF и лигнина в хвое 5–7-летней подростка ели были существенно выше, чем у деревьев старше 100 лет. Отношения лигнин : целлюлоза и лигнин : N в 5–7-летней хвое были также выше у подростка ели. В 5–7-летней хвое подростка ели, в которой обнаружено максимальное содержание углерода, активизируется синтез “дорогих” метаболитов (положительные корреляции между содержанием углерода и лигнина, $r = 0.530$). Кроме того, может иметь место проявление аллелопатии между подростом ели и кустарничками (Blanco, 2007), в результате чего содержание лигнина (соединения фенольной природы) может увеличиться в ответ на условия произрастания.

Суммарное содержание фенольных соединений (высокомолекулярные + низкомолекулярные фенолы) увеличивалось по мере старения хвои ели независимо от типа ЭБГА, при этом, возрас- тала концентрация, как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных фенолов. В 5–7- и 8–11-летней хвое повышается доля высокомолекулярных фенольных соединений: содержание изменяется от 54 в хвое текущего года до 62 в опадающей хвое деревьев ели старше 100 лет и от 63 в хвое текущего года до 68 в опадающей хвое подростка ели (30–40 лет). Увеличение концентраций фенольных соединений с увеличением возраста хвои было установлено ранее у хвойных растений (Horner et al., 1987; Артемкина и др., 2016). Содержание фенольных соединений в подросте ели достоверно выше в хвое первого года и 5–7-летней по сравнению с хвоей аналогичного возраста у деревьев старше 100 лет ($p < 0.01$ и $p < 0.01$ соответственно). Это может быть проявлением аллелопатического эффекта из-за конкуренции за мине-

ральное питание между подростом ели и кустарничками семейств *Ericaceae* и *Empetraceae* (Blanco, 2007). Эффекты сходного характера между деревьями старше 100 лет и кустарничками не выражены.

В отличие от фенольных соединений, концентрации растворимых танинов уменьшаются в 5–7- и 8–11-летней хвое деревьев ели во всех исследуемых ЭБГА. При этом их содержание в хвое текущего и первого годов подростка ели (30–40 лет) оказалось существенно выше, чем у деревьев старше 100 лет: концентрации растворимых проантоцианидинов в подросте ели достоверно выше в хвое текущего года и однолетней, чем в аналогичной хвое ели мертвопокровных ($p < 0.05$ и $p < 0.04$ соответственно) и кустарничково-зеленомошных ($p < 0.01$ и $p < 0.05$ соответственно) ЭБГА. Такое повышение концентраций может быть также проявлением аллелопатического эффекта в результате конкуренции за минеральное питание между подростом ели и кустарничками или проявлением защиты от травоядных животных (Bag-behenn, Constabel, 2011). Еще одним фактором влияния в данном случае может быть световой режим (Кашулин и др., 2009; Kivimäenpää et al., 2014). Подрост ели произрастает на открытых участках леса в условиях более высокого уровня освещенности, а содержание фенольных соединений уменьшается при увеличении густоты насаждения (Плаксина и др., 2009).

Сходная, но менее ярко выраженная закономерность обнаруживается для связанных с клеточной стенкой конденсированных танинов.

Минеральные элементы (особенно P, Mn, Mg, K, Ca) могут влиять на скорость трансформации опада (Berg, 2014). Одним из основных факторов варьирования состава хвои ели является ее возраст. Малоподвижные элементы, такие как Ca и Mn, имеют свойство накапливаться в хвое с возрастом, о чем свидетельствуют и наши данные. Концентрация элементов, способных к ретранслокации внутри растений – K и P, а также элемента средней подвижности Mg, снижается в 5–7- и 8–11-летней хвое. Эти закономерности многократно демонстрировались другими исследователями и нами ранее (Манакон, Никонов, 1981; Helmis-aari, 1992; Лукина, Никонов, 1996). Содержание Ca в однолетней и 5–7-летней хвое подростка ели было существенно ниже, чем у деревьев старше 100 лет, что можно объяснить меньшим содержанием данного элемента в подстилке (Орлова и др., 2016). Концентрации K, Mn и P в хвое значительно не различались между деревьями разного возраста, формирующими разные ЭБГА. Содержание Mg в хвое подростка ели достоверно ниже ($p < 0.05$), чем в хвое деревьев старше 100 лет, что может быть также связано с содержанием в подстилке (Орлова и др., 2016), и, возможно, с

Таблица 2. Химический состав хвои *Picea abies* × *obovata* ельника зеленомошно-деренно-кустарничкового и ельника сфагново-багульникового

Компонент	Транзитный ландшафт						Аккумулятивный ландшафт		
	еловый мертвопокровный ЭБГА			еловый кустарничково-зеленомошный ЭБГА			еловый кустарничково-зеленомошный ЭБГА		
	текущий год	1-й год	5–7-й год	текущий год	1-й год	5–7-й год	текущий год	1-й год	5–7-й год
С, %	51.4(1.3)	50.7(1.6)	47.3(0.5)	51.0(0.7)	50.0(2.9)	48.8(1.0)	50.6(0.7)	49.1(2.9)	51.2(1.6)
N, %	1.03(0.07)	1.05(0.05)	0.90(0.04)	1.08(0.04)	1.01(0.05)	0.90(0.06)	0.95(0.05)	0.95(0.04)	0.85(0.04)
C/N	51(4)	48(2)	53(2)	47(1)	50(5)	55(4)	54(3)	52(4)	61(4)
ADF, %	39.7(0.6)	37.0(1.3)	29.8(0.5)	39.7(2.5)	35.2(0.9)	33.2(0.3)	40.0(1.7)	37.0(2.4)	32.7(1.0)
Лигнин, %	18.8(0.4)	16.4(0.4)	12.8(0.2)	19.5(1.6)	15.6(0.4)	14.7(0.3)	20.4(0.7)	15.8(1.2)	13.4(0.2)
Целлюлоза, %	20.6(0.2)	20.1(1.0)	16.0(0.2)	19.8(1.6)	19.0(0.7)	17.4(0.2)	19.5(2.1)	21.0(1.2)	18.8(0.9)
Лигнин : целлюлоза	0.91(0.02)	0.82(0.03)	0.80(0.01)	0.99(0.11)	0.82(0.03)	0.84(0.02)	1.07(0.14)	0.75(0.02)	0.72(0.02)
Лигнин : N	19(3)	16(1)	15(1)	19(1)	16(1)	17(1)	20(1)	16(1)	16(1)
НФС, мг г ⁻¹	31.9(2.7)	34.5(3.7)	38.4(2.7)	32.0(2.7)	33.9(2.6)	36.7(2.3)	35.2(0.9)	38.4(1.0)	46.1(1.3)
ВФС, мг г ⁻¹	33.3(2.9)	35.1(4.2)	40.5(2.3)	26.2(1.2)	30.5(5.7)	34.3(3.0)	32.5(2.0)	36.2(3.2)	35.7(2.0)
СФС, мг г ⁻¹	65.2(3.5)	69.5(4.7)	78.9(1.4)	58.1(2.5)	64.4(3.0)	71.0(1.3)	67.7(2.9)	74.6(3.7)	81.8(1.9)
РТ, мг г ⁻¹	40.1(2.2)	38.2(1.6)	31.0(1.6)	42.6(2.4)	38.1(1.9)	29.8(1.3)	45.5(5.2)	39.0(1.9)	33.0(2.9)
СТ, мг г ⁻¹	8.1(1.3)	6.6(0.5)	6.0(0.7)	8.2(1.0)	6.6(0.8)	6.3(1.5)	6.8(1.2)	5.9(0.3)	4.7(0.5)
К, мг г ⁻¹	10.6(0.9)	6.3(0.4)	3.4(0.2)	9.8(0.7)	6.3(0.2)	4.2(0.3)	9.4(0.9)	5.4(0.4)	3.7(0.2)
Са, мг г ⁻¹	6.4(0.8)	9.3(1.1)	19.1(2.0)	5.6(0.5)	8.0(1.1)	14.6(2.7)	5.7(0.8)	7.9(1.0)	13.8(1.8)
Mg, мг г ⁻¹	0.96(0.07)	0.93(0.09)	0.73(0.13)	0.88(0.06)	0.89(0.03)	0.74(0.07)	1.04(0.05)	1.06(0.08)	0.80(0.11)
Mn, мг г ⁻¹	0.7(0.2)	1.0(0.3)	1.8(0.5)	0.7(0.1)	0.9(0.2)	1.4(0.3)	0.6(0.1)	0.8(0.2)	1.2(0.4)
P, мг г ⁻¹	1.8(0.1)	1.5(0.1)	1.0(0.1)	1.8(0.1)	1.6(0.1)	1.3(0.1)	1.2(0.1)	1.1(0.1)	1.1(0.1)

Примечание. Обозначения см. табл. 1.

большим содержанием хлорофилла, в состав которого входит Mg, в хвое более возрастных деревьев (Croft et al., 2014).

Ельники зеленомошно-деренно-кустарничковые (транзитный ландшафт)

В транзитной позиции ландшафта представлены только еловые мертвопокровные и еловые кустарничково-зеленомошные ЭБГА (табл. 2). Содержание углерода, азота, показателей С : N и лигнин : целлюлоза, а также целлюлозы, растворимых и связанных танинов в хвое были сходны у деревьев ели, формирующих оба типа ЭБГА. В 5–7-летней хвое деревьев ели возрастом 110–135 лет, формирующих кустарничково-зеленомошные ЭБГА, установлены повышенные содержания лигнина и соответственно более широкое значение показателя лигнин : N по сравнению с

аналогичной хвоей деревьев ели 190–220 лет, формирующих еловые мертвопокровные ЭБГА. Хвоя ели 190–220 лет более богата фенольными соединениями за счет повышения концентрации высокомолекулярных соединений в своем составе, что согласуется с гипотезой “рост/вторичные метаболиты” (Hermes, Mattson, 1992). Деревья ели 190–220 лет растут очень медленно, и в их хвое увеличивается содержание высокомолекулярных фенольных соединений. Известно, что стратегии синтеза фенольных соединений меняются и в зависимости от стадии сукцессии и возраста растений (Boege, Marquis, 2005; Wam et al., 2017).

Из минеральных элементов можно отметить более высокое содержание Са и Mn в хвое 5–7-летней и Mg в хвое текущего года ели мертвопокровных ЭБГА по сравнению с хвоей ели кустарничково-зеленомошных ЭБГА, что связано с различиями в содержании в подстилках (Орлова и др., 2016).

*Сравнение химического состава хвои ели
на различных позициях геохимически
сопряженного ландшафта*

Сравнение химического состава хвои ели, формирующей различные типы еловых лесов, проводили с учетом типа ЭБГА.

Еловый мертвopoкpoвный ЭБГА встречался только в автоморфном и транзитном ландшафтах. Основные изменения химического состава касаются 5–7- и 8–11-летней хвои (табл. 1 и 2). Именно в ней происходит уменьшение содержания лигнина, целлюлозы, ADF, высокомолекулярных фенольных соединений, Mn, P, сужение соотношений лигнин : целлюлоза и лигнин : N в хвое ели в транзитных условиях по сравнению с автоморфными. Это можно объяснить более активным ростом ели в транзитных условиях. Увеличение в хвое содержания низкомолекулярных соединений в этом случае приводит к тому, что сумма фенольных соединений изменяется только качественно. Концентрации растворимых танинов уменьшаются, так как густота древостоя возрастает и снижается освещенность, а содержание связанных танинов и Ca в хвое ели в транзитных условиях увеличивается. Также в транзитных условиях в хвое всех возрастов снижается содержание углерода и растет содержание N, что приводит к сужению показателя C : N. Это может быть связано с поглощением N в ходе более активного роста ели, связанного с дополнительным латеральным потоком питательных веществ (Мананов, Никонов, 1981). Все выявленные изменения достоверны ($p < 0.05$). В хвое текущего года также наблюдается достоверное увеличение содержания K и снижение содержания Mg в транзитных условиях по сравнению с автоморфными, что можно объяснить с известными явлениями антагонизма между K и Mg, Mg и NH_4 (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

Еловый кустарничково-зеленомошный ЭБГА представлен на всех позициях геохимически сопряженного ландшафта. Концентрации лигнина уменьшаются в 5–7-летней хвое, и наоборот увеличиваются в хвое текущего года ели в аккумулятивном ландшафте по сравнению с транзитными и автоморфными позициями. Соответственно происходит расширение соотношений лигнин : целлюлоза и лигнин : N в хвое текущего года и сужение этих показателей в хвое 5–7-летней в геохимически сопряженном ряду. Лигнин и целлюлоза статичны и не способны к перераспределению от одного класса возраста хвои к другому. Лигнин и уровни целлюлозы в данном возрасте хвои зависят от условий роста во время производства хвои. Установлено, что содержание лигнина в хвое различных возрастов изменяется по-разному в отличающихся условиях произрастания (Aitkenhead-Peterson et al., 2006).

Целлюлоза накапливается в 5–7-летней хвое в аккумулятивном ландшафте. Можно предположить, что при ограничении доступности углерода в хвое ели и подстилке в этой позиции ландшафта синтез самого энергозатратного элемента (лигнина) сокращен больше, чем менее дорогого энергетически (целлюлозы). Сумма фенольных соединений достигает наивысших значений в аккумулятивном ландшафте, за счет увеличения доли низкомолекулярных фенолов. В этой же позиции ландшафта нами отмечены максимальные концентрации фенольных соединений в органогенном горизонте подстилки (Артемкина и др., 2018), что может иметь свое влияние на доступность азота для растений и микробиологическую активность, которые находятся в обратной связи с содержанием фенольных соединений в хвое елей. Кроме того, концентрации фенольных соединений увеличиваются в хвое елей при повышении поверхностного переувлажнения (Лузиков и др., 2005). Содержание растворимых танинов в хвое существенно и достоверно снижается в транзитных и аккумулятивных условиях по сравнению с автоморфными с минимумом содержания в транзитных условиях в хвое всех возрастов. В транзитных условиях густота древостоя больше, соответственно освещенность ниже, что и приводит к снижению концентраций растворимых танинов (Плаксина и др., 2009). Концентрации связанных танинов достигают максимального уровня в транзитных условиях в хвое всех возрастов. Вероятно, в этой позиции ландшафта сложились оптимальные условия для формирования данного пула фенольных соединений: свет, температура, влажность почвы, минеральное питание (Blanco, 2007). Содержание углерода в хвое достоверно ниже у ели в транзитных и аккумулятивных условиях по сравнению с автоморфными, возможно, из-за более интенсивного роста елей. Показатели C : N варьируют в пределах 50–60.

Концентрации Ca увеличиваются в 5–7-летней хвое ели в транзитных условиях по сравнению с автоморфными и аккумулятивными, также как и в еловых мертвopoкpoвных ЭБГА. Концентрации K значительно не изменяются в зависимости от позиции в ландшафте. Содержание Mg в хвое текущего года понижается в транзитных условиях по сравнению с автоморфным ландшафтом, что можно объяснить явлениями антагонизма: здесь в хвое становится больше азота, а аммиачный азот — известный антагонист магния. Содержание Mn в хвое увеличивается вверх по склону у всех возрастов, что может быть обусловлено высоким содержанием доступных для растений соединений марганца в подстилках лесов в автоморфных условиях (наши неопубликованные данные). Концентрация P уменьшается в аккумулятивных условиях ландшафта во всей хвое. В переувлажненных условиях фосфор становится

малодоступным из-за связывания его полуторными оксидами железа и алюминия.

Таким образом, возможными объяснениями для изменения химического состава хвои ели в ряду геохимического сопряжения биогеоценозов от автоморфных позиций к аккумулятивным являются: (1) различное содержание элементов питания и вторичных метаболитов в почвах; (2) повышение влажности почв вниз по склону; (3) особенности микробиологической активности почв; (4) экологические факторы (освещенность, температура и т.д.).

*Взаимосвязи вторичных метаболитов и элементов питания в хвое разных возрастов
Picea abies × obovata (сравнение между елью старше 100 лет и подростом)*

Результаты корреляционного анализа взаимосвязи вторичных метаболитов и элементов питания в хвое разных возрастов у ели старше 100 лет и ее подроста (30–40 лет) представлены в табл. 3. Обнаруживается большое разнообразие зависимостей формирования пулов фенольных соединений от минеральных компонентов в разновозрастной хвое елей различного возраста. Несмотря на многообразие взаимосвязей, можно выделить отдельные характеристики, влияющие на содержание фенольных соединений, присущие только ели старше 100 лет или только подросту.

Так в однолетней и многолетней хвое подроста ели содержание Са, Mg и Mn отрицательно связано с суммой фенольных соединений, а содержание N — с содержанием растворимых танинов. Это согласуется с теорией “углерод/элементы питания” (CNB) (Bryant et al., 1983), которая постулирует, что при достаточном количестве элементов минерального питания преобладает вегетативный рост растения, а синтез вторичных метаболитов ограничен. Во всей хвое подроста формирование лигнина положительно зависит от концентраций K, Mn и P. Эти данные противоречат теории “углерод-элементы питания”. Однако известно, что увеличение концентрации K стимулирует процессы лигнификации в хвое *Picea abies* в условиях щелочного загрязнения. Mn стимулирует деятельность некоторых ферментов (пероксидаз), которые в свою очередь также активируют процессы лигнификации в хвое (Mandre, 2002).

В елях старшего возраста K отрицательно влияет на содержание суммы фенольных соединений в текущей и однолетней хвое, что также согласуется с теорией CNB (Bryant et al., 1983). Са положительно связан с растворимыми танинами и отрицательно — со связанными танинами во всей хвое, за исключением 8–11-летней хвои. Этот элемент усиливает стенки клеток, связываясь с элементами клеточной стенки, в частности с пек-

тиновыми веществами (Медведев, 2004), вероятно, и с танинами. Положительная связь Са с растворимыми фенольными соединениями, в состав которых входят танины, была отмечена прежде для *Pinus nigra* (Giertych et al., 1999). Mg положительно коррелирован с показателем суммы фенольных соединений во всей хвое, кроме хвои текущего года. Mg, Mn и P положительно связаны с содержанием растворимых танинов в хвое всех возрастов. Комплексообразование различных классов фенольных соединений с металлами и неметаллами снижает вероятность вымывания этих физиологически важных элементов, что уже было показано другими авторами и нами ранее (Kraus et al., 2003; Артемкина, Горбачева, 2006).

Таким образом, минеральные элементы значительно влияют на количественные и, даже качественные характеристики фенольных соединений.

Заключение. На основе проведенных исследований выявлены закономерности горизонтально-го, внутрибиогеоценотического (между отдельными ЭБГА) и межбиогеоценотического варьирования содержания вторичных метаболитов и элементов питания в разновозрастной хвое елей северотаежных еловых лесов в геохимически сопряженном ландшафте.

Возраст хвои. Одним из основных факторов варьирования состава хвои ели является ее возраст. Малоподвижные элементы (Са, Mn) накапливаются в хвое с возрастом. Содержание элементов, способных к ретранслокации внутри растений (K, P, Mg), снижается в хвое старших возрастов. Такие закономерности относятся ко всем исследуемым ЭБГА. С возрастом хвои, за редким исключением, уменьшается содержание лигнина, растворимых и связанных танинов, N и C. С другой стороны, повышаются концентрации как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных фенольных соединений и, как следствие, их сумма.

Внутрибиогеоценотические различия. Стареющая хвоя (8–11-летняя) ели возрастом 110–135 лет, формирующей кустарничково-зеленомошные ЭБГА, содержит меньше лигнина, фенольных соединений и танинов, а показатель лигнин : N в ней уже, чем в хвое деревьев ели 190–220 лет, образующих мертвопокровные ЭБГА, а также ЭБГА подроста ели (30–40 лет), возможно, за счет более сбалансированного питания. Максимальные концентрации углерода и лигнина обнаружены у 5–7-летней хвои подроста ели. Для подроста ели также характерно высокое содержание высокомолекулярных фенольных соединений и танинов, более широкие отношения лигнин : целлюлоза и лигнин : N в хвое по сравнению с деревьями старше 100 лет. Эти различия связаны с возрастом деревьев и условиями их произрастания (аллелопатия, свет, минеральное питание и др.), что необходимо учитывать в дальнейших исследованиях.

Таблица 3. Коэффициенты корреляции между содержанием фенольных соединений и элементов минерального питания в хвое разных возрастов *Picea abies* × *obovata* различного статуса

Элементы	Зрелые ели						Подрост ели					
	СФС	НФС	ВФС	РТ	СТ	Лигнин	СФС	НФС	ВФС	РТ	СТ	Лигнин
Хвоя текущего года												
N	−0.282	−0.568	−0.155	0.513	−0.787	0.156	0.181	0.959	−0.550	−0.957	—	0.388
K	−0.682	−0.576	−0.588	−0.239	−0.090	0.507	0.965	−0.364	0.878	0.371	—	0.886
Ca	0.321	−0.163	0.392	0.581	−0.551	−0.260	0.495	−0.917	0.958	0.920	—	0.296
Mg	0.086	−0.821	0.312	0.735	0.733	−0.200	−0.480	−0.821	0.260	0.817	—	−0.657
Mn	0.259	−0.368	0.379	0.780	−0.391	−0.208	0.668	−0.811	0.997	0.815	—	0.492
P	−0.387	−0.263	−0.351	0.541	−0.297	0.469	0.917	0.299	0.386	−0.292	—	0.981
1-летняя хвоя												
N	−0.809	−0.477	−0.551	0.506	−0.912	−0.198	0.439	0.696	−0.141	−0.662	—	0.976
K	−0.693	−0.418	−0.468	0.522	−0.847	−0.025	−0.232	0.081	−0.738	−0.035	—	0.892
Ca	−0.435	−0.457	−0.197	0.587	−0.528	−0.498	−0.635	−0.364	−0.959	0.406	—	0.604
Mg	0.541	−0.211	0.629	0.660	0.602	0.121	−0.826	−0.610	−1.000	0.645	—	0.356
Mn	−0.224	−0.722	0.138	0.882	−0.188	−0.258	−0.685	−0.426	−0.976	0.466	—	0.549
P	−0.417	−0.857	0.017	0.711	−0.179	−0.386	−0.753	−0.512	−0.992	0.550	—	0.465
5–7-летняя хвоя												
N	−0.028	0.200	−0.069	0.075	0.190	−0.073	1.000	−0.367	0.693	−0.880	0.752	−0.317
K	−0.452	0.148	−0.413	−0.173	0.225	−0.297	0.339	−1.000	0.914	−0.746	0.876	0.784
Ca	0.475	−0.617	0.538	0.529	−0.769	−0.295	−0.695	−0.416	0.039	0.268	−0.047	0.903
Mg	0.923	−0.579	0.905	0.976	−0.673	−0.459	−0.581	−0.545	0.185	0.123	0.101	0.956
Mn	0.384	−0.595	0.456	0.550	−0.802	−0.226	−0.525	−0.600	0.251	0.056	0.167	0.974
P	0.427	−0.600	0.493	0.598	−0.668	−0.419	−0.141	−0.870	0.618	−0.348	0.548	0.983
8–11-летняя хвоя												
N	−0.426	0.305	−0.635	−0.273	0.416	0.353	—	—	—	—	—	—
K	0.489	0.566	0.354	0.044	0.964	−0.823	—	—	—	—	—	—
Ca	0.140	0.775	−0.149	0.316	0.343	0.112	—	—	—	—	—	—
Mg	0.526	0.865	0.276	0.868	−0.054	0.064	—	—	—	—	—	—
Mn	0.554	0.871	0.307	0.667	0.165	−0.061	—	—	—	—	—	—
P	0.345	0.691	0.131	0.537	−0.042	0.213	—	—	—	—	—	—

Примечание. Обозначения см. табл. 1. “—” — не определено; $p < 0.05$. Жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, обсуждаемые в тексте статьи.

Межбиогеоценоотические различия. Обнаруживаются достоверные различия в содержании вторичных метаболитов и некоторых элементов питания в хвое елей на разных позициях ландшафта. В хвое елей биогеоценозов транзитных и аккумулятивных позиций содержится достоверно больше связанных танинов и низкомолекулярных фенолов, чем в автоморфных условиях. Содержание лигнина и показателя “лигнин : N” в хвое старших возрастов достоверно выше в автоморфных

условиях, в то время как в хвое текущего года максимальные значения характерны для транзитных и аккумулятивных позиций ландшафта. Лигнин статичен и не способен к перераспределению между хвоей разных возрастов. Содержание лигнина в хвое разного возраста зависит от условий роста во время производства хвои, таким образом, содержание лигнина в хвое различных возрастов изменяется по-разному в отличающихся условиях произрастания. Концентрации раство-

римых танинов, Мп, Р и углерода снижаются от автоморфных к аккумулятивным позициям ландшафта, а Са наоборот увеличиваются. Показатель С : N сужается в транзитных условиях, в этих же условиях Mg в хвое текущего года показывает минимальные значения. Установленные различия связаны с условиями произрастания (микrokлиматические условия) елей разных позиций сопряженного ландшафта и проявлением антагонизма между элементами.

Минеральные элементы значительно влияют на количественные, и даже качественные характеристики фенольных соединений, что выражается как в положительных, так и в отрицательных корреляциях некоторых элементов питания с содержанием фенольных соединений. Такие различия в химическом составе хвои *Picea abies* × *obovata* могут в дальнейшем повлиять на процессы трансформации опада и, следовательно, циклы углерода и элементов питания в различных еловых ЭБГА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Артемкина Н.А. Содержание фенольных соединений в *V. vitis-idaea* L. сосновых лесов Кольского полуострова // Химия растительного сырья. 2010. № 3. С. 153–160.
- Артемкина Н.А., Горбачева Т.Т. Поступление мономерных фенольных форм в почву из растительного опада и подстилки в ельниках зеленомошных // Лесоведение. 2006. № 3. С. 50–56.
- Артемкина Н.А., Лукина Н.В., Орлова М.А. Пространственное варьирование содержания вторичных метаболитов, углерода и азота в подстилках северотаежных ельников // Лесоведение. 2018. № 1. С. 37–47.
- Артемкина Н.А., Орлова М.А., Лукина Н.В. Химический состав хвои *Juniperus sibirica* (CUPRESSACEAE) в экотоне лес–тундра, Хибинские горы // Экология. 2016. № 4. С. 243–250.
- Артемкина Н.А., Рошин В.И. Экстрактивные вещества хвои и побегов *Picea abies* (L.) Karst. 1. Фенольные соединения, их выделение и идентификация // Растительные ресурсы. 2004. Т. 40. № 3. С. 77–87.
- Артемкина Н.А., Рошин В.И. Экстрактивные вещества хвои и побегов *Picea abies* (PINACEAE). 3. Динамика содержания фенольных соединений // Растительные ресурсы. 2006. Т. 42. № 3. С. 66–73.
- Васильев С.Н., Кушникова Е.А., Артемкина Н.А. Динамика содержания экстрактивных веществ в древесной зелени *Picea abies* (L.) Karst // Растительные ресурсы. 2001. Т. 37. № 1. С. 49–60.
- Васильев С.Н., Рошин В.И., Артемкина Н.А. Состав водорастворимой фракции экстрактивных веществ древесной зелени *Picea abies* (L.) Karst // Растительные ресурсы. 1999а. Т. 35. № 2. С. 53–59.
- Васильев С.Н., Рошин В.И., Артемкина Н.А. Фенольные экстрактивные вещества видов рода *Picea* A. DIETR // Растительные ресурсы. 1999б. Т. 35. № 2. С. 15–31.
- Запрометов М.Н. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.
- Казимиров Н.И., Морозова Р.М. Биологический круговорот веществ в ельниках Карелии. Л.: Наука, 1973. 174 с.
- Кашулин П.А., Калачева Н.В., Артемкина Н.А., Чернус С.А. Фотохимические процессы в растениях на Севере и окружающая среда // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2009. Т. 12. № 1. С. 137–142.
- Лузиков А.В., Трофимов С.Я., Загоскина Н.В. Взаимосвязь между запасами ионов аммония в почвах и содержанием фенольных соединений в хвое ели (на примере ненарушенных ландшафтов Центрально-Лесного заповедника) // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. 2005. № 3. С. 42–47.
- Лукина Н.В., Никонов В.В. Биогеохимические циклы в лесах Севера в условиях аэротехногенного загрязнения. В 2-х частях. Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН, 1996. Ч. 1. 213 с.
- Манакон К.Н., Никонов В.В. Биологический круговорот минеральных элементов и почвообразование в ельниках Крайнего Севера. Л.: Наука, 1981. 196 с.
- Маракаев О.А., Целебровский М.В., Николаева Т.Н., Загоскина Н.В. Некоторые аспекты роста подземных органов пальчатокоренника пятнистого и накопления в них фенольных соединений на генеративном этапе онтогенеза // Известия РАН. Серия биологическая. 2013. № 3. С. 315–323.
- Медведев С.С. Физиология растений: учебник. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского гос. университета, 2004. 336 с.
- Орлова М.А. Элементарная единица лесного биогеоценоза для оценки экосистемных функций лесов // Труды Карельского НЦ РАН. Серия “Экологические исследования”. 2013. № 6. С. 126–132.
- Орлова М.А., Лукина Н.В., Смирнов В.Э., Артемкина Н.А. Влияние ели на формирование кислотности и плодородия почв в северотаежных ельниках кустарничково-зеленомошных // Почвоведение. 2016. № 11. С. 1355–1367.
- Плакшина И.В., Судачкова Н.Е., Романова Л.И., Милютин И.Л. Сезонная динамика фенольных соединений в лубе и хвое сосны обыкновенной и кедра сибирского в посадках различной густоты // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 103–108.
- Aitkenhead-Peterson J.A., Alexander J.E., Albrechtová J., Krám P., Rock B., Cudlín P., Hruška J., Lhotaková Z., Huntley R., Oulehle F., Polák T., McDowell W.H. Linking foliar chemistry to forest floor solid and solution phase organic C and N in *Picea abies* [L.] Karst stands in northern Bohemia // Plant and Soil. 2006. V. 283. N 1–2. P. 187–201.
- Barbehenn R.V., Constabel C.P. Tannins in plant–herbivore interactions // Phytochemistry. 2011. V. 72. № 13. P. 1551–1565.
- Barton K.E., Koricheva J. The ontogeny of plant defense and herbivory: Characterizing general patterns using meta-

- analysis // *The American Naturalist*. 2010. V. 175. № 4. P. 481–493.
- Berg B. Foliar Litter Decomposition: A Conceptual Model with Focus on Pine (*Pinus*) Litter—A Genus with Global Distribution // *ISRN Forestry*. 2014. V. 2014. Article ID 838169. 22 pages.
- Blanco J.A. The representation of allelopathy in ecosystem-level forest models // *Ecological modeling*. 2007. V. 209. № 2–4. P. 65–77.
- Boege K., Marquis R.J. Erratum: Facing herbivory as you grow up: the ontogeny of resistance in plants // *Trends in Ecology and Evolution*. 2005. V. 20. № 10. P. 441–448.
- Bryant J.P., Chapin F.S. III, Klein D.R. Carbon:nutrient balance of boreal plants in relation to vertebrate herbivory // *Oikos*. 1983. V. 40. № 3. P. 357–368.
- Close D.C., Mcarthur C. Rethinking the role of many plant phenolics — protection from photodamage not herbivores? // *Oikos*. 2002. V. 99. № 1. P. 166–172.
- Cheyrier V., Comte G., Davies K.M., Lattanzio V., Martens S. Plant phenolics: Recent advances on their biosynthesis, genetics, and ecophysiology // *Plant Physiology & Biochemistry*. 2013. V. 72. P. 1–20.
- Croft H., Chen J.M., Noland T.L. Stand age effects on Boreal forest physiology using a long time-series of satellite data // *Forest Ecology & Management*. 2014. V. 328. P. 202–208.
- Fritz C., Palacios-Rojas N., Feil R., Stitt M. Regulation of secondary metabolism by the carbon–nitrogen status in tobacco: nitrate inhibits large sectors of phenylpropanoid metabolism // *The Plant J*. 2006. V. 46. № 4. P. 533–548.
- Giertych M.J., Karolewski P., de Temmerman L.O. Foliage age and pollution alter content of phenolic compounds and chemical elements in *Pinus nigra* needles // *Water, Air, & Soil Pollution*. 1999. V. 110. № 3–4. P. 363–377.
- Hamilton J.G., Zangerl A.R., DeLucia E.H., Berenbaum M.R. The carbon-nutrient balance hypothesis: its rise and fall // *Ecology Letters*. 2001. V. 4. № 1. P. 86–95.
- Hatcher P.E. Seasonal and age-related variation in the needle quality of five conifer species // *Oecologia*. 1990. V. 85. № 2. P. 200–212.
- Hättenschwiler S., Vitousek P.M. The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling // *Trends in Ecology & Evolution*. 2000. V. 15. № 6. P. 238–243.
- Helmisaari H.-S. Spatial and age-related variation in nutrient concentrations of *Pinus sylvestris* needles // *Silva Fennica*. 1992. V. 26. № 3. P. 145–153.
- Herms D.A., Mattson W.J. The dilemma of plants: to grow or defend // *The Quarterly Review of Biology*. 1992. V. 67. № 3. P. 283–335.
- Horner J.D., Cates R.G., Gosz J.R. Tannin, nitrogen, and cell wall composition of green vs. senescent Douglas-fir foliage // *Oecologia*. 1987. V. 72. № 4. P. 515–519.
- Kanerva S., Kitunen V., Loponen J., Smolander A. Phenolic compounds and terpenes in soil organic horizon layers under silver birch, Norway spruce and Scots pine // *Biology & Fertility of Soils*. 2008. V. 44. № 4. P. 547–556.
- Kivimäenpää M., Riikonen J., Sutinen S., Holopainen T. Cell structural changes in the mesophyll of Norway spruce needles by elevated ozone and elevated temperature in open-field exposure during cold acclimation // *Tree Physiology*. 2014. V. 34. № 4. P. 389–403.
- Koricheva J. The Carbon-Nutrient Balance Hypothesis is dead; long live the carbon-nutrient balance hypothesis? // *Oikos*. 2002. V. 98. № 3. P. 537–539.
- Kraus T.E.C., Dahlgren R.A., Zasoski R.J. Tannins in nutrient dynamics of forest ecosystems — a review // *Plant & Soil*. 2003. V. 256. № 1. P. 41–66.
- Lukina N.V., Orlova M.A., Steinnes E., Artemkina N.A., Gorbacheva T.T., Smirnov V.E., Belova E.A. Mass-loss rates from decomposition of plant residues in spruce forests near the northern tree line subject to strong air pollution // *Environmental Science & Pollution Research*. 2017. V. 24. № 24. P. 19874–19887.
- Makkonen M., Berg M.P., Handa I.T., Hättenschwiler S., van Ruijven J., van Bodegom P.M., Aerts R. Highly consistent effects of plant litter identity and functional traits on decomposition across a latitudinal gradient // *Ecology Letters*. 2012. V. 15. № 9. P. 1033–1041.
- Mandre M. Relationships between lignin and nutrients in *Picea abies* L. under alkaline air pollution // *Water, Air & Soil Pollution*. 2002. V. 133. № 1–4. P. 361–377.
- Matyssek R., Koricheva J., Schnyder H., Ernst D., Munch J.C., Oßwald W., Pretzsch H. The balance between resource sequestration and retention: a challenge in plant science. Growth and defense in plants. // *Ecological Studies*. In: Matyssek R., Schnyder H., Oßwald W., Ernst D., Munch J.C., Pretzsch H (eds). Berlin: Springer, 2012. V. 220. P. 3–24.
- Ossipova S., Ossipov V., Haukioja E., Loponen J., Pihlaja K. Proanthocyanidins of mountain birch leaves: quantification and properties // *Phytochemical Analysis*. 2001. V. 12. № 2. P. 128–133.
- Preston C.M., Nault J.R., Trofymow J.A., Smyth C., CIDET Working Group. Chemical Changes During 6 Years of Decomposition of 11 Litters in Some Canadian Forest Sites. Part 1. Elemental Composition, Tannins, Phenolics, and Proximate Fractions // *Ecosystems*. 2009. V. 12. № 7. P. 1053–1077.
- Rowland A.P., Roberts J.D. Lignin and cellulose fractionation in decomposition studies using acid-detergent fibre methods // *Communications in Soil Science & Plant Analysis*. 1994. V. 25. № 3–4. P. 269–277.
- Rummukainen A., Julkunen-Tiitto R., Ryyppö A., Kaunisto S., Kilpeläinen J., Lehto T. Long-term effects of boron and copper on phenolics and monoterpenes in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles // *Plant & Soil*. 2013. V. 373. № 1. P. 485–499.
- Stamp N. Out of the quagmire of plant defense hypotheses // *The Quarterly Review of Biology*. 2003. V. 78. № 1. P. 23–55.
- Wam H.K., Stolter C., Nybakken L. Compositional changes in foliage phenolics with plant age, a natural experiment in boreal forests // *Journal of Chemical Ecology*. 2017. V. 43. № 9. P. 920–928.
- Zhang D., Hui D., Luo Y., Zhou G. Rates of litter decomposition in terrestrial ecosystems: global patterns and controlling factors // *Journal of Plant Ecology*. 2008. V. 1. № 2. P. 85–93.

Spatial Variability of Concentration of Phenolic Compounds and Nutritional Elements in Needles of Forests of Northern Taiga

N. A. Artemkina^{1,*}, M. A. Danilova², and N. V. Lukina²

¹*Institute of Industrial Ecology Problems of the North, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Academgorodok st. 14a, Apatity, Murmansk Oblast, 184200, Russia*

²*Center for Forest Ecology and Productivity of the Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya st. 84/32 bldg. 14, Moscow, 117997, Russia*

*E-mail: artemkina@inep.ksc.ru

Received 18 January 2018

Revised 9 October 2018

Accepted 3 April 2019

Regularities of lateral intra-biogeocoenotic and inter-biogeocoenotic variability of secondary metabolites and nutritional elements in spruce needles (*Picea abies* ssp. *obovata* (Ledeb.) Domin) were studied along geochemical transect in spruce forest in northern taiga. Perennial needles of spruce young-growth up to 30–40 years old had higher concentration of carbon, lignin, heavy phenolic compounds, bounded tannins, wide ranges of lignin/cellulose and lignin/N ratios compared to trees above 100 years old. The latter had significantly higher concentrations of bounded tannins and light phenols on transitional and accumulative sites than in automorphic locations. Concentration of lignin and lignin/N ratio were significantly higher in needles 5–7 years old of spruces growing in automorphic conditions. The maximums of these indicators among the fresh needles were found on trees growing on transit and accumulative sites. The reasons of change of chemical composition of needles along the geochemical transect were: (1) different concentration of nutritional elements and secondary metabolites in soils; (2) increasing soil moisture from automorphic to accumulative sites; (3) features of microbial activity of soils; (4) environmental factors including light, temperature, etc.

Keywords: phenolic compounds, lignin, nutritional elements, forests of northern taiga, age of stand, intraspecific variability, chemical composition of needles, *Picea abies* ssp. *obovata*.

Acknowledgements: This study was held in the framework of the program of the Presidium of the Russian Academy of sciences (0110-2018-0005) and the projects of state assignment to Kola Science Centre (no. 0226-2018-0111) and the Center of forest ecology and productivity (no. 0110-2018-0007) of the Russian Academy of sciences.

REFERENCES

- Aitkenhead-Peterson J.A., Alexander J.E., Albrechtová J., Krám P., Rock B., Cudlín P., Hruška J., Lhotaková Z., Huntley R., Oulehle F., Polák T., McDowell W.H., Linking foliar chemistry to forest floor solid and solution phase organic C and N in *Picea abies* [L.] Karst stands in northern Bohemia, *Plant and Soil*, 2006, Vol. 283, pp. 187–201.
- Artemkina N.A., Soderzhanie fenol'nykh soedinenii v *V. vitis-idaea* L. sosnovykh lesov Kol'skogo poluostrova (Concentration of phenol compounds in *V. vitis-idaea* L. in pine forests of Kola peninsula), *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, No. 3, pp. 153–160.
- Artemkina N.A., Gorbacheva T.T., Postuplenie monomernykh fenol'nykh form v pochvu iz rastitel'nogo opada i podstilki v el'nikakh zelenomoshnykh (The input of monomeric phenol compounds from plant fall-off and litter in green-moss spruce forests), *Lesovedenie*, 2006, No. 3, pp. 50–56.
- Artemkina N.A., Lukina N.V., Orlova M.A., Prostranstvennoe var'irovanie soderzhaniya vtorichnykh metabolitov, ugleroda i azota v podstilkakh severotaezhnykh el'nikov (Spatial variability of secondary metabolites, carbon and nitrogen in litters of spruce forests in northern taiga), *Lesovedenie*, 2018, No. 1, pp. 37–47.
- Artemkina N.A., Orlova M.A., Lukina N.V., Chemical composition of *Juniperus sibirica* needles (*Cupressaceae*) in the forest–tundra ecotone, the Khibiny Mountains, *Russian Journal of Ecology*, 2016, Vol. 47, No. 4, pp. 321–328.
- Artemkina N.A., Roschin V.I., Ekstraktivnye veshchestva khvoi i pobegov *Picea abies* (L.) Karst. 1. Fenol'nye soedineniya, ikh vydelenie i identifikatsiya (Extractive substances from needles and shoots of *Picea abies* (L.) Karst. 1. Phenolic compounds, their isolation and identification), *Rastitel'nye resursy*, 2004, Vol. 40, No. 3, pp. 77–87.
- Artyomkina N.A., Roshchin V.I., Ekstraktivnye veshchestva khvoi i pobegov *Picea abies* (*Pinaceae*). 3. Dinamika soderzhaniya fenol'nykh soedinenii (Extractives from needles and shoots of *Picea abies* (*Pinaceae*). 3. Dynamics of phenol compounds content), *Rastitel'nye resursy*, 2006, Vol. 42, No. 3, pp. 66–73.
- Barbehenn R., Constabel C.P., Tannins in plant–herbivore interactions, *Phytochemistry*, 2011, Vol. 72, pp. 1551–1565.
- Barton K.E., Koricheva J., The ontogeny of plant defense and herbivory: Characterizing general patterns using meta-analysis, *The American Naturalist*, 2010, Vol. 175, pp. 481–493.
- Berg B., Foliar litter decomposition: A conceptual model with focus on pine (*Pinus*) litter – a genus with global distribution, *ISRN Forestry*, 2014, Vol. 2014, article 838169.
- Blanco J.A., The representation of allelopathy in ecosystem-level forest models, *Ecological Modelling*, 2007, Vol. 209, pp. 65–77.

- Boege K., Marquis R.J., Facing herbivory as you grow up: The ontogeny of resistance in plants, *Trends in Ecology and Evolution*, 2005, Vol. 20, pp. 441–448.
- Bryant J.P., Chapin Iii F.S., Klein D.R., Carbon/nutrient balance of boreal in relation to vertebrate herbivory, *Oikos*, 1983, Vol. 40, pp. 357–368.
- Cheynier V., Comte G., Davies K.M., Lattanzio V., Martens S., Plant phenolics: Recent advances on their biosynthesis, genetics, and ecophysiology, *Plant Physiology and Biochemistry*, 2013, Vol. 72, pp. 1–20.
- Close D.C., Mearns C., Rethinking the role of many plant phenolics – Protection from photodamage not herbivores?, *Oikos*, 2002, Vol. 99, pp. 166–172.
- Croft H., Chen J.M., Noland T.L., Stand age effects on boreal forest physiology using a long time-series of satellite data, *Forest Ecology and Management*, 2014, Vol. 328, pp. 202–208.
- Fritz C., Palacios-Rojas N., Feil R., Stitt M., Regulation of secondary metabolism by the carbon–nitrogen status in tobacco: nitrate inhibits large sectors of phenylpropanoid metabolism, *Plant Journal*, 2006, Vol. 46, No. 4, pp. 533–548.
- Giertych M.J., Karolewski P., De Temmerman L.O., Foliage age and pollution alter content of phenolic compounds and chemical elements in *Pinus nigra* needles, *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, Vol. 110, pp. 363–377.
- Hamilton J.G., Zangerl A.R., Delucia E.H., Berenbaum M.R., The carbon-nutrient balance hypothesis: Its rise and fall, *Ecology Letters*, 2001, Vol. 4, pp. 86–95.
- Hatcher P.E., Seasonal and age-related variation in the needle quality of five conifer species, *Oecologia*, 1990, Vol. 85, pp. 200–212.
- Hättenschwiler S., Vitousek P.M., The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling, *Trends in Ecology & Evolution*, 2000, Vol. 15, pp. 238–243.
- Helmisaari H.-S., Spatial and age-related variation in nutrient concentrations of *Pinus sylvestris* needles, *Silva Fennica*, 2013, Vol. 26, pp. 145–153.
- Herms D.A., Mattson W.J., The dilemma of plants: To grow or defend, *The Quarterly Review of Biology*, 1992, Vol. 67, pp. 283–335.
- Horner J.D., Cates R.G., Gosz J.R., Tannin, nitrogen, and cell wall composition of green vs. senescent Douglas-fir foliage – Within- and between-stand differences in stands of unequal density, *Oecologia*, 1987, Vol. 72, pp. 515–519.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., Trace elements in soil & plants, Moscow: Mir, 1989, 440 p.
- Kanerva S., Kitunen V., Lõpönen J., Smolander A., Phenolic compounds and terpenes in soil organic horizon layers under silver birch, Norway spruce and Scots pine, *Biology and Fertility of Soils*, 2008, Vol. 44, No. 4, pp. 547–556.
- Kashulin P.A., Kalachova N.V., Artyomkina N.A., Chernous S.A., Fotokhimicheskie protsessy v rasteniyakh na Severe i okruzhayushchaya sreda (Photochemical processes in the plants in the North and the environment), *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2009, Vol. 12, No. 1, pp. 137–142.
- Kazimirov N.I., Morozova R.M., Biologicheskii krugovorot veshchestv v el'nikakh Karelii, Leningrad: Nauka, 1973, 175 p.
- Kivimäenpää M., Riikonen J., Sutinen S., Holopainen T., Cell structural changes in the mesophyll of Norway spruce needles by elevated ozone and elevated temperature in open-field exposure during cold acclimation, *Tree Physiology*, 2014, Vol. 34, pp. 389–403.
- Koricheva J., The carbon-nutrient balance hypothesis is dead; long live the carbon-nutrient balance hypothesis?, *Oikos*, 2002, Vol. 98, pp. 537–539.
- Kraus T.E.C., Dahlgren R.A., Zasoski R.J., Tannins in nutrient dynamics of forest ecosystems – A review, *Plant and Soil*, 2003, Vol. 256, pp. 41–66.
- Lukina N.V., Nikonov V.V., Biogekhimicheskie tsikly v lesakh Severa v usloviyakh aerotekhnogennoy zagryazneniya (Biogeochemical cycles in the Northern forests subjected to air pollution), Apatity: Izd-vo KNTs RAN, 1996, Vol. 2, 194 p.
- Lukina N.V., Nikonov V.V., Biogekhimicheskie tsikly v lesakh Severa v usloviyakh aerotekhnogennoy zagryazneniya (Biogeochemical cycles in the Northern forests subjected to air pollution), Apatity: Izd-vo KNTs RAN, 1996, Vol. 1, 216 p.
- Lukina N.V., Orlova M.A., Steinnes E., Artemkina N.A., Gorbacheva T.T., Smirnov V.E., Belova E.A., Mass-loss rates from decomposition of plant residues in spruce forests near the northern tree line subject to strong air pollution, *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, Vol. 24, No. 24, pp. 19874–19887.
- Luzikov A.V., Trofimov S.Y., Zagorskina N.V., Vzaimosvyaz' mezhdu zapasami ionov ammoniya v pochvakh i soderzhanie fenol'nykh soedinenii v khvoe eli (na primere nenarushennykh landshaftov Tsentral'no-Lesnogo zapovednika) (Soil ammonium supply and polyphenol content in pine needles interrelation (on the example of Central Forest Reserve undisturbed landscapes)), *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 17: Pochvovedenie*, 2005, No. 3, pp. 42–47.
- Makkonen M., Berg M.P., Handa I.T., Hättenschwiler S., Van Ruijven J., Van Bodegom P.M., Aerts R., Highly consistent effects of plant litter identity and functional traits on decomposition across a latitudinal gradient, *Ecology letters*, 2012, Vol. 15, No. 9, pp. 1033–1041.
- Manakov K.N., Nikonov V.V., Biologicheskii krugovorot mineral'nykh elementov i pochvoobrazovanie v el'nikakh Krainego Severa (Biologic cycle of mineral elements and pedogenesis in spruce forest of the High Arctic), Leningrad: Nauka, 1981, 196 p.
- Mandre M., Relationships between lignin and nutrients in *Picea abies* L. under alkaline air pollution, *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, Vol. 133, pp. 363–379.
- Marakaev O.A., Celebrowsky M.V., Nikolaeva T.N., Zagorskina N.V., Some aspects of underground organs of spotted orchid growth and phenolic compounds accumulation at the generative stage of ontogenesis, *Biology Bulletin*, 2013, Vol. 40, No. 3, pp. 281–288.
- Matyssek R., Koricheva J., Schnyder H., Ernst D., Munch J.C., Oßwald W., Pretzsch H., The balance between resource sequestration and retention: A challenge in plant science, In: *Growth and defence in plants* Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2012, pp. 3–24 (469 p.).
- Medvedev S.S., Fiziologiya rastenii (Plant physiology), Saint-Petersburg: Izd-vo SPbGU, 2004, 336 p.
- Orlova M.A., Elementarnaya edinitsa lesnogo biogeotsenoticheskogo pokrova dlya otsenki ekosistemnykh funktsii lesov (Elementary unit of the forest biogeocenotic cover for investigation of forest ecosystem functions), *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk*, 2013, No. 6, pp. 126–132.

- Orlova M.A., Lukina N.V., Smirnov V.E., Artemkina N.A., The influence of spruce on acidity and nutrient content in soils of Northern Taiga dwarf shrub-green moss spruce forests, *Eurasian soil science*, 2016, Vol. 49, No. 11, pp. 1276–1287.
- Ossipova S., Ossipov V., Haukioja E., Loponen J., Pihlaja K., Proanthocyanidins of mountain birch leaves: quantification and properties, *Phytochemical Analysis*, 2001, Vol. 12, No. 2, pp. 128–133.
- Plaksina I.V., Sudachkova N.E., Romanova L.I., Milyutina I.L., Sezonnaya dinamika fenol'nykh soedinenii v lube i khvoe sosny obyknovЕННОй i kedra sibirskogo v posadkakh razlichnoi gustoty (Phenolic compounds seasonal dynamics in *Pinus sylvestris* L. and *Pinus sibirica* Du Tour inner bark and needles at different planting densities), *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, No. 1, pp. 103–108.
- Preston C.M., Nault J.R., Trofymow J.A., Smyth C., Anderson D., Camiré C., Duchesne L., Fyles J., Kozak L., Kranabetter M., Moore T., Morrison I., Prescott C., Siltanen M., Zoltai S., Titus B., Visser S., Wein R., White D., Kutny L., Chemical changes during 6 years of decomposition of 11 litters in some Canadian forest sites. Part 1. Elemental composition, tannins, phenolics, and proximate fractions *Ecosystems*, 2009, Vol. 12, No. 7, pp. 1053–1077.
- Rowland A.P., Roberts J.D., Lignin and cellulose fractionation in decomposition studies using acid-detergent fibre methods, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1994, Vol. 25, No. 3–4, pp. 269–277.
- Rummukainen A., Julkunen-Tiitto R., Ryyppö A., Kaunisto S., Kilpeläinen J., Lehto T., Long-term effects of boron and copper on phenolics and monoterpenes in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles, *Plant and Soil*, 2013, Vol. 373, pp. 485–499.
- Stamp N., Out of the quagmire of plant defense hypotheses, *The Quarterly Review of Biology*, 2003, Vol. 78, pp. 23–55.
- Vasil'ev S.N., Roshchin V.I., Artemkina N.A., Sostav vodorastvorimoi fraktsii ekstraktivnykh veshchestv drevesnoi zeleni *Picea abies* (L.) Karst. (Composition of soluble fraction of extracts of green parts of *Picea abies* (L.) Karst.), *Rastitel'nye resursy*, 1999, Vol. 35, No. 2, pp. 53–59.
- Vasilev C.N., Kushnikova E.A., Artemkina N.A., Dinamika sodержaniya ekstraktivnykh veshchestv v drevesnoi zeleni *Picea abies* (L.) Karst (The dynamics of extract substances content in *Picea abies* (L.) Karst. wood verdure elements), *Rastitel'nye resursy*, 2001, Vol. 37, No. 1, pp. 49–60.
- Vasilev S.N., Roshchin V.I., Artemkina N.A., Fenol'nye ekstraktivnye veshchestva vidov roda *Picea* A. Dietr (Phenolic compounds of the *Picea* A. Dietr. species), *Rastitel'nye resursy*, 1999, Vol. 35, No. 2, pp. 15–31.
- Wam H.K., Stolter C., Nybakken L., Compositional changes in foliage phenolics with plant age, a natural experiment in boreal forests, *Journal of Chemical Ecology*, 2017, Vol. 43, pp. 920–928.
- Zaprometov M.N., Fenol'nye soedineniya: Rasprostraneniye, metabolism i funktsii v rasteniyakh (Phenolic compounds: distribution, metabolism and functions in plants), Moscow: Nauka, 1993, 272 p.
- Zhang D., Hui D., Luo Y., Zhou G., Rates of litter decomposition in terrestrial ecosystems: global patterns and controlling factors, *Journal of plant ecology*, 2008, Vol. 1, No. 1, pp. 85–93.