



DOI 10.22363/2313-2310-2017-25-2-271-293

УДК 574.2

ВРЕМЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИАРЕНОВ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ НИЖНЕГО ЯРУСА ЮЖНОЙ ТУНДРЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Е.В. Яковлева, Д.Н. Габов, В.А. Безносиков

Институт биологии Коми научного центра

Уральского отделения РАН

ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 167982

В связи с быстрым развитием промышленности во всем мире усиливается загрязнение окружающей среды полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ). Тундровые экосистемы наряду с высоким ресурсным потенциалом характеризуются низкой устойчивостью к антропогенным воздействиям. Целью исследования было изучение возможностей использования органогенных горизонтов почв, растений и лишайников для диагностики временных изменений содержания ПАУ в фитоценозах южной тундры при аэротехногенном воздействии. Были проведены мониторинговые исследования содержания ПАУ в органогенных горизонтах почв и растениях нижнего яруса южной тундры. Почвы и растения отбирали на фоновом участке и в районе действия угольной шахты «Воркутинская» на расстоянии 0,5; 1,0 и 1,5 км от источника эмиссии с учетом розы ветров в северо-восточном направлении. В зоне действия угледобывающего предприятия отбор был осуществлен в 2013 и 2015 годах. В качестве модельных видов были выбраны лишайник — *Peltigera leucophlebia* Nyl., мох — *Pleurozium schreberi* Brid. и листья кустарничка — *Vaccinium myrtillus* L. Для извлечения ПАУ из почв и растений использовали систему ускоренной экстракции растворителями ASE-350 (Thermo Fisher Scientific, США). Содержание ПАУ в пробе определяли методом ВЭЖХ.

В органогенных горизонтах почв, растениях и лишайниках исследованных участков было идентифицировано 13 структур ПАУ. Основным источником ПАУ в почвах и растениях зоны действия шахты Воркутинская, была угольная пыль. В состав ПАУ почв и растений максимальный вклад вносили легкие полиарены, при этом их доля оставалась устойчивой во времени на разном удалении от шахты, что свидетельствует о постоянном характере загрязнения в течение исследованного периода. Уменьшение содержания полиаренов в растениях за двухлетний период свидетельствовало о снижении интенсивности воздействия шахты на изучаемые фитоценозы. Растения быстрее реагировали на изменение потоков полиаренов в тундровых фитоценозах по сравнению с органогенными горизонтами почв, поэтому они могут быть использованы как более чувствительные индикаторы изменения состояния окружающей среды. Среди исследованных видов растений наибольшим накоплением полиаренов в условиях загрязнения отличался мох *Pleurozium schreberi*, который в силу своей широкой распространенности и способности к активной аккумуляции ПАУ может быть использован в целях биоиндикации уровня загрязнения в зонах действия угледобывающей промышленности.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, почва, растения, временные изменения

Введение

В настоящее время в результате активной работы различных промышленных предприятий в Арктике усиливается антропогенное воздействие на природные экосистемы. Часто в состав выбросов предприятий входят различные органические вещества токсиканты, в том числе ПАУ. Полиарены характеризуются повышенной канцерогенной, мутагенной и токсичной активностью и высокой мобильностью. ПАУ — распространены повсеместно, загрязнение почв полиаренами, хотя и не значительное, было выявлено даже в Антарктиде и высоких широтах [1]. ПАУ из атмосферы попадают на поверхность растений, активно аккумулируются в них. В дальнейшем полиарены мигрируют и накапливаются по всей пищевой цепи. В этой связи актуальной задачей современных научных исследований, становится подбор чувствительных индикаторов, дающих возможность постоянной диагностики содержания ПАУ в природных экосистемах.

Многолетний мониторинг загрязнения окружающей среды ПАУ проводится с использованием различных методов. Так, в городских районах Белграда, были проведены мониторинговые исследования содержания ПАУ в аэрозольных частицах, исследовались изменения содержания полиаренов за трехлетний период с 2009 по 2011 годы. Авторами было выявлено: повышение уровня загрязнения ПАУ городской среды, которое происходило в основном за счет увеличения городского трафика; 3 основных источника поступления ПАУ — стационарные источники, трафик и локальное сжигание на открытом воздухе [2]. Подобные исследования были проведены в Корее с 2006 по 2008 годы. Исследователи показали, что изменение состава ПАУ зависело от уровня антропогенной активности. Содержания полиаренов были близкими в торговых, промышленных и сельскохозяйственных областях, для фоновых районов они были в 2 раза ниже. Была отмечена сезонность в изменении содержания ПАУ в аэрозолях с минимумом в июне и максимумом в декабре. Декабрьский максимум связан с увеличением выбросов от отопительных систем и выхлопов автомобилей в холодное время года. За двухлетний период в большинстве районов выявлено незначимое повышение массовой доли полиаренов [3]. Однако следует отметить, что по составу аэрозолей трудно оценить воздействие полиаренов на биологические системы.

Существует ряд исследований посвященных долгосрочному мониторингу бенз[а]пирена в почвах городских [4] и промышленных районов [5]. Исследования изменения содержания бенз[а]пирена на территории г. Москва за период с 1990 по 2006 годы, показали, что его массовая доля за 16 лет увеличилась лишь в 1,3 раз [4]. На основании многолетнего мониторинга с 2002 по 2011 годы выявлены закономерности накопления бенз[а]пирена в почвах, находящихся под влиянием аэротехногенных выбросов Новочеркасской ГРЭС. Установлено, что загрязнению бенз[а]пирена наиболее подвержена 5-километровая зона на северо-запад от электростанции, совпадающая с преобладающим направлением ветра. Максимум накопления бенз[а]пирена отмечали на расстоянии 1,6 км от источника. Авторами показано снижение содержания бенз[а]пирена в почвах до 7 раз за следованный период, что во многом было связано со значительным уменьшением объемов выброса загрязняющих веществ предприятием [5].

Корейскими учеными в 2001–2002 годах были проведены комплексные мониторинговые исследования атмосферных аэрозолей, вод, донных отложений, почв и хвои сосны и листьев дуба в центре и пригороде Сеула. Полученные данные также указывали на повышение концентраций полиаренов в зимний период и демонстрировали высокие коэффициенты корреляции содержания ПАУ в хвое, листьях и атмосферном воздухе [6].

Разные виды мхов часто используются в качестве биомониторов содержания ПАУ в природных экосистемах [7; 8]. Для контроля загрязнения территории нефтеносных песков Аттабаска использовали сфагновые мхи. Исследователями было установлено, что основным источником ПАУ в данном регионе служит нефтекокк, максимальные уровни загрязнения для мха составляли 200 нг/г [9]. В мониторинговых исследованиях загрязнения местности Кампания (южная Италия) был использован мох *Hypnum cupressiforme*. Мош специально размещали в 40 разных городских и сельскохозяйственных районах и отслеживали содержание Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, и Zn и ПАУ (на пяти участках). Содержание ПАУ во мхах возрастало на 20–50% относительно первоначальных значений. Авторы показали, что уровни техногенной нагрузки в исследованной местности были довольно высоки, и поглощение ПАУ мхом не зависело от точки размещения [8]. Сходные исследования были проведены в г. Неаполе и г. Лондоне с использованием мхов *Sphagnum capillifolium* (Ehrh.) Hedw. и *Hypnum cupressiforme* Hedw. Было установлено, что *Sphagnum capillifolium* отличается большей способностью к биоаккумуляции ПАУ и тяжелых металлов [10].

Исследования накопления полиаренов в *Hylocomium splendens*, удаленных районов северной Испании, позволили выявить сезонные изменения в содержании ПАУ во мхах, согласующиеся с сезонностью выбросов ПАУ в атмосферу. Было выявлено, что содержание ПАУ во мхе тесно коррелировало с их растворимостью и липофильными свойствами [11]. Изменение содержания полиаренов в зависимости от сезона были отмечены и для лишайника *Pseudevernia furfuracea*, при исследовании 40 участков с разными типами землепользования в северо-восточной Италии [12].

В последнее время широко применяют индикаторные соотношения индивидуальных ПАУ, которое позволяет идентифицировать генезис обнаруженных полиаренов [13; 14]. Разработкой таких критериев активно занимались А.П. Хаустов и М.М. Редина [15]. Как наиболее адекватный критерий авторами был выделен расчет соотношений антрацен / (антрацен + фенантрен) и флуорантен / (флуорантен + пирен). Данные критерии позволяют более точно идентифицировать источники ПАУ по их генезису. Авторами отмечено, что проблема идентификации природы загрязнений осложняется тем, что ПАУ, формируются во многих природных и техногенных процессах. С точки зрения генезиса условно ПАУ подразделяют на пирогенные, образовавшиеся в результате различных процессов горения, биогенные - петрогенные, не связанные с горением, образующиеся в результате долгих геохимических процессов.

Целью данного исследования было изучение возможностей использования органогенных горизонтов почв, растений и лишайников для диагностики временных изменений содержания ПАУ в фитocenозах южной тундры при аэротехногенном воздействии.

Материалы и методы

Проведены мониторинговые исследования содержания ПАУ в органогенных горизонтах почв и растениях нижнего яруса южной тундры. Почвы и растения отбирали на фоновом участке в 6 км от ст. Хановой (30 км от г. Воркуты) и в районе действия угольной шахты «Воркутинская» на расстоянии 0,5; 1 и 1,5 км от источника эмиссии в северо-восточном направлении. Отбор проб проводили с учетом розы ветров. В зоне действия угледобывающего предприятия пробы были отобраны в 2013 и 2015 годах. В качестве модельных видов, на основании предыдущих исследований [16] были выбраны лишайник — *Peltigera leucophlebia*, мох — *Pleurozium schreberi* и листья кустарничка — *Vaccinium myrtillus*.

Территория исследования представляет собой полого-увалистую равнину с сильно дислоцированными палеозойскими породами, перекрытыми толщей наносов ледникового происхождения. Покровные пылеватые суглинки мощностью менее 10 м, подстилаемые мореной, — почвообразующие породы в изучаемом районе [17]. Район исследования относится к воркутинскому климатическому району умеренно континентальной атлантико-арктической климатической области, который характеризуется суровой зимой и прохладным летом. Среднегодовая температура воздуха по метеостанции г. Воркута — 5,8 °С. Среднегодовое количество осадков составляет 550–600 мм [18]. Исследования проведены в полосе южных гипоарктических тундр, где кустарниковые тундры являются зональным типом сообществ. Характерная черта растительного покрова — мозаичность и быстрая пространственная смена растительных группировок [17].

В районе исследования распространены тундровые поверхностно-глеевые, торфянисто- и торфяно-тундровые глеевые почвы, которые характеризуются низкой биологической продуктивностью и замедленным биологическим круговоротом. Почвы обладают кислой реакцией среды. По гранулометрическому составу почвы относятся к тяжелым суглинкам. Органогенные горизонты, верхняя часть иллювиальной и криогенной зон являются геохимическими барьерами [19].

Химико-аналитические исследования почв и растений выполняли в ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Для извлечения ПАУ из почв и растений использовали систему ускоренной экстракции растворителями ASE-350 (ThermoFisherScientific, США). Пробу почвы или растения массой 1 г помещали в экстракционную ячейку и трижды экстрагировали смесью хлористый метилен: ацетон (1:1) при температуре 100 °С. Затем экстракты концентрировали с применением аппарата Кудерна—Даниша при температуре 70 °С, затем заменяли растворитель на гексан. Полученный концентрат пробы объемом 3 см³, очищали от неорганических примесей методом колоночной хроматографии с использованием оксида алюминия II степени активности по Брокману. В качестве элюэнта использовали 50 см³ смеси гексан:хлористый метилен (4:1). Элюат концентрировали с применением аппарата Кудерна—Даниша при температуре 85 °С до объема 5 см³, затем добавляли 3 см³ ацетонитрила и упаривали при температуре 90 °С до полного удаления гексана. Концентрат пробы в ацетонитриле анализировали на содержание ПАУ методом ВЭЖХ. Контроль точности результатов

измерений проводили с использованием стандартного образца Certified reference material BCR-683 (European commission community bureau of reference). Для исследованных выборок с помощью теста Колмогорова—Смирнова установлено нормальное распределение. Статистическую обработку для оценки достоверности расхождений средних данных проводили с помощью *t*-критерия Стьюдента, $P = 0,95$. Для проведения кластерного анализа использовали программу *Statistica-6*. При построении дендрограммы сходства для объединения данных применяли метод Варда, в качестве способа определения сходства использовали Евклидово расстояние.

Для оценки происхождения исследуемых ПАУ нами был рассчитан ряд диагностических критериев (табл. 1).

Таблица 1

Идентификация источников ПАУ по их генезису [15]

Соотношения	Происхождение загрязнения	
	Пиролитическое	Петрогенное
Фенантрен / антрацен	< 10	> 10
Флуорантен / пирен	> 1	< 1
Флуорантен / (флуорантен+пирен)	> 0,5	< 0,4
Антрацен / (антрацен+фенантрен)	> 0,1	< 0,1
(Пирен+флуорантен) / (хризен+фенантрен)	> 0,5	< 0,5
Бенз[а]антрацен / 228	> 0,2	< 0,2

Table 1

Identification of PAH sources by their genesis [15]

Relationships	The origin of pollution	
	Pyrolytic	Petrogene
Phenanthrene / anthracene	< 10	> 10
Fluorethene / Pyrene	> 1	< 1
Fluoranthene / (fluoranthene + pyrene)	> 0,5	< 0,4
Anthracene / (anthracene + phenanthrene)	> 0,1	< 0,1
(Pyrene + fluoranthene) / (chrysene + phenanthrene)	> 0,5	< 0,5
Benz[a]anthracene / 228	> 0,2	< 0,2

Результаты и их обсуждение

При проведении химического анализа в исследованных лишайниках и растениях фонового участка были идентифицированы 12 структур ПАУ: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз[а]антрацен, бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бенз[а]пирен, и бенз[ghi]перилен (табл. 2, 3, 4). В зоне действия шахты дополнительно было выявлено присутствие дибенз[а, h]антрацена. Сравнения накопления полиаренов растениями в 2013 и 2015 годах показали, что уровень загрязнения тундровых фитоценозов находившихся под воздействием угледобывающего предприятия, за 2 года снизился до 3 раз.

Таблица 2

Содержание ПАУ в *Peitidgaleisorliebia* на разном расстоянии от шахты «Воркутинская», нг/г

ПАУ	Фон		Расстояние от шахты											
			0,5 км				1 км				1,5 км			
			2013		2015		2013		2015		2013		2015	
	\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}
Нафталин	47,8	11,7	608,1	11,4	222,5	23,2	327,8	4,2	202,2	21,2	240,1	36,6	161,5	19,7
Флуорен	13,7	5,0	49,3	5,8	14,9	11,8	35,2	5,9	28,5	4,2	28,3	1,0	25,6	0,9
Фенантрен	45,9	8,4	221,6	26,3	84,9	34,8	162,4	19,3	98,5	4,4	94,5	1,6	90,0	2,7
Антрацен	2,9	0,8	11,0	1,7	10,6	4,0	9,8	2,0	7,2	1,3	4,9	0,1	5,1	2,0
Флуорантен	10,5	0,6	56,3	12,3	36,6	7,0	21,7	3,5	20,6	6,4	19,1	3,7	18,2	1,2
Пирен	12,7	3,4	71,6	25,7	26,0	16,2	24,3	2,8	22,6	2,2	25,1	1,9	18,7	7,9
Бенз[а]антрацен	0,7	0,3	11,4	2,1	5,6	0,2	5,6	0,9	2,3	0,0	4,4	0,1	1,8	0,8
Хризен	2,6	0,3	39,5	7,1	14,1	6,2	22,3	6,1	13,5	2,5	13,1	1,5	11,5	0,3
Бенз[б]флуорантен	1,1	0,7	33,2	3,0	17,2	6,2	13,8	4,2	8,2	3,1	17,3	12,4	6,8	1,2
Бенз[к]флуорантен	0,4	0,0	5,1	0,6	3,0	0,2	2,3	0,2	1,5	0,3	1,1	0,3	1,5	0,3
Бенз[а]пирен	0,0	0,3	12,6	2,7	5,5	0,4	5,9	1,3	2,5	0,4	10,6	8,0	2,2	0,0
Дибенз[а,н]антрацен	0,0	0,0	9,3	0,4	0,8	1,1	4,0	2,2	2,3	3,2	17,9	25,2	2,3	3,2
Бенз[ghi]перилен	0,0	0,0	40,5	0,0	13,1	10,8	22,2	2,8	17,0	7,6	37,4	38,8	8,7	4,2
Σ ПАУ	138,1	13,7	1169,5	153,1	454,7	79,0	657,3	88,6	426,8	45,7	513,8	68,2	353,8	4,3

Примечание. Символы означают здесь и далее: \bar{X} — среднее значение; \overline{Sx} — стандартное отклонение.

Table 2

PAH content in *Peltigera leucophlebia* at different distances from the mine «Vorkutinskaya», ng/g

PAH	Background site		Distances from the mine											
			0,5 km				1 km				1,5 km			
			2013	\bar{X}	Sx	\bar{Sx}	2013	\bar{X}	Sx	\bar{Sx}	2013	\bar{X}	Sx	\bar{Sx}
Naphthalene	47,8	11,7	608,1	11,4	222,5	23,2	327,8	4,2	202,2	21,2	240,1	36,6	161,5	19,7
Fluorene	13,7	5,0	49,3	5,8	14,9	11,8	35,2	5,9	28,5	4,2	28,3	1,0	25,6	0,9
Phenanthrene	45,9	8,4	221,6	26,3	84,9	34,8	162,4	19,3	98,5	4,4	94,5	1,6	90,0	2,7
Anthracene	2,9	0,8	11,0	1,7	10,6	4,0	9,8	2,0	7,2	1,3	4,9	0,1	5,1	2,0
Fluoranthene	10,5	0,6	56,3	12,3	36,6	7,0	21,7	3,5	20,6	6,4	19,1	3,7	18,2	1,2
Pyrene	12,7	3,4	71,6	25,7	26,0	16,2	24,3	2,8	22,6	2,2	25,1	1,9	18,7	7,9
Benz[a]anthracene	0,7	0,3	11,4	2,1	5,6	0,2	5,6	0,9	2,3	0,0	4,4	0,1	1,8	0,8
Chrysene	2,6	0,3	39,5	7,1	14,1	6,2	22,3	6,1	13,5	2,5	13,1	1,5	11,5	0,3
Benz[b]fluoranthene	1,1	0,7	33,2	3,0	17,2	6,2	13,8	4,2	8,2	3,1	17,3	12,4	6,8	1,2
Benz[k]fluoranthene	0,4	0,0	5,1	0,6	3,0	0,2	2,3	0,2	1,5	0,3	1,1	0,3	1,5	0,3
Benz[a]pyrene	0,0	0,3	12,6	2,7	5,5	0,4	5,9	1,3	2,5	0,4	10,6	8,0	2,2	0,0
Dibenz [a,h]anthracene	0,0	0,0	9,3	0,4	0,8	1,1	4,0	2,2	2,3	3,2	17,9	25,2	2,3	3,2
Benz[ghi]perilene	0,0	0,0	40,5	0,0	13,1	10,8	22,2	2,8	17,0	7,6	37,4	38,8	8,7	4,2
ΣPAH	138,1	13,7	1169,5	153,1	454,7	79,0	657,3	88,6	426,8	45,7	513,8	68,2	353,8	4,3

\bar{X} — mean, \bar{Sx} — standard deviation.

Таблица 3

Содержание ПАУ в *Pleurozium schreberi* на разном расстоянии от шахты «Воркутинская», нг/г

ПАУ	Фон		Расстояние от шахты											
			0,5 км				1 км				1,5 км			
			2013	\bar{X}	Sx	\bar{Sx}	2013	\bar{X}	Sx	\bar{Sx}	2013	\bar{X}	Sx	\bar{Sx}
Нафталин	38,0	4,0	1507,9	380,4	813,4	57,7	1148,9	157,7	336,1	10,3	496,1	108,3	315,5	61,1
Флуорен	14,9	7,2	88,4	4,7	51,2	3,7	71,8	5,8	27,5	3,4	45,5	11,2	23,7	1,2
Фенантрен	41,0	8,9	475,1	61,0	308,7	5,6	411,4	19,0	198,6	12,0	195,1	42,0	145,6	17,4
Антрацен	2,1	0,6	32,4	5,9	24,9	1,2	23,6	3,0	9,2	1,7	11,5	3,3	6,5	1,5
Флуорантен	7,5	0,7	130,5	24,0	122,8	4,9	90,1	0,4	35,9	1,2	44,6	15,4	30,9	5,6
Пирен	9,2	1,6	147,2	5,3	111,5	7,7	98,0	36,2	37,4	0,3	47,9	8,9	33,4	0,7
Бенз[а]антрацен	1,0	0,1	22,1	0,7	14,1	0,1	13,1	0,4	5,2	0,0	6,5	1,2	4,3	0,8
Хризен	4,2	0,8	62,3	12,4	42,9	1,3	48,6	2,9	24,7	0,2	24,1	3,9	22,8	4,9
Бенз[б]флуорантен	1,0	0,7	51,0	2,6	34,3	2,9	37,2	5,6	18,6	1,9	18,0	4,5	15,8	0,8
Бенз[к]флуорантен	1,0	0,0	10,4	3,4	7,6	0,7	4,9	0,2	2,6	0,3	2,7	0,6	2,7	0,2
Бенз[а]пирен	1,3	0,2	22,1	1,6	13,0	1,2	12,7	0,5	5,2	1,1	7,2	1,1	4,4	1,1
Дибенз[а,н]антрацен	0,0	0,0	9,6	3,9	0,0	0,0	11,5	0,4	0,0	0,0	8,1	1,2	0,9	1,3
Бенз[ghi]перилен	3,5	0,6	54,8	3,1	44,4	0,9	46,4	18,4	11,0	15,6	20,5	4,1	13,5	8,7
Σ ПАУ	124,7	26,7	2613,8	485,8	1598,5	31,9	2018,2	260,5	712,0	11,3	927,8	404,2	620,9	86,1

Table 3

PAH content in *Pleurozium schreberii* at different distances from the mine «Vorkutinskaya», ng/g

PAH	Background site		Distances from the mine											
			0,5 km				1 km				1,5 km			
			2013		2015		2013		2015		2013		2015	
			\bar{X}	\bar{Sx}	\bar{X}	\bar{Sx}	\bar{X}	\bar{Sx}	\bar{X}	\bar{Sx}	\bar{X}	\bar{Sx}	\bar{X}	\bar{Sx}
Naphthalene	38,0	4,0	1507,9	380,4	813,4	57,7	1148,9	157,7	336,1	10,3	496,1	108,3	315,5	61,1
Fluorene	14,9	7,2	88,4	4,7	51,2	3,7	71,8	5,8	27,5	3,4	45,5	11,2	23,7	1,2
Phenanthrene	41,0	8,9	475,1	61,0	308,7	5,6	411,4	19,0	198,6	12,0	195,1	42,0	145,6	17,4
Anthracene	2,1	0,6	32,4	5,9	24,9	1,2	23,6	3,0	9,2	1,7	11,5	3,3	6,5	1,5
Fluoranthene	7,5	0,7	130,5	24,0	122,8	4,9	90,1	0,4	35,9	1,2	44,6	15,4	30,9	5,6
Pyrene	9,2	1,6	147,2	5,3	111,5	7,7	98,0	36,2	37,4	0,3	47,9	8,9	33,4	0,7
Benz[a]anthracene	1,0	0,1	22,1	0,7	14,1	0,1	13,1	0,4	5,2	0,0	6,5	1,2	4,3	0,8
Chrysene	4,2	0,8	62,3	12,4	42,9	1,3	48,6	2,9	24,7	0,2	24,1	3,9	22,8	4,9
Benz[b]fluoranthene	1,0	0,7	51,0	2,6	34,3	2,9	37,2	5,6	18,6	1,9	18,0	4,5	15,8	0,8
Benz[k]fluoranthene	1,0	0,0	10,4	3,4	7,6	0,7	4,9	0,2	2,6	0,3	2,7	0,6	2,7	0,2
Benz[a]pyrene	1,3	0,2	22,1	1,6	13,0	1,2	12,7	0,5	5,2	1,1	7,2	1,1	4,4	1,1
Dibenz[a,h]anthracene	0,0	0,0	9,6	3,9	0,0	0,0	11,5	0,4	0,0	0,0	8,1	1,2	0,9	1,3
Benz[ghi]perylene	3,5	0,6	54,8	3,1	44,4	0,9	46,4	18,4	11,0	15,6	20,5	4,1	13,5	8,7
ΣPAH	124,7	26,7	2613,8	485,8	1598,5	31,9	2018,2	260,5	712,0	11,3	927,8	404,2	620,9	86,1

Таблица 4

Содержание ПАУ в листьях *Vaccinium myrtillus* на разном расстоянии от шахты «Воркутинская», мг/г

ПАУ	Фон		Расстояние от шахты											
			0,5 км				1 км				1,5 км			
			2013	\bar{X}	\bar{Sx}	\bar{Sx}	2013	\bar{X}	\bar{Sx}	\bar{Sx}	2013	\bar{X}	\bar{Sx}	\bar{Sx}
Нафталин	12,7	3,8	256,8	185,2	96,7	36,2	136,4	56,1	50,9	0,5	115,5	87,3	70,5	3,7
Флуорен	6,9	0,9	28,3	11,7	10,7	7,6	18,3	2,5	7,9	2,5	13,2	7,7	9,4	1,0
Фенантрен	50,1	4,4	154,1	81,5	65,0	58,7	111,1	51,6	48,2	10,3	64,2	19,8	52,4	4,6
Антрацен	0,9	0,1	8,0	4,3	4,6	1,0	5,4	3,4	1,8	0,0	3,0	1,9	2,0	0,8
Флуорантен	3,5	0,4	41,5	24,5	20,1	6,4	20,0	12,9	10,7	1,4	16,2	1,9	13,0	2,1
Пирен	6,3	0,5	42,3	25,1	14,9	16,9	18,9	11,4	8,7	3,9	14,0	4,9	13,3	2,6
Бенз[а]антрацен	0,0	0,0	6,8	4,3	2,8	0,4	2,5	0,8	0,7	0,3	1,3	0,5	0,7	0,3
Хризен	1,0	0,3	19,4	14,3	10,7	8,9	10,0	2,5	6,1	0,5	5,3	1,4	5,7	1,3
Бенз[б]флуорантен	0,0	0,0	16,3	15,1	9,7	3,0	4,0	0,0	2,0	2,8	1,7	2,3	4,8	0,0
Бенз[к]флуорантен	0,2	0,1	2,7	1,6	1,1	0,3	0,8	0,2	0,4	0,0	0,7	0,4	0,5	0,0
Бенз[а]пирен	0,2	0,1	5,4	4,2	2,5	0,6	4,6	3,6	0,6	0,8	1,4	0,4	0,4	0,5
Дибенз[а, h]антрацен	0,0	0,0	6,9	6,9	0,0	0,0	1,7	2,4	0,0	0,0	7,1	4,9	3,2	1,6
Бенз[ghi]перилен	3,2	0,3	22,4	10,6	8,7	12,4	19,1	10,3	3,7	5,3	10,9	4,2	7,5	0,1
Σ ПАУ	84,9	24,2	610,8	380,7	247,5	127,5	352,8	229,8	141,6	9,5	254,4	105,6	183,5	14,9

Table 4

PAH content in leaves *Vaccinium myrtillus* at different distances from the mine «Vorkutinskaya», ng/g

PAH	Background site		Distances from the mine											
			0,5 km				1 km				1,5 km			
			2013		2015		2013		2015		2013		2015	
			\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}	\bar{X}	\overline{Sx}
Naphthalene	12,7	3,8	256,8	185,2	96,7	36,2	136,4	56,1	50,9	0,5	115,5	87,3	70,5	3,7
Fluorene	6,9	0,9	28,3	11,7	10,7	7,6	18,3	2,5	7,9	2,5	13,2	7,7	9,4	1,0
Phenanthrene	50,1	4,4	154,1	81,5	65,0	58,7	111,1	51,6	48,2	10,3	64,2	19,8	52,4	4,6
Anthracene	0,9	0,1	8,0	4,3	4,6	1,0	5,4	3,4	1,8	0,0	3,0	1,9	2,0	0,8
Fluoranthene	3,5	0,4	41,5	24,5	20,1	6,4	20,0	12,9	10,7	1,4	16,2	1,9	13,0	2,1
Pyrene	6,3	0,5	42,3	25,1	14,9	16,9	18,9	11,4	8,7	3,9	14,0	4,9	13,3	2,6
Benz[a]anthracene	0,0	0,0	6,8	4,3	2,8	0,4	2,5	0,8	0,7	0,3	1,3	0,5	0,7	0,3
Chrysene	1,0	0,3	19,4	14,3	10,7	8,9	10,0	2,5	6,1	0,5	5,3	1,4	5,7	1,3
Benz[b]fluoranthene	0,0	0,0	16,3	15,1	9,7	3,0	4,0	0,0	2,0	2,8	1,7	2,3	4,8	0,0
Benz[k]fluoranthene	0,2	0,1	2,7	1,6	1,1	0,3	0,8	0,2	0,4	0,0	0,7	0,4	0,5	0,0
Benz[a]pyrene	0,2	0,1	5,4	4,2	2,5	0,6	4,6	3,6	0,6	0,8	1,4	0,4	0,4	0,5
Dibenz [a,h]anthracene	0,0	0,0	6,9	6,9	0,0	0,0	1,7	2,4	0,0	0,0	7,1	4,9	3,2	1,6
Benz[ghi]perilene	3,2	0,3	22,4	10,6	8,7	12,4	19,1	10,3	3,7	5,3	10,9	4,2	7,5	0,1
ΣPAH	84,9	24,2	610,8	380,7	247,5	127,5	352,8	229,8	141,6	9,5	254,4	105,6	183,5	14,9

Для лишайника *Peltigera leucophlebia* характерно максимальное снижение суммарного содержания ПАУ со временем на расстоянии в 0,5 км от источника в 2,6 раза. На расстояниях в 1 и 1,5 км кратности снижения составляли около 1,5 раз. При этом различия были значимы на расстояниях в 0,5 и 1 км от шахты. Такой факт, во-многом, объясняется преимущественным оседанием полиаренов вблизи предприятия и может свидетельствовать о сокращении поступления угольной пыли от источника.

Для листьев черники характерно снижение суммарного содержания полиаренов вблизи источника в 2,5 раза, на расстоянии в 1,5 км — в 1,4 раза, по сравнению с 2013 годом. Здесь можно говорить лишь о тенденциях, так как различия между 2013 и 2015 годами незначимы, в связи с большой вариабельностью в накоплении ПАУ листьями черники. Как было установлено в предыдущих исследованиях [20] полиарены оседают на поверхности листьев черники, проникая внутрь лишь на 30%. Вероятно листопадный кустарничек, таким образом, избавляется от излишков полиаренов. Это и могло послужить причиной большого разброса полученных данных.

Для мха *Pleuroziumschreberi* максимум в снижении содержания ПАУ к 2015 году выявлен на расстоянии в 1 км от источника, на удалении 0,5 и 1,5 км кратности снижения концентраций составляют примерно 1,5 раза. Это связано с тем, что значения суммарного содержания полиаренов во мхе на расстояниях в 0,5 км и 1 км в 2013 году были близкими, в 2015 году в 1 км от шахты было выявлено в 3 раза меньшее содержание ПАУ во мхе. *Pleurozium schreberi* характеризуется способностью к повышенной аккумуляции ПАУ и, вероятно, высокое содержание полиаренов в нем вблизи предприятия объясняется многолетним накопленным пулом ПАУ в зоне максимального загрязнения. Велика вероятность того, что загрязнение влияет на ежегодный прирост мха, что также могло отразиться на полученных результатах.

ПАУ в лишайниках и растениях фонового участка на 94–99% были представлены легкими структурами, в основном нафталином и фенантроном вклад которых составлял 63–80% от общей суммы ПАУ.

В условиях загрязнения для мха и лишайника и листьев черники, вклад легких ПАУ оставался максимальным — 87–95%, при этом на разных расстояниях от источника доля легких ПАУ была стабильной во времени. Это обусловлено тем, что характер загрязнения в течение 2-х лет не изменился и основным источником загрязнения растений оставалась угольная пыль. Следует отметить, что вклад нафталина, основного компонента угля шахты «Воркутинская», на загрязненных участках возрастает в 2 раза по сравнению с фоном. Следует отметить, что, по данным литературы, основным источником ПАУ во мхах является атмосферное поступление. Skert et.al. [21] продемонстрировали, что концентраций ПАУ во мхах значительно коррелировали с концентрациями полиаренов в твердых атмосферных примесях диаметром ниже 10 мкм.

Сравнение накопления полиаренов на фоновом и загрязненных участках, показало, что в 2013 году кратности превышения фоновых значений составили: для лишайника в 2–8 раз, для мха в 8–21 раз, для листьев черники в 3–7 раз, все различия с фоном были значимы. Выявлено закономерное возрастание содержа-

ния полиаренов в растениях по мере приближения к источнику выбросов. При этом для лишайника и черники различия между накоплением полиаренов на разном удалении были незначимы, а для мха выявлены достоверное снижение содержания ПАУ от 0,5 к 1 км и 1,5 км от шахты.

В 2015 году данные кратности составили: для лишайника 2,5–3 раза, для мха 5–13 раз, для листьев черники 2–3 раза. Максимум накопления также был отмечен в 0,5 км от источника, и также, как в 2013 году, был не значим в случае листьев черники, но значим для лишайника. Для *Pleurozium schreberi* выявлены четко выраженные значимые отличия между участками в 0,5; 1 и 1,5 км.

Аккумуляция полиаренов мхом и лишайником фонового участка примерно одинакова и в 1,5 раза выше, чем накопление ПАУ в листьях черники. Максимальным накоплением в условиях загрязнения, среди исследованных видов отличается *Pleurozium schreberi*. Массовая доля полиаренов во мхе в 2–4 раза превышает содержание в лишайнике и в 3–6 раз выше, чем в листьях *Vaccinium myrtillus*.

Накопление полиаренов в растениях ведет к депонированию полиаренов в почвенном покрове (рис. 1). Исследования накопления ПАУ в органогенном горизонте почв исследованных участков показали присутствие 13 структур ПАУ: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз[a]антрацен, бензо[b]флуорантен, бензо[k]флуорантен, бенз[a]пирен, дибенз[a,h]антрацен и бенз[ghi]перилен. Следует отметить, что почва оказалась более стабильной системой по сравнению с растительным покровом. Суммарно содержание ПАУ в условиях загрязнения практически не изменилось в течение 2 лет и было близким на разном удалении от угледобывающего предприятия. Присутствовал небольшой тренд снижения содержания ПАУ по мере удаления от источника, но различия были незначимыми. Содержание легких ПАУ изменялось аналогично общему содержанию. Массовая доля тяжелых полиаренов значительно снижалась в 2015 году лишь на расстоянии в 0,5 км от шахты.

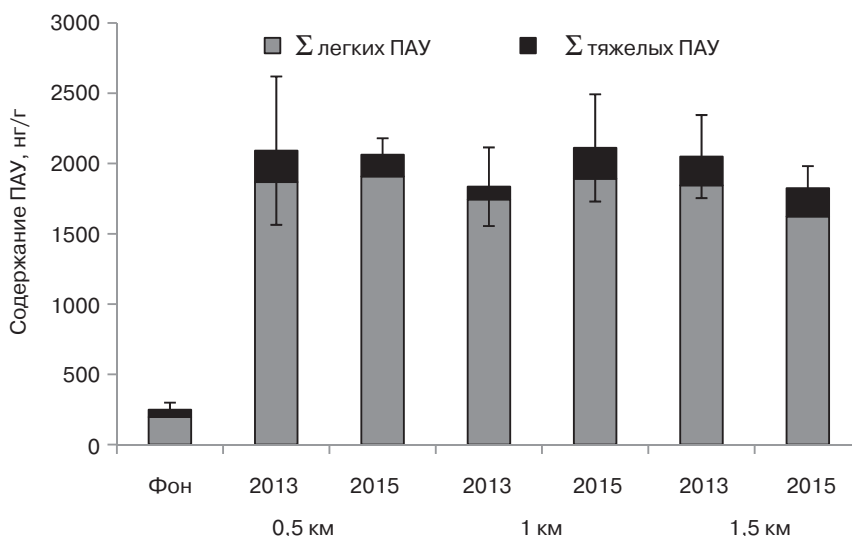


Рис. 1. Содержание ПАУ в органогенных горизонтах почв фонового и загрязненного участка по годам

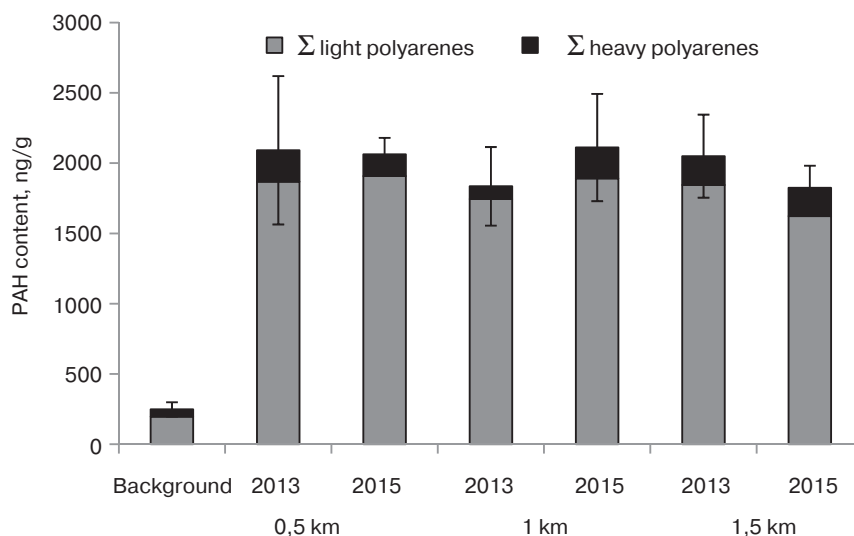


Fig. 1. PAH content in organogenic soil horizons of background and contaminated site, ng/g

Сходные данные были получены при мониторинговых исследованиях, проведенных в городских и пригородных районах г. Сеула в 2001–2002 годах, данные полученные авторами показали, что массовые доли ПАУ в почвах и донных отложениях претерпевали временные изменения в меньшей степени, чем в сосновой хвое и листьях дуба [6]. Данные многолетнего мониторинга содержания бенз[а]пирена в почвах в зоне действия Новочеркасской ГРЭС, показали, что при снижении выбросов предприятия с 2000 года, снижение содержания БП в почвах было обнаружено лишь в 2003 году [5], что подтверждает поздний отклик почв на изменение состава окружающей среды.

Для почв, как и для растений, характерно стабильное во времени преобладание легких полиаренов. На фоновом участке доля легких ПАУ в органогенном горизонте почв составила 79%. На загрязненных — варьировала от 89 до 95% на разных расстояниях от шахты. Вклад нафталина в общую сумму ПАУ на загрязненных участках в 2013 году был в 2 раза выше по сравнению с фоном. В 2015 году на участке в 0,5 км это соотношение сохранялось, но на более удаленных участках было отмечено лишь 1,5-кратное увеличение содержания нафталина. Вероятно, это связано с тем, что поступление полиаренов на поверхность, особенно на большом удалении от шахты, снижалось, а в почве разложению, в первую очередь, подвергались более легкие структуры ПАУ, такие как нафталин. Известно, что деструкция ПАУ в почве углеводородокисляющими микроорганизмами начинается с гидроксирования одного ароматического кольца. Окисление двух- и трехъядерных аренов через ряд промежуточных продуктов приводит к образованию двухатомных фенолов и карбоксилсодержащих производных [22].

Сравнение суммарного содержания полиаренов в почвах загрязненных участков с фоновым уровнем показало 7–8-кратное превышение фоновых значений как в 2013, так и в 2015 годах. Наибольшие кратности превышения были выявлены для легких полиаренов, для нафталина — до 17 раз. Из тяжелых ПАУ, в зоне

действия шахты, в наибольшей степени увеличивалось количество бенз[а]пирена — до 10 раз.

Расчет диагностических критериев происхождения полиаренов показал, что на фоновом участке и площадках в удалении от шахты на 1 и 1,5 км, ПАУ имеют петрогенное происхождение (табл. 5). На фоновом участке накопление полиаренов было обусловлено внутриклеточным синтезом в растениях и поглощением из почвы. В зоне воздействия угольной шахты, поступление полиаренов в исследованные объекты связано с угольной пылью. Анализ критериев рассчитанных для участка на расстоянии в 0,5 км от предприятия показывает дополнительный вклад пирогенных полиаренов. Пирогенное происхождение ПАУ демонстрируется 4 критериями из 6 исследованных в 2013 году, и 2 критериями из 6 в 2015 году. Для растений также отмечалось присутствие пирогенного фактора по ряду критериев на расстоянии в 0,5 км. Факт присутствия пирогенных ПАУ на участке в 0,5 км мог быть обусловлен близостью автодороги, интенсивность движения по которой, по-видимому, снизилось к 2015 году. Летом 2015 года движение по автодороге было ограничено ремонтом моста через р. Воркута.

Таблица 5

Диагностические соотношения отдельных ПАУ для почв

Соотношения ПАУ в почве		А	Б	В	Г	Д	Е
Фон		31,61	0,03	0,92	0,48	0,48	0,02
2013 г.	0,5 км	16,28	0,06	1,88	0,60	0,65	0,21
	1 км	19,66	0,05	0,85	0,68	0,46	0,10
	1,5 км	18,75	0,05	1,02	0,47	0,50	0,14
2015 г.	0,5 км	26,03	0,04	1,28	0,44	0,56	0,09
	1 км	20,79	0,05	0,67	0,46	0,40	0,16
	1,5 км	22,61	0,04	0,82	0,50	0,45	0,15

Примечание. Символы означают соотношения: А — Фенантрен / антрацен; Б — Антрацен / (антрацен + фенантрен); В — Флуорантен / пирен; Г — Флуорантен / (флуорантен + пирен); Д — (пирен + флуорантен) / (хризен + фенантрен); Е — Бенз[а]антрацен / 228.

Table 5

Hydrocarbon diagnostic ratios for soil

Diagnostic ratios of PAH in soil		A	B	C	D	E	F
Background site		31,61	0,03	0,92	0,48	0,48	0,02
2013	0,5 km	16,28	0,06	1,88	0,60	0,65	0,21
	1 km	19,66	0,05	0,85	0,68	0,46	0,10
	1,5 km	18,75	0,05	1,02	0,47	0,50	0,14
2015	0,5 km	26,03	0,04	1,28	0,44	0,56	0,09
	1 km	20,79	0,05	0,67	0,46	0,40	0,16
	1,5 km	22,61	0,04	0,82	0,50	0,45	0,15

Note: A — Phenanthrene / anthracene ratio; B — anthracene / (anthracene + phenanthrene) ratio; C — fluoranthene / pyrene ratio; D — fluoranthene / (fluoranthene + pyrene) ratio; E — (pyrene + fluoranthene) / (chrysene + phenanthrene) ratio; F — Benz[a]anthracene / 228.

Соотношение бенз[а]пирен/бенз[ghi]перилен > 0,6 выявленное авторами на участках приближенных к шахте, по данным сербских исследователей [2], свидетельствует именно о поступлении ПАУ с выбросами автомобилей.

Следует отметить, что содержание полиаренов в почве и растениях тесно коррелировали между собой, коэффициенты корреляции составляли $r = 0,77–0,99$ (при $P = 0,95$; $n = 3$). Наивысшие значения коэффициентов корреляции были выявлены для мха и лишайника, минимальны — для листьев *Vaccinium myrtillus*. Это вероятно связано с тем, что мхи и лишайники составляют основу напочвенного покрова и участвуют в формировании органогенного горизонта почвы.

Для обработки полученных данных был применен кластерный анализ, который позволил выявить, что почвы фонового участка значительно отличаются от почв загрязненного (рис. 2).

Максимальным сходством характеризовались почвы, образцы которых были отобраны вблизи предприятия в 2013 и в 2015 годах, что подтверждает стабильность органогенного горизонта почвы, на котором не сказалось снижение выбросов поступающих на поверхность фитоценоза. В то же время диаграмма демонстрирует, что для наиболее удаленных участков в 1 и 1,5 км от шахты, накопление полиаренов в почве в большей степени зависит от временного аспекта, чем от расстояния от угледобывающего предприятия.

Интересные данные позволил получить кластерный анализ накопления полиаренов в *Pleurozium schreberi*, мхе, отличающемся повышенной аккумуляционной активностью в отношении ПАУ (рис. 3).

В одну группу объединились мхи наиболее загрязненных участков в 0,5 км от шахты в 2013 и 2015 годах, и в 1 км от предприятия в 2013 году. При этом участок на расстоянии в 0,5 км 2015 году более близок к участку в 1 км 2013 году. Участки в 1 км и 1,5 км в 2015 году и в 1,5 км в 2013 году максимально сходны друг с другом и приближены к фоновым значениям. Такие данные свидетельствуют о снижении интенсивности поступления угольной пыли к 2015 году.

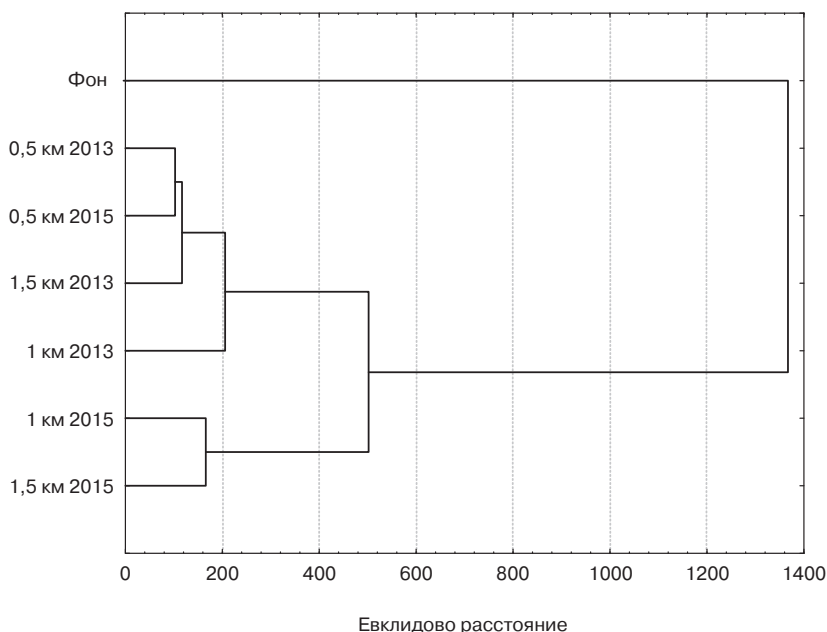


Рис. 2. Сходство в накоплении полиаренов в почве на разном расстоянии от угледобывающего предприятия в 2013–2015 годах, метод Варда

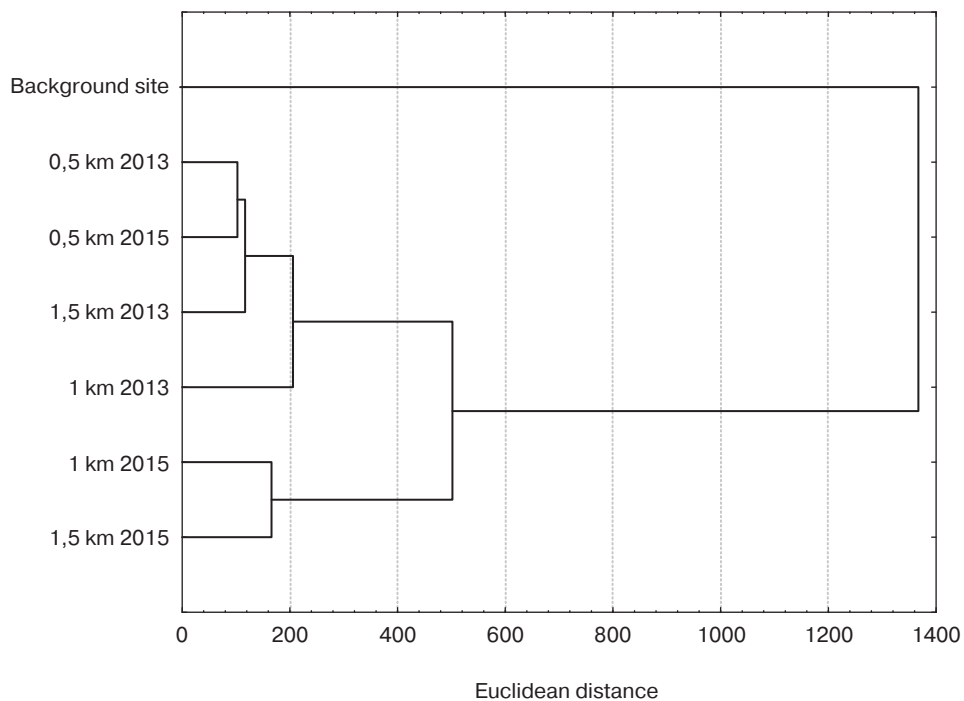


Fig. 2. The similarity in polyarenes accumulation in soil at different distances from the coal-mining enterprises in 2013–2015, Ward's method

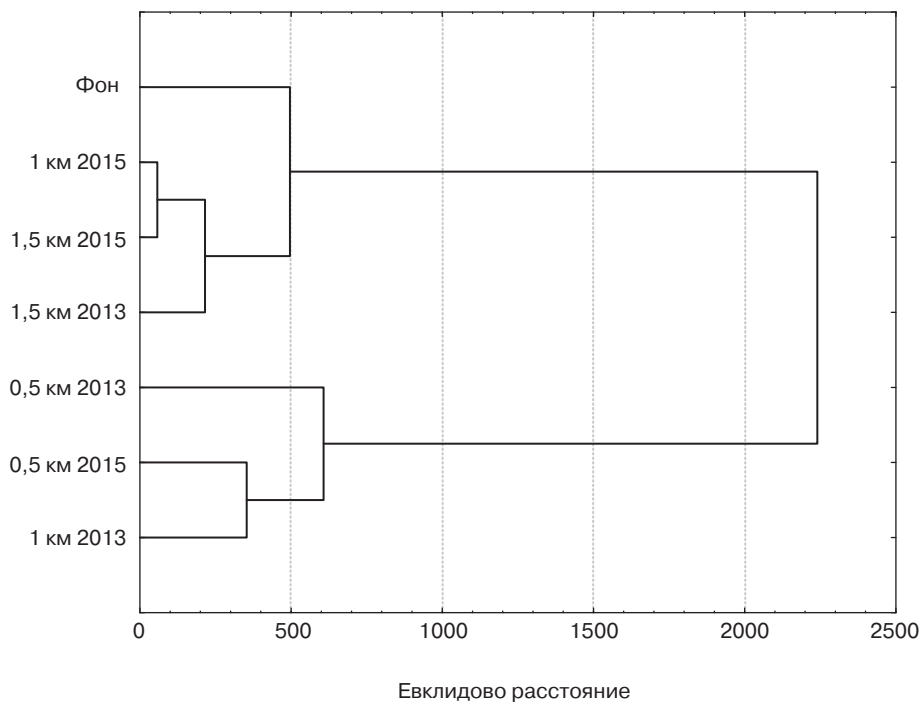


Рис. 3. Сходство в накоплении полиаренов *Pleurozium schreberi* на разном расстоянии от угледобывающего предприятия в 2013–2015 годах, метод Варда

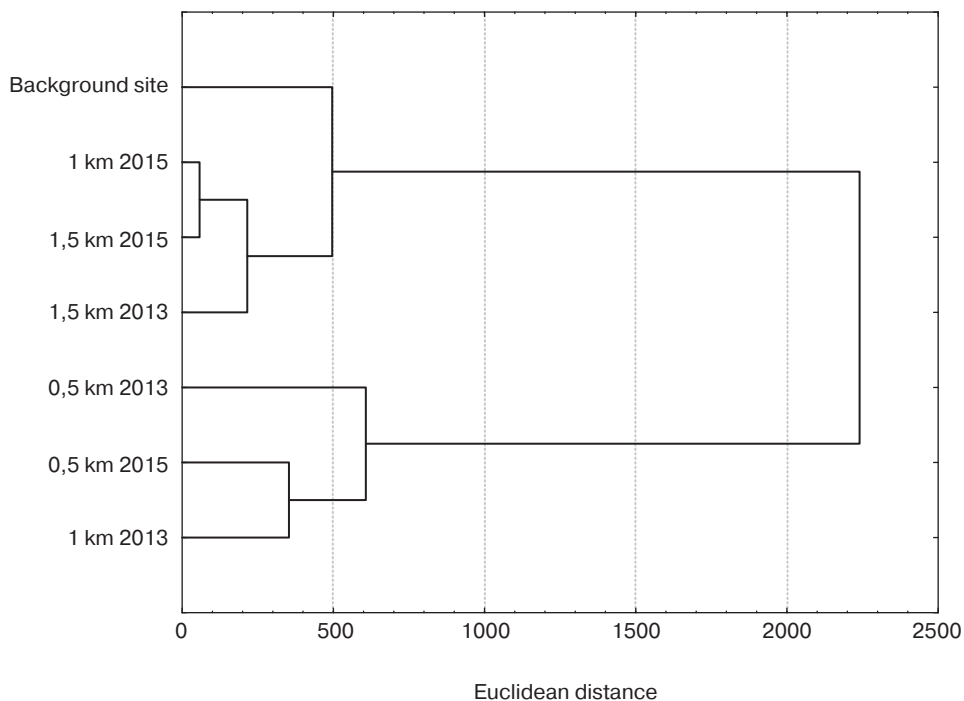


Fig. 3. The similarity in polyarenes accumulation for *Pleurozium schreberi* at different distances from the coal-mining enterprises in 2013–2015, Ward's method

Выводы

1. В органогенных горизонтах почв, растениях и лишайниках исследованных участков было идентифицировано 13 структур ПАУ: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз[а]антрацен, бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бенз[а]пирен, дибенз[а, h]антрацен и бенз[ghi]перилен.

2. Выявлены значимые коэффициенты корреляции относительно содержания ПАУ для почв и растений, что может быть обусловлено, значительным вкладом исследованных видов, главным образом мхов, в формирование органогенного горизонта почв.

3. Показано, что основным источником ПАУ в почвах и растениях зоны действия шахты «Воркутинская», была угольная пыль. На расстоянии в 0,5 км от предприятия присутствовал и пирогенный фактор формирования полиаренового пула в почвах и растениях, что могло быть связано с влиянием автодороги, находящейся вблизи предприятия.

4. Установлено, что в состав ПАУ как почв, так и растений максимальный вклад вносили легкие полиарены, доля низкомолекулярных структур при этом оставалась устойчивой во времени на разном удалении от шахты, что свидетельствовало о постоянном характере загрязнения в течение исследованного периода.

5. Выявлено снижение содержания полиаренов в растениях и лишайниках за 2-летний период, в который проводили исследования, что могло свидетельствовать о снижении интенсивности воздействия шахты на изучаемые фитоценозы.

6. На основании полученных данных, можно констатировать, что растения быстрее реагируют на изменение потоков полиаренов в тундровых фитоценозах, по сравнению с органогенными горизонтами почв. Для них более выражены различия в накоплении ПАУ на разных расстояниях от источника эмиссии. Поэтому они могут быть использованы как более чувствительные индикаторы изменения состояния окружающей среды.

7. Установлено, что среди исследованных видов растений наибольшим накоплением полиаренов в условиях загрязнения отличался мох *Pleurozium schreberi*, который в силу своей широкой распространенности и способности к активной аккумуляции ПАУ может быть использован в целях биоиндикации уровня загрязнения в зонах действия угледобывающей промышленности. При установлении фоновых значений, применение данного вида мха, позволило бы проводить мониторинговые исследования.

Финансирование:

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Республики Коми № 16-44-110581 p_a и госбюджетной темы № Гр.1150200112065.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Абакумов Е.В., Лодыгин Е.Д., Габов Д.А., Крыленков В.А.* Содержание полициклических ароматических углеводородов в почвах Антарктиды на примере российских полярных станций // Гигиена и санитария. 2014. № 1. С. 30–34.
- [2] *Cvetković A., Jovašević-Stojanović M., Matic-Besarabić S., Marković D.A., Bartoňová A.* Comparison of sources of urban ambient particle bound pahs between non-heating seasons 2009 and 2012 in Belgrade, Serbia // Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 2015. 21 (1). P. 211–219.
- [3] *Nguyen H.T., Kim K.-H., Ma C.-J., Oh J.-M.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentration Levels on the Korean Peninsula between 2006 and 2008 // The Scientific World JOURNAL. 2010. 10. P. 20–37.
- [4] *Кошелева Н.Е., Никуфорова Е.М.* Многолетняя динамика и факторы накопления бенз(а)пирена в городских почвах (на примере ВАО г. Москвы) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2011. № 2. С. 25–34.
- [5] *Сушкова С.Н., Минкина Т.М., Манджиева С.С., Тюрина И.Г., Васильева Г.К., Kızılkaya R.* Мониторинг содержания бенз(а)пирена в почвах под влиянием многолетнего техногенного загрязнения // Почвоведение. 2017. № 1. С. 1–12.
- [6] *Kim S.-K., Lee D. S., Shim W.J., Yim U.H. Shin Y.-S.* Interrelationship of Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Contamination in Different Environmental Media // Sensors. 2009. 9. P. 9582–9602.
- [7] *Wu Q., Wang X., Zhou Q.* Biomonitoring persistent organic pollutants in the atmosphere with mosses: Performance and application // Environment International. 2014. 66. P. 28–37.
- [8] *Iodice P., Adamo P., Capozzi F. Di Palma A., Senatore A., Spagnuolo V., Giordano S.* Air pollution monitoring using emission inventories combined with the moss bag approach // Science of the total environment. 2016. 541. P. 1410–1419.
- [9] *Zhang Y.F., Shotyk W., Zaccone C., Noernberg T., Pelletier R., Bicalho B., Froese D.G., Davies L., Martin J.W.* Airborne Petcoke Dust is a Major Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Athabasca Oil Sands Region // Environmental science & technology. 2016. 50(4). P. 1711–1720.
- [10] *Vingiani S., De Nicola F., Purvis W.O., Concha-Grana E., Muniategui-Lorenzo S., Lopez-Mahia P., Giordano S., Adamo P.* Active Biomonitoring of Heavy Metals and PAHs with Mosses and Lichens: a Case Study in the Cities of Naples and London // Water air and soil pollution. 2015. 226 (8). P. 240.

- [11] Foan L., Domercq M., Bermejo R., Santamaria J.M., Simon V. Mosses as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: Comparison with total deposition and evaluation of bioconcentration factors. A year-long case-study // *Chemosphere*. 2015. 119. P. 452—458.
- [12] Kodnik D., Carniel F. C., Licen S., Tolloi A., Barbieri P., Tretiacch M. Seasonal variations of PAHs content and distribution patterns in a mixed land use area: A case study in NE Italy with the transplanted lichen *Pseudevernia furfuracea* // *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*. 2015. 113. P. 255—263.
- [13] Mizwar A., Trihadiningrum Y. PAH Contamination in Soils Adjacent to a Coal-Transporting Facility in Tapin District, South Kalimantan, Indonesia // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2015. 69. P. 62—68.
- [14] Huang H., Xing X., Zhang Z., Qi S., Yang D., Yuen D.A., Sandy E.H., Zhou A., Li X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multimedia environment of Heshan coal district, Guangxi: distribution, source diagnosis and health risk assessment // *Environ. Geochem. Health*. 2016. 38. P. 1169—1181.
- [15] Хаустов А.П., Редина М.М. Трансформация нефтепродуктов как источник токсичных загрязнений природных сред // *Экология и промышленность России*. 2012. № 12. С. 38—44.
- [16] Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В. А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в почвах и растениях нижнего яруса южной кустарниковой тундры в условиях техногенеза // *Почвоведение*. 2014. № 6. С. 685—696.
- [17] Атлас почв Республики Коми / отв. ред. А.И. Таскаев. Сыктывкар, 2010. 356 с.
- [18] Атлас Республики Коми по климату и гидрологии / отв. ред. А.И. Таскаев. М., 1997. 116 с.
- [19] Безносиков В.А. Лодыгин Е.Д. Фракционно-групповой состав гумуса криогенных поверхностно-глеевых и гидроморфных почв Большеземельской тундры // *Вестн. СПбГУ. Сер. 3. Биология*. 2012. Вып. 1. С. 107—120.
- [20] Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Накопление полициклических ароматических углеводородов в почвах и растениях тундровой зоны под воздействием угледобывающей промышленности // *Почвоведение*. 2016. № 11. С. 1402—1412.
- [21] Skert N., Falomo J., Giorgini L., Acquavita A., Capriglia L., Grahonja R., et al. Biological and artificial matrixes as PAH accumulators: an experimental comparative study // *Water Air Soil Pollut.* 2010. 206(1). P. 95—103.
- [22] Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 392 с.

© Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В.А., 2017

История статьи:

Дата поступления в редакцию: 14.11.2016

Дата принятия к печати: 30.01.2017

Для цитирования:

Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В.А. Временные изменения содержания полиаренов в почвах и растениях нижнего яруса южной тундры под воздействием угледобывающей промышленности // *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности*. 2017. Т. 25. № 2. С. 271—293.

Сведения об авторах:

Яковлева Евгения Вячеславовна — кандидат биологических наук, н. с. отдела почвоведения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. E-mail: kaleeva@ib.komisc.ru

Габов Дмитрий Николаевич — кандидат биологических наук, н. с. экоаналитической лаборатории Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. E-mail: gabov@ib.komisc.ru

Безносиков Василий Александрович — доктор сельскохозяйственных наук, заведующий лабораторией химии почв отдела почвоведения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. E-mail: beznosikov@ib.komisc.ru

TEMPORARY CHANGES IN POLYARENES CONTENT IN SOILS AND PLANTS UNDER THE INFLUENCE OF COAL MINING

E.V. Yakovleva, D. N. Gabov, V.A. Beznosikov

Institute of Biology of Komi Scientific Centre
of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
Kommunisticheskaya str., 28, Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982

Rapid development of the industry causes intensified contamination of the environment with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Tundra ecosystems have high recourse potential but also are characterized by a low resistance to anthropogenic influences. The aim of our research was to study possible use of organogenic soil horizons, plants and lichens to trace temporary changes in PAH content in south tundra communities under the aerotechnogenic pollution. Monitoring of PAH content was conducted in organogenic soil horizons and plants from lower vegetation layer of southern tundra. Soils and plants were sampled both from the background site and from the sites established in 0,5; 1 and 1,5 km north-east from the coal mine “Vorkutinskaya” taking into account the wind rose. The samples were collected at the polluted sites in 2013 and 2015. The model species — lichen *Peltigera leucophlebia* Nyl., moss *Pleurozium schreberi* Brid. and dwarf shrub *Vaccinium myrtillus* L. (leaves). ASE-350 accelerated solvent extraction system (Thermo Fisher Scientific, USA) was used to extract PAHs from plants and soils. PAH content in the sample was determined by HPLC method.

13 PAH structures were identified in organogenic horizons, plants and lichens from the sites under study. Coal dust was found to be the main PAH source for soils and plants affected by the mine “Vorkutinskaya”. Light polyarenes made the greatest contribution to the total PAH content. Their proportion remained stable in time at different distances from the mine indicating the constant nature of the contamination. Decrease of PAH content in plants during the two-year period was caused by decrease of mine effect intensity. Plants responded on changes in PAH streams faster than soil organogenic horizons. So, we suppose that plants can be used as better indicators of environmental changes. The largest level of PAH accumulation was revealed for moss *Pleurozium schreberi*, which due to its wide spread and active PAH accumulation ability can be used to indicate the contamination level in zones affected by coal mining industry.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, soil, plants, temporary changes

REFERENCES

- [1] Abakumov E.V., Lodygin E.D., Gabov D.A., Krylenkov V.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons content in Antarctica soils as exemplified by the Russian polar stations. *Hygiene and sanitation*. 2014; 1: 30–34. (In Russ).
- [2] Cvetković A., Jovašević-Stojanović M., Matic-Besarabić S., Marković D.A., Bartoňová A. Comparison of sources of urban ambient particle bound pahs between non-heating seasons 2009

- and 2012 in Belgrade, Serbia. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 2015; 21 (1): 211—219. DOI: 10.2298/CICEQ140305033C
- [3] Nguyen H.T., Kim K.-H., Ma C.-J., Oh J.-M.. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentration Levels on the Korean Peninsula between 2006 and 2008. *The Scientific World JOURNAL.* 2010; 10: 20—37. DOI: 10.1100/tsw.2010.5
- [4] Kosheleva N.E., Nikiforova E.M. Interannual dynamics and factors of benzo(a)pyrene accumulation in urban soils (eastern administrative district of Moscow as a case study). *MSU Vestnik. Series 17. Soil Science.* 2011; 2: 25—34. (In Russ).
- [5] Sushkova S.N., Minkina T.M., Mandzhiyeva S.S., Tyurina I.G., Vasil'eva G.K., Kizilkaya R. Monitoring of Benzo[a]pyrene Content in Soils Affected by the Long-Term Technogenic Contamination. *Eurasian Soil Science.* 2017; 50 (1): 95—105. DOI: 10.1134/S1064229317010148
- [6] Kim S.-K., Lee D.S., Shim W.J., Yim U.H., Shin Y.-S. Interrelationship of Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Contamination in Different Environmental Media. *Sensors.* 2009; 9: 9582—9602. DOI: 10.3390/s91209582
- [7] Wu Q., Wang X., Zhou Q. Biomonitoring persistent organic pollutants in the atmosphere with mosses: Performance and application. *Environment International.* 2014; 66: 28—37. DOI: 10.1016/j.envint.2013.12.021
- [8] Iodice P., Adamo P., Capozzi F., Di Palma A., Senatore A., Spagnuolo V., Giordano S. Air pollution monitoring using emission inventories combined with the moss bag approach. *Science of the total environment.* 2016; 541: 1410—1419. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.034
- [9] Zhang Y.F., Shotyk W., Zacone C., Noernberg T., Pelletier R., Bicalho B., Froese D.G., Davies L., Martin J.W. Airborne Petcoke Dust is a Major Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Athabasca Oil Sands Region. *Environmental science & technology.* 2016; 50(4): 1711—1720. DOI: 10.1021/acs.est.5b05092
- [10] Vingiani S., De Nicola F., Purvis W.O., Concha-Grana E., Muniategui-Lorenzo S., Lopez-Mahia P., Giordano S., Adamo P. Active Biomonitoring of Heavy Metals and PAHs with Mosses and Lichens: a Case Study in the Cities of Naples and London. *Water air and soil pollution.* 2015; 226 (8): 240. 35400062635876.0010.
- [11] Foan L., Domercq M., Bermejo R., Santamaria J.M., Simon V. Mosses as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: Comparison with total deposition and evaluation of bioconcentration factors. A year-long case-study. *Chemosphere.* 2015; 119: 452—458. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.06.071
- [12] Kodnik D., Carniel F.C., Licen S., Tolloi A., Barbieri P., Tretiac M. Seasonal variations of PAHs content and distribution patterns in a mixed land use area: A case study in NE Italy with the transplanted lichen *Pseudevernia furfuracea*. *Atmospheric environment.* 2015; 113: 255—263. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.04.067>
- [13] Mizwar A., Trihadiningrum Y. PAH Contamination in Soils Adjacent to a Coal-Transporting Facility in Tapin District, South Kalimantan, Indonesia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2015; 69: 62—68. DOI: 10.1007/s00244-015-0141-z
- [14] Huang H., Xing X., Zhang Z., Qi S., Yang D., Yuen D.A., Sandy E.H., Zhou A., Li X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multimedia environment of Heshan coal district, Guangxi: distribution, source diagnosis and health risk assessment. *Environ. Geochem. Health.* 2016; 38: 1169—1181. DOI: 10.1007/s10653-015-9781-1
- [15] Khaustov A.P., Redina M.M. Transformation of petroleum products as source of natural habitat's toxic contaminants. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii.* 2012; 12: 38—44. (In Russ).
- [16] Yakovleva E.V., Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Lower-Layer Plants of the Southern Shrub Tundra under Technogenic Conditions. *Eurasian Soil Sci.* 2014; 47 (6): 562—572. DOI: 10.1134/S1064229314060106
- [17] *Atlas pochv Respubliki Komi* / Ed. A.I. Taskaev. Syktyvkar: Respublikanskoe izdatel'skoe agentstvo Komi, 2010. 356 s. (in Russian).
- [18] *Atlas Respubliki Komi po klimatu i gidrologii* / Ed. A.I. Taskaev. Moscow: DiK, Drofa, 1997. 116 s. (In Russ).

- [19] Beznosikov V.A., Lodygin E.D. Fraction-group humus composition of cryogenic surface-gley and hydromorphic soils of the Bolshezemelskaya tundra. *Vestnik SPbSU. Biology*. 2012; 3 (1): 107–120. (In Russ).
- [20] Yakovleva E.V., Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M. Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Plants of the Tundra Zone under the Impact of Coal-Mining Industry. *Eurasian Soil Science*. 2016; 49 (11): 1319–1328. DOI: 10.7868/S0032180X16090148
- [21] Skert N., Falomo J., Giorgini L., Acquavita A., Capriglia L., Grahonja R., et al. Biological and artificial matrixes as PAH accumulators: an experimental comparative. *Water Air Soil Pollut*. 2010; 206(1): 95–103. DOI: 10.1007/s11270-009-0089-6
- [22] Elin E.S. Fenol'nye soedineniya v biosfere. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2001. 392 s.

Article history:

Received: 14.11.2016

Revised: 30.01.2017

For citation:

Yakovleva E.V., Gabov D.N., Beznosikov V.A. (2017) Temporary changes in polyarenes content in soils and plants under the influence of coal mining. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 25 (2), 271–293.

Bio Note:

Yakovleva Evgenia Vyacheslavovna — Ph.D., research assistant, Department of Soil Science of the Federal State Budgetary Science Institution of the Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. E-mail: kaleeva@ib.komisc.ru

Gabov Dmitry Nikolayevich — Ph.D., research assistant, Ecoanalytical laboratory of the Federal State Budgetary Science Institution of the Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. E-mail: gabov@ib.komisc.ru

Beznosikov Vasily Alexandrovich — Doctor of chemical sciences, Head of the soil chemistry laboratory of the Soil Science Department of the Federal State Budgetary Institute of Science of the Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. E-mail: beznosikov@ib.komisc.ru