

**Полициклические ароматические углеводороды  
в *Pleurozium schreberi* в условиях аэротехногенного воздействия**

© 2017. Е. В. Яковлева, к. б. н., н. с., Д. Н. Габов, к. б. н., с. н. с.,  
В. А. Безносиков, д. с.-х. н., зав. лабораторией,  
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,  
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,  
e-mail: kaleeva@ib komisc.ru

С использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в градиентном режиме проведено комплексное изучение качественного и количественного состава полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на поверхности и в тканях мха *P. schreberi* Brid. фонового участка в сравнении с удалённым участком в 5 км от шахты Воркутинская, и в непосредственной близости от угледобывающего предприятия на расстояниях 0,5; 1 и 1,5 км от шахты, с учётом розы ветров. Во мхе выявлено присутствие 13 структур полиаренов. Показано, что ПАУ на поверхности и в тканях мха представлены преимущественно лёгкими углеводородами, на фоновом участке основным компонентом в суммарном содержании ПАУ был фенантрен, на удалённом и загрязнённых участках – нафталин. На удалённом участке и в зоне действия угледобывающего предприятия выявлено значительное превышение фонового содержания, как для поверхностного, так и для внутреннего накопления ПАУ. Аккумуляция ПАУ в тканях происходила более интенсивно, чем на поверхности. Показана чётко выраженная тенденция к снижению содержания полиаренов с удалением от шахты. Резкий спад поверхностного накопления отмечен уже на участке в 1 км от источника, снижение внутреннего содержания более ярко выражено в 1,5 км от предприятия. Установлено, что вклад поверхностного загрязнения в суммарное содержание ПАУ снижается от фонового и удалённого участков к загрязнённым. Предположительно процесс аккумуляции интенсифицируется при значительном попадании на поверхность мха тяжёлых структур ПАУ. Состав ПАУ отмершей и живой части *P. schreberi* идентичны, отличия в накоплении ПАУ незначительны. Выявлена тенденция к преимущественному накоплению полиаренов в отмершей части мха. *P. schreberi* в силу своей широкой распространённости и способности к активной аккумуляции ПАУ может быть использован в целях биоиндикации уровня загрязнения в зонах действия угледобывающей промышленности.

**Ключевые слова:** полициклические ароматические углеводороды, мох, поверхностное накопление, биоаккумуляция, угледобывающая промышленность.

**Polycyclic aromatic hydrocarbons in *Pleurozium schreberi*  
under the aerotechnogenic impact**

E. V. Yakovleva, D. N. Gabov, V. A. Beznosikov,  
Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,  
28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,  
e-mail: kaleeva@ib komisc.ru

Using high performance liquid chromatography in a gradient mode, a complex research of qualitative and quantitative polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) composition was conducted at the surface and in the tissues of moss *Pleurozium schreberi* Brid. at the control site in comparison with site 5 km from the “Vorkutinskaya” coal mine and at the sites situated 0.5; 1 and 1.5 km from the mine, taking into account wind rose. 13 PAHs were found in the moss. PAHs at the surface and in the tissues were presented mainly by light polyarenes. Phenanthrene was the main component of the total PAHs at the control site; naphthalene – at the remote and contaminated sites. We revealed significant excess of both surface and tissue PAHs against the background values at the remote site and the sites under contamination. Tissue accumulation of PAH was more active than surface accumulation. PAH content demonstrates a clear downward trend increasing the distance from the mine. The surface accumulation sharply reduces at the site 1 km from the mine. The cell accumulation is clearer at the site 1.5 km from the mine. Contribution of the surface contamination to the total PAHs decreases in the line from the control and remote sites to the contaminated ones. We suppose that PAH accumulation increases when the high molecular PAHs fall on the moss surface more intensive. PAH profiles of living and dead part of *P. schreberi* are identical and differences in PAH accumulation are insignificant. There is a tendency to prevalent PAH accumulation in the dead part of the moss. *P. schreberi*, due to its wide distribution and active PAH accumulation, can be used in bioindication of areas affected by coal mining industry.

**Keywords:** polycyclic aromatic hydrocarbons, moss, surface accumulation, bioaccumulation, coal-mining industry.

В последние годы большое внимание уделяется экологическим исследованиям наиболее уязвимых и неустойчивых экосистем, таких как тундровые биоценозы. В тундровой зоне Европейского северо-востока России хорошо развита угледобывающая промышленность. Угольные шахты создают зоны аэротехногенного загрязнения. В состав аэрозольных выбросов шахт входят тяжёлые металлы и различные органические вещества, в том числе полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Полиарены характеризуются повышенной канцерогенной, мутагенной, токсичной активностью и значительной мобильностью. ПАУ распространены повсеместно. Загрязнение почв полиаренами, хотя и незначительное, было выявлено даже в Антарктиде [4]. ПАУ из атмосферы попадают на поверхность растений, активно аккумулируясь в них, они в дальнейшем мигрируют и накапливаются по всей пищевой цепи. Ряд модельных экспериментов позволил установить негативное влияние повышенных доз бенз[а]пирена, внесённых в субстрат или воду, на всхожесть семян и ростовые процессы растений разных видов [2, 3]. В ходе исследования здоровья новорожденных детей в зоне действия угольных шахт установлено, что развитие угольной промышленности приводит к дефектам развития нервной трубки плода, что, по мнению авторов, связано с повышенным содержанием полиаренов в каменном угле [4]. В связи с этим изучение накопления ПАУ в растениях является актуальной задачей современных научных исследований.

Разные виды мхов часто используются в качестве биомониторов содержания тяжёлых металлов и органических загрязнителей, в том числе ПАУ, в природных экосистемах [5, 6]. Для контроля загрязнения территории нефтеносных песков Аттабаска использовали сфагновые мхи. Исследователями было установлено, что основным источником ПАУ в данном регионе служит нефтекокс, максимальные уровни загрязнения для мха составляли 200 нг/г [7]. В мониторинговых исследованиях загрязнения местности Кампания (южная Италия) был использован мох *Hypnum cupressiforme*. Мох специально размещали в 40 разных городских и сельскохозяйственных районах и отслеживали содержание Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, 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 мест-

ности были довольно высоки, и поглощение ПАУ мхом не зависело от точки размещения [5]. Сходные исследования были проведены в Неаполе и Лондоне с использованием мхов *Sphagnum capillifolium* (Ehrh.) Hedw. и *H. cupressiforme* Hedw. Было установлено, что *S. capillifolium* отличается большей способностью к биоаккумуляции ПАУ и тяжёлых металлов [8]. Исследования *Hylocomium splendens* и *Pleurozium schreberi* в районах Южной и центральной Польши позволили выявить, что *H. splendens* в большей мере накапливал ПАУ, чем *P. schreberi*. Основными источниками ПАУ были выбросы автотранспорта, а также бытовое и промышленное сжигание угля. ПАУ во мхах были в большей степени представлены четырёхкольчатыми структурами, затем их содержание снижалось в ряду трёх > пяти > шестиядерные. Авторы отмечают большое влияние на аккумуляцию ПАУ во мхах топографических особенностей и метеорологических факторов (осадков, инсоляции и температуры) [9].

Исследования накопления полиаренов в *H. splendens* удалённых 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 [10].

Результаты исследования накопления ПАУ в *P. schreberi* в Национальных парках Аляски (тундровая зона в горных областях) показали повышенную биоаккумуляцию как лёгких, так и тяжёлых полиаренов. Суммарные значения накопления ПАУ *P. schreberi* колебались от десятков до тысяч нг/г на разных участках одного региона. Мох характеризовался повышенным накоплением фенантрена по сравнению с другими ПАУ [11].

Основным источником ПАУ во мхах, по мнению многих авторов, является атмосферное поступление. В работе [12] показано, что концентраций ПАУ во мхах значительно коррелировали с концентрациями полиаренов в твёрдых атмосферных примесях диаметром ниже 10 мкм.

Механизмы поглощения ПАУ мхами мало исследованы, вероятно, имеет место механическое проникновение полиаренов в ткани растений через поры. Благодаря своей липофильности, ПАУ могут проникать в клетки растений, или концентрироваться в межклеточном пространстве. Вследствие липофильности молекулы, ПАУ могут накапливаться в липид-

ном слое мембран растений, главным образом, в процессе их осаждения из атмосферы на поверхность. В виде растворимых в воде производных ПАУ достигают клеточной мембраны и вызывают нарушения её интактности и увеличение проницаемости. Предполагается, что действие экстремальных факторов, таких как ПАУ, ведёт к нарушению функций мембран и их структуры [13].

Наши исследования показали, что в *P. schreberi* сосредоточена основная массовая доля ПАУ среди растений нижнего яруса кустарниковой тундровой зоны. Его вклад в потребление ПАУ составлял 70–80% от суммарного накопления [14]. Широкая распространённость данного вида мха, наряду с его способностью к активной аккумуляции полиаренов делает его интересным объектом для исследования.

По нашему мнению, сравнительный анализ поверхностного накопления и содержания ПАУ в тканях *P. schreberi*, наряду с анализом накопления в живой и отмершей части растения позволит выявить основные закономерности в накоплении ПАУ мхом в условиях аэротехногенного воздействия. Сравнение аккумуляции ПАУ на фоновом, удалённом участке и участках на разном расстоянии от шахты «Воркутинская» позволит оценить дальность распространения разных групп полиаренов в условиях тундры.

Целью данного исследования было изучение накопления полиаренов на поверхности и в тканях *P. schreberi* в зоне действия угольной шахты закрытого типа в сравнении с удалённым и фоновым участками.

### Материалы и методы

Проведены исследования содержания ПАУ во мхе *P. schreberi* Brid. на фоновом участке в 6 км от ст. Хановой (30 км от г. Воркута), на удалённом участке в 5 км от шахты Воркутинская и в непосредственной близости от шахты на расстояниях 0,5; 1 и 1,5 км, с учётом розы ветров в северо-восточном направлении. Отбор проб был проведён в трёхкратной повторности. Пробы растений высушивали. Для определения полного содержания ПАУ в растениях пробы измельчали, для определения поверхностного накопления использовали нерастёртые образцы. Внутреннее содержание ПАУ во мхе определяли по разности между общим содержанием и поверхностным накоплением. Живую и отмершую часть мха анализировали отдельно.

Территория исследования представляет собой полого-увалистую равнину, сложенную сильно дислоцированными палеозойскими породами, перекрытыми толщей наносов ледникового происхождения. Почвообразующие породы – покровные пылеватые суглинки мощностью менее 10 м, подстилаемые мореной [16]. Район исследования относится к умеренно континентальной атлантико-арктической климатической области воркутинского климатического района, характеризуется суровой зимой и относительно прохладным летом. Среднегодовая температура воздуха по метеостанции г. Воркута: -5,8 °С. Среднегодовое количество осадков – 550–600 мм [15]. Исследования проведены в южной полосе подзоны южных гипоарктических тундр. Зональный тип сообществ в данном районе – кустарниковые тундры. Характерной чертой растительного покрова является мозаичность, быстрая пространственная смена растительных группировок [16].

В районе исследования распространены тундровые поверхностно глеевые, торфянисто- и торфяно-тундровые глеевые почвы. Их морфологические особенности – наличие поверхностной торфяной подстилки (10–30 см) и чётко выраженного глеевого тиксотропного горизонта. Верхняя граница многолетней мерзлоты, служащая водупором, залегает на глубине 55–80 см. Иллювиальная толща малой мощности, почвенный профиль слабо дифференцирован. Деформация почвенного профиля вызвана перемещением насыщенных влагой почвогрунтов при оттаивании и замерзании. Почвы характеризуются замедленным биологическим круговоротом и низкой биологической продуктивностью. Органогенные горизонты, верхняя часть иллювиальной и криогенной зон являются геохимическими барьерами. Почвы обладают кислой реакцией среды. Гранулометрический состав – тяжёлый суглинок [17].

Химико-аналитические исследования почв и растений выполняли в ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН. При подготовке проб растений к химическому анализу поверхностного загрязнения использовали оригинальную методику, описанную А.Г. Горшковым [18]. Для полного извлечения ПАУ из растений использовали систему ускоренной экстракции растворителями ASE-350 (Dionex Corporation, США). Пробу 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 в термостате 70 °С и заменяли растворитель на гексан. Полученный концентрат пробы объёмом 3 см<sup>3</sup>, очищали от неорганических примесей методом колоночной хроматографии, с использованием оксида алюминия II степени активности по Брокману. В качестве элюэнта использовали 50 см<sup>3</sup> смеси гексан:хлористый метилен (4:1). Элюат концентрировали с применением аппарата Кудерна-Даниша при температуре в термостате 85 °С, до объёма 5 см<sup>3</sup>, затем добавляли 3 см<sup>3</sup> 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 при помощи t-критерия Стьюдента ( $P = 0,95$ ).

### Результаты и обсуждение

На поверхности растений фонового участка идентифицировано 10 структур ПАУ: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен (табл. 1). Полиарены на поверхности мха фонового участка представлены главным образом 3,4-ядерными углеводородами. 52% приходится на фенантрен, как правило, считающийся компонентом природного происхождения. Тяжёлые полиарены представлены лишь бенз[к]флуорантеном и бенз[а]пиреном в минимальных количествах – 2% от общего содержания. Внутри растений также обнаружен бенз[ghi]перилен, отсутствовавший на поверхности. Основная доля – 65% приходится на лёгкие углеводороды нафталин и фенантрен. Выявление повышенного накопления нафталина в тканях растений, при его отсутствии на поверхности, во многом связано с его сродством и сходством по составу с витаминами и гормонами, что способствует его образованию в растениях и наиболее лёгкому поглощению с поверхности мха. Массовая доля полиаренов на поверхности растений в 5 раз ниже, чем в тканях, такие значения характерны для лёг-

ких углеводов: нафталина, аценафтена, флуорена, антрацена, бенз[а]антрацена, хризена, бенз[а]пирена, для остальных ПАУ они несколько ниже. Содержание флуорантена на поверхности и внутри растений примерно одинаковы. Не выявлено высоких значений коэффициента корреляции содержания ПАУ внутри и на поверхности растения  $r=0,59$  (при  $n=3$ ,  $P=0,95$ ), это во многом обусловлено низким содержанием нафталина на поверхности мха, без учёта которого коэффициент достигает  $r=0,96$  (при  $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

На поверхности растений удалённого участка обнаружено 6 структур ПАУ: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен. На разном расстоянии от шахты «Воркутинская» выявлено присутствие 12 ПАУ, помимо перечисленных в растении, присутствовали: бенз[а]антрацен, хризен, бенз[b]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен и бенз[ghi]перилен. Поверхностная аккумуляция ПАУ мхом на удалённом участке и в зоне действия шахты отличается от фоновых показателей.

Хотя основная доля ПАУ 17–39% во мхе данных участков, также как и на фоне, приходится на фенантрен, резко возрастает вклад нафталина в поверхностное содержание ПАУ, его вклад составляет 47% на удалённом участке и 12–35%, по мере приближения к шахте от 1,5 до 0,5 км. Это во многом объясняется тем, что нафталин и фенантрен являются основными компонентами угля шахты «Воркутинская».

ПАУ на удалённом участке представлены лишь лёгкими структурами. Вблизи шахты «Воркутинская» в составе ПАУ мха появляются 5, 6-ядерные углеводороды, доля которых возрастает по мере приближения к шахте от 5% (1,5 км от шахты) до 20% (0,5 км от шахты) от общего содержания ПАУ в *P. schreberi*. Сравнение накопления ПАУ на фоновом и загрязнённых участках позволили выявить значительные превышения фоновых концентраций для мха, как для поверхностного, так и для внутреннего содержания. Суммарная массовая доля ПАУ на поверхности растений удалённого участка превышает фоновые значения в 5 раз. Наибольшие кратности превышения характерны для нафталина – в 55 раз, для остальных – не превышают четырёх раз.

В непосредственной близости к шахте Воркутинская наблюдали максимальные кратности превышения фоновых значений поверхностного загрязнения в 6 раз для общего содержания. Из лёгких полиаренов наибольшие кратности превышения характерны для

Таблица 1

Содержание ПАУ на поверхности *Pleurozium schreberi*, нг/г

ПАУ	Фон		Удалённый участок		Расстояние от шахты					
					1,5 км		1 км		0,5 км	
	$\bar{x}$	$S\bar{x}$	$\bar{x}$	$S\bar{x}$	$\bar{x}$	$S\bar{x}$	$\bar{x}$	$S\bar{x}$	$\bar{x}$	$S\bar{x}$
Нафталин	1,1	0,0	54,6	7,5	6,8	6,7	7,6	6,7	45,3	1,3
Флуорен	3,0	0,2	10,6	1,2	5,8	1,1	5,0	1,1	6,1	0,7
Фенантрен	11,4	1,2	31,1	9,4	19,0	2,4	22,0	2,3	22,2	2,3
Антрацен	0,4	0,0	1,6	0,5	2,2	0,6	2,6	1,0	1,6	0,2
Флуорантен	3,5	0,6	11,0	5,9	5,5	1,2	8,1	0,5	11,2	0,7
Пирен	2,8	1,5	6,2	0,1	8,4	5,7	6,2	1,6	12,1	3,3
Бенз[а]антрацен	0,2	0,1	0,0	0,0	1,0	1,1	0,7	0,2	1,8	0,1
Хризен	0,8	0,6	0,0	0,0	1,6	0,3	1,1	0,2	3,3	0,4
Бенз[в]флуорантен	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	1,6	2,2	4,6	0,8
Бенз[к]флуорантен	0,3	0,2	0,0	0,0	1,0	0,4	0,6	0,2	1,5	0,1
Бенз[а]пирен	0,2	0,2	0,0	0,0	1,1	1,0	0,8	0,1	2,9	1,1
Бенз[ghi]перилен	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,3	16,6	2,5
ΣПАУ	23,6	6,1	115,1	11,7	52,6	11,6	57,5	3,8	129,1	10,4

Примечание:  $\bar{x}$  – среднее значение,  $S\bar{x}$  – стандартное отклонение.

Таблица 2

Содержание ПАУ в тканях *Pleurozium schreberi*, нг/г

ПАУ	Фон		Удалённый участок		Расстояние от шахты					
					1,5 км		1 км		0,5 км	
	$\bar{x}$	$S\bar{x}$	$\bar{x}$	$S\bar{x}$	$\bar{x}$	$S\bar{x}$	$\bar{x}$	$S\bar{x}$	$\bar{x}$	$S\bar{x}$
Нафталин	37,0	4,1	294,9	21,8	489,2	201,7	1141,3	164,4	1328,1	191,5
Флуорен	12,3	7,3	23,9	1,8	40,7	11,1	67,9	4,7	80,7	3,1
Фенантрен	29,6	9,3	145,2	65,3	176,1	39,6	389,5	16,6	431,3	32,8
Антрацен	1,7	0,7	6,2	1,8	9,3	4,0	21,1	4,0	28,7	3,1
Флуорантен	4,0	1,0	24,9	3,3	39,1	16,6	82,1	0,9	127,8	12,7
Пирен	6,4	0,2	27,9	6,2	39,5	3,3	91,8	37,8	136,9	6,0
Бенз[а]антрацен	0,8	0,2	4,8	0,8	5,6	2,3	12,4	0,3	20,0	0,5
Хризен	3,5	0,9	14,3	0,0	22,5	4,3	47,5	2,7	54,6	6,6
Бенз[в]флуорантен	1,0	0,7	14,1	0,4	17,7	4,0	35,7	7,8	45,5	0,5
Бенз[к]флуорантен	0,7	0,3	2,9	0,0	1,7	1,1	4,2	0,4	10,1	1,6
Бенз[а]пирен	1,1	0,2	5,9	0,8	6,2	2,0	11,9	0,6	19,8	0,3
Дибенз[а,h]антрацен	0,0	0,0	1,6	2,3	8,1	1,2	11,5	0,4	7,1	3,5
Бенз[ghi]перилен	3,5	0,6	26,0	2,2	20,5	4,1	45,1	18,7	37,2	4,0
ΣПАУ	101,6	25,3	592,5	102,8	876,2	295,1	1961,9	256,7	2327,8	253,3

Примечание:  $\bar{x}$  – среднее значение,  $S\bar{x}$  – стандартное отклонение.

нафталина и бенз[а]антрацена – более 12 раз, из тяжёлых для бенз[а]пирена и бенз[ghi]перилена – более 14 раз. На расстояниях в 1,5 и 1 км от угледобывающего предприятия поверхностное накопление ПАУ в 2-3 раза выше по сравнению с фоновым участком, в основном за счёт роста содержания нафталина, антрацена, бенз[а]антрацена и бенз[а]пирена – более 4 раз. На удалении от шахты в 1 км и 1,5 км содержание полиаренов в *P. schreberi* примерно одинаково и в 2 раза ниже, чем на расстоянии 0,5 км. Такое снижение обусловлено уменьшением содержания нафталина в 6 раз и 4, 5, 6-ядерных ПАУ в 2 и более раз с удалением от источника.

В тканях мха на загрязнённых участках выявлено 13 структур полиаренов: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[a]пирен, дибенз[a,h]антрацен и бенз[ghi]перилен (табл. 2).

На долю нафталина и фенантрена приходится 74–78%, что несколько больше чем на фоновом участке. Массовая доля тяжёлых полиаренов от общей суммы ПАУ в *P. schreberi* составляет 8% для удалённого участка и 5–6% для участков на разном удалении от угледобывающего предприятия, при фоновой доле 7%.

Общее содержание ПАУ во мхе на удалённом участке в 5 раз выше, чем на фоновом. Наибольшие кратности превышения характерны для нафталина, флуорантена, бенз[а]-антрацена, бенз[b]флуорантена, бенз[а]пирена и бенз[ghi]перилена – более 6 раз, для остальных составляют около 4 раз. В зоне действия шахты «Воркутинская» аккумуляция ПАУ в тканях происходит более интенсивно, кратности превышения фоновых значений суммарной массовой доли ПАУ составляют 8–21 раз и возрастают по мере приближения к источнику. Тенденция к увеличению внутреннего содержания ПАУ в 0,5 км от шахты прослеживается для всех исследованных структур. Как и в случае поверхностного загрязнения, наибольшие кратности превышения характерны для нафталина и бенз[а]антрацена, а также для флуорантена и бенз[b]флуорантена – от 10 (1,5 км) до 65 (0,5 км) раз. Для остальных ПАУ кратности варьируют от 5 до 24 раз. Нафталин и флуорен, поступив в значительных количествах на поверхность растений, наиболее интенсивно поглощаются мхом ввиду их большой растворимости в воде.

Следует отметить, что внутренняя аккумуляция ПАУ во мхе на участках в 0,5 и 1 км

характеризуется близкими значениями с незначительным превышением содержания полиаренов в непосредственной близости к предприятию. На расстоянии 1,5 км накопление в 2 раза ниже для суммы ПАУ, для отдельных компонентов до 6 раз ниже.

В общем содержании ПАУ доля поверхностного загрязнения составляет 18% (рис. 1) на фоновом участке, для индивидуальных ПАУ она достигает 47% (рис. 2). На удалённом участке вклад поверхностного накопления составляет около 16% для общего содержания и до 30% для индивидуальных ПАУ. На загрязнённых участках доля поверхностного накопления ниже и варьирует от 7% (1,5 км) от источника до 3–5% вблизи источника (0,5 км). Повышенная доля поверхностного накопления на расстоянии в 1,5 км от шахты характерна для большинства индивидуальных ПАУ, хотя по абсолютным показателям это наименее загрязнённый участок в зоне действия угледобывающего предприятия, как по поверхностному загрязнению, так и по содержанию в тканях мха. По-видимому, у данного вида мха существуют определённые барьеры при поглощении полиаренов: до определённого уровня загрязнения ПАУ проникают внутрь мха в определённых количествах – около 20%. Такой эффект присутствует на фоновом участке с минимальными количествами полиаренов и на удалённом со значительным содержанием лёгких ПАУ.

Предположительно процесс аккумуляции интенсифицируется при значительном попадании на поверхность мха тяжёлых структур ПАУ. При интенсивном аэротехногенном воздействии способность к биоаккумуляции ПАУ усиливается и внутрь растения проникает больше полиаренов. На расстоянии 0,5 км от шахты на поверхность почв и растений выпадает наибольшее количество ПАУ и они активно проникают в ткани мха. На расстоянии 1 км от источника доля атмосферных выпадений снижается в основном за счёт уменьшения массовой доли 4, 6-ядерных структур, которые, по-видимому, распространяются на короткие расстояния по сравнению с более лёгкими ПАУ. Снижение содержания полиаренов в тканях на 1 км участке не столь значительное, как для поверхностного загрязнения, также обусловлено убылью бенз[а]антрацена, хризена, бенз[b]флуорантена, бенз[k]флуорантена и бенз[а]пирена. Отмечено также снижение содержания нафталина на поверхности растений в 1 км от шахты, что, вероятно, связано с интенсификацией его поглощения в ре-

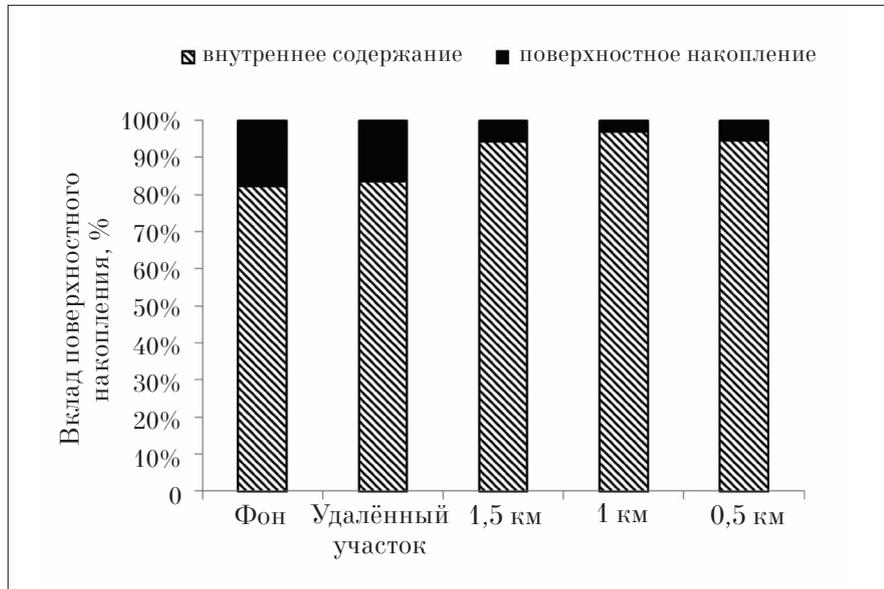


Рис. 1. Вклад поверхностного накопления в общее содержание ПАУ в *Pleurozium schreberi*, %

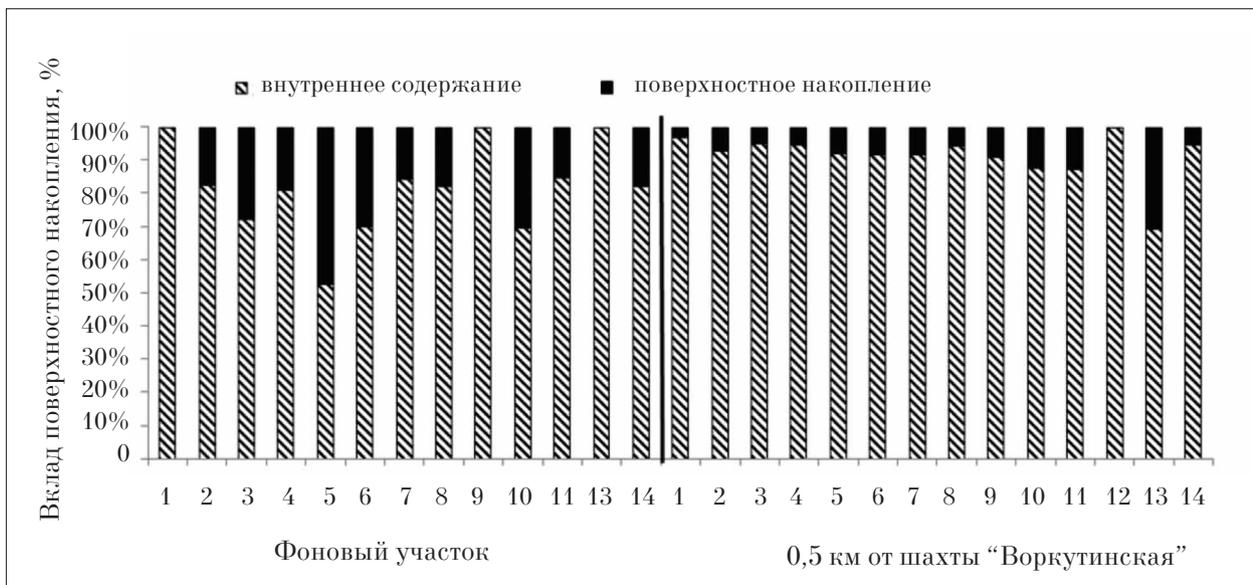


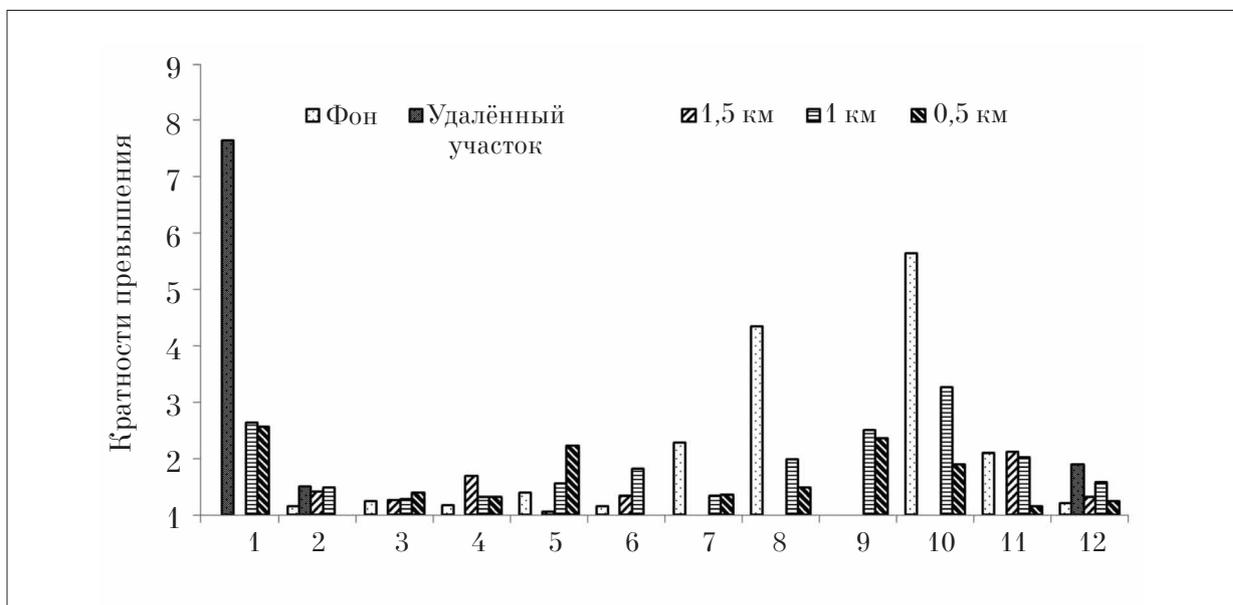
Рис. 2. Вклад поверхностного накопления в общее содержание индивидуальных ПАУ для *Pleurozium schreberi* фонового района и участка в 0,5 км от шахты «Воркутинская», %.

Примечание: 1 – нафталин, 2 – флуорен, 3 – фенантрен, 4 – антрацен, 5 – флуорантен, 6 – пирен, 7 – бенз[а]антрацен, 8 – хризен, 9 – бенз[б]флуорантен, 10 – бенз[к]флуорантен, 11 – бенз[а]пирен, 12 – дибенз[а, h]антрацен, 13 – бенз[ghi]перилен, 14 – ΣПАУ.

зультате уменьшения содержания других полиаренов на поверхности растений. На расстоянии в 1,5 км от угледобывающего предприятия поступление ПАУ из атмосферы должно снижаться по сравнению с расстоянием в 1 км, но этот эффект отражается лишь на содержании ПАУ в тканях мха. Вероятно, снижение поступления на растение приводит к снижению активности процесса биоаккумуляции ПАУ

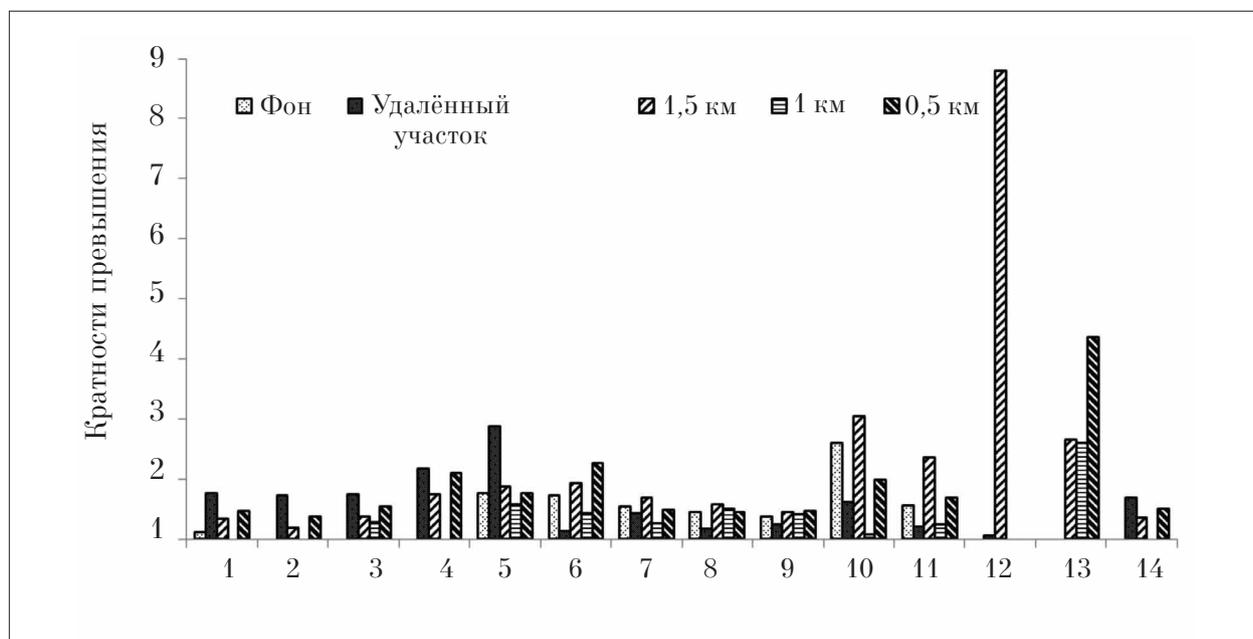
с поверхности *P. schreberi*, что ведёт к уменьшению внутреннего накопления при сохранении стабильного поверхностного содержания.

Было проведено сравнение накопления полиаренов в живой и отмершей частях мха. Качественный состав ПАУ отмершей и живой части *P. schreberi* идентичны. Наивысшие коэффициенты корреляции выявлены для внутреннего содержания и составляют  $Z=0,92$  для



**Рис. 3.** Кратности превышения содержания индивидуальных ПАУ на поверхности живой части мха, над содержанием в отмершей для фонового участка; отмершей части мха, над содержанием в живой, для загрязнённых участков.

Примечание: 1 – нафталин, 2 – флуорен, 3 – фенантрен, 4 – антрацен, 5 – флуорантен, 6 – пирен, 7 – бенз[а]антрацен, 8 – хризен, 9 – бенз[б]флуорантен, 10 – бенз[к]флуорантен, 11 – бенз[а]пирен, 12 – ΣПАУ.



**Рис. 4.** Кратности превышения содержания индивидуальных ПАУ в тканях отмершей части мха, над содержанием в живой.

Примечание: 1 – нафталин, 2 – флуорен, 3 – фенантрен, 4 – антрацен, 5 – флуорантен, 6 – пирен, 7 – бенз[а]антрацен, 8 – хризен, 9 – бенз[б]флуорантен, 10 – бенз[к]флуорантен, 11 – бенз[а]пирен, 12 – дибенз[а, h]антрацен, 13 – бенз[ghi]перилен, 14 – ΣПАУ.

мха фонового участка,  $Z=0,99$  (при  $P = 0,95$ ,  $n = 3$ ) на удалённом участке и в зоне действия шахты «Воркутинская». Для поверхностного накопления коэффициенты корреляции варьируют от  $Z=0,83$  на расстоянии 0,5 км от шахты до  $Z=0,99$  (при  $P = 0,95$ ,  $n = 3$ ) в 1 км и 1,5 км удалении.

Отличия в накоплении ПАУ живой и отмершей частью минимальны и находятся в пределах погрешности метода измерения, что позволяет говорить лишь о тенденциях. На фоновом участке содержание ПАУ на поверхности живой части мха незначительно выше, чем на поверхности отмершей (рис. 3), что обусловлено преобладанием на поверхности живой части 4, 5-ядерных полиаренов до 6 раз. В условиях отсутствия загрязнения, поглощение полиаренов мхом ослаблено. На удалённом участке суммарное содержание ПАУ выше в отмершей части за счёт преобладания нафталина и флуорена, массовая доля остальных ПАУ выше в живой части мха. На загрязнённых участках отмечено преобладание большинства ПАУ на поверхности отмершей части *P. schreberi*.

В тканях мха на всех исследованных участках большинство ПАУ концентрируется в отмершей части (рис. 4), при этом кратности превышения суммы ПАУ не выше 1,7 и максимальны на удалённом участке. На фоновом участке в живой части отмечено некоторое повышение содержания флуорена, флуорантена, антрацена и бенз[ghi]перилена. Эффект концентрирования ПАУ в отмершей части связан с более длительным накоплением ПАУ, по сравнению с живой.

Коэффициенты корреляции между поверхностным и внутренним содержанием составляют более 0,60 на всех исследуемых участках. Следует отметить, что наивысшие коэффициенты выявлены для отмершей части.

### Выводы

На поверхности растений фонового участка идентифицировано 10 структур ПАУ: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[a]антрацен, хризен, бенз[k]флуорантен, бенз[a]пирен. На разном расстоянии от шахты «Воркутинская» выявлено присутствие 12 ПАУ, помимо перечисленных в растении, присутствовали: бенз[b]-флуорантен и бенз[ghi]перилен.

Показано, что ПАУ на поверхности и в тканях растений представлены преимущественно лёгкими углеводородами, на фоно-

вом участке основным компонентом в суммарном содержании ПАУ был фенантрен, на удалённом и загрязнённых участках – нафталин.

Выявлено значительное превышение фоновых значений поверхностного содержания ПАУ на удалённом участке в 5 раз, обусловленное повышенным содержанием лёгких углеводородов. В зоне действия шахты Воркутинская максимальные кратности превышения были отмечены на расстоянии 0,5 км от источника (в 6 раз) и снижались по мере удаления от шахты до 2–3 раз за счёт убыли 4, 6-ядерных ПАУ.

В тканях мха фонового участка выявлено 11 структур полиаренов: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[a]антрацен, хризен, бенз[k]флуорантен, бенз[a]пирен, и бенз[ghi]перилен на загрязнённых участках обнаружены также бенз[b]-флуорантен и дибенз[a,h]антрацен.

Установлено, что в зоне действия шахты «Воркутинская» аккумуляция ПАУ в тканях происходит более интенсивно, кратности превышения фоновых значений суммарной массовой доли ПАУ составляют 8–21 раз и возрастают по мере приближения к источнику. Для удалённого участка кратности превышения составляют 5 раз.

Установлено, что вклад поверхностного загрязнения в суммарное содержание ПАУ снижается от 16–18% на фоновом и удалённом участке до 3–7% по мере удаления от угледобывающего предприятия. Предположительно процесс аккумуляции интенсифицируется при значительном попадании на поверхность мха тяжёлых структур ПАУ.

Состав ПАУ отмершей и живой части *P. schreberi* идентичны, отличия в накоплении ПАУ – минимальны. Выявлена тенденция к преимущественному накоплению полиаренов в отмершей части мха.

*P. schreberi*, в силу своей широкой распространённости и способности к активной аккумуляции ПАУ, может быть использован в целях биоиндикации уровня загрязнения в зонах действия угледобывающей промышленности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Республики Коми № 16-44-110581 p\_a.*

### Литература

1. Абакумов Е.В., Лодыгин Е.Д., Габов Д.А., Крыленков В.А. Содержание полициклических ароматиче-

ских углеводов в почвах Антарктиды на примере российских полярных станций // Гигиена и санитария. 2014. № 1. С. 30–34.

2. Ани́ськина М.В., Яковлева Е.В. Особенности деструкции бенз[а]пирена элодеей канадской в водной среде // Теоретическая и прикладная экология. 2016. № 3. С. 82–88.

3. Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко В.М. Влияние бенз[а]пиренового загрязнения на ростовые процессы и состав полиаренов растений // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 4. С. 45–51.

4. Li W., Chen B., Ding X. Environment and reproductive health in China: challenges and opportunities // Environmental Health Perspectives. 2012. V. 120. No. 5. P. A184–A185.

5. 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. V. 541. P. 1410–1419.

6. Wu Q., Wang X., Zhou Q. Biomonitoring persistent organic pollutants in the atmosphere with mosses: Performance and application // Environment International. 2014. V. 66. P. 28–37.

7. 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. V. 50. No. 4. P. 1711–1720.

8. 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. V. 226. No. 8. P. 240.

9. Doegowska S., Migaszewski Z.M. PAH concentration in the moss species *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from the Kielce area (south-central Poland) // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2011. V. 74. P. 1636–1644.

10. 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. V. 119. P. 452–458.

11. Migaszewski, Z.M., Galuszka A., Crock J.G., Lamothe P.J., Dolegowska S. Interspecies and interregional comparisons of the chemistry of PAHs and trace elements in mosses *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from Poland and Alaska // Atmospheric Environment. 2009. V. 43. P. 1464–1473.

12. Skert N., Falomo J., Giorgini L., Acquavita A., Capriglia L., Grahonja R. Biological and artificial matrixes as PAH accumulators: an experimental comparative study // Water Air Soil Pollut. 2010. V. 206. No. 1. P. 95–103.

13. Lankin A.V., Kreslavski V.D., Zharmukhamedov S.K., Allakhverdiev S.I., Khudyakova A.Yu. Effect of naphthalene on photosystem 2 photochemical activity of pea plants // Biochemistry (Moscow). 2014. V. 79. No. 11. P. 1216–1225.

14. Yakovleva E.V., Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok V.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and lower-layer plants of the southern shrub tundra under technogenic conditions // Eurasian Soil Science. 2014. V. 47. No. 6. P. 562–572.

15. Атлас Республики Коми по климату и гидрологии / Под ред. А.И. Таскаева. М.: ДиК Дрофа, 1997. 116 с.

16. Атлас почв Республики Коми / Под ред. А.И. Таскаева. Сыктывкар: Коми республиканская типография, 2010. 356 с.

17. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Фракционно-групповой состав гумуса криогенных поверхностно-глеевых и гидроморфных почв Большеземельской тундры // Вестн. С.-Петерб. ун-та. 2012. Вып. 3. № 1. С. 107–120.

18. Горшков А.Г., Михайлова Т.А., Бережная Н.С., Верещагин А.Л. Накопление полициклических ароматических углеводов в хвое сосны обыкновенной на территории Прибайкалья // Лесоведение. 2008. № 2. С. 21–26.

## 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 // Gigena i Sanitariya. 2014. No. 1. P. 30–34 (in Russian).

2. Aniskina M.V., Yakovleva E. V. Benz[a]pyrene destruction by *Elodea canadensis* L. in water // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. No. 3. 2016. P. 82–88 (in Russian).

3. Yakovleva E.V., Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok V.M. Influence of benz[a]pyrene pollution on the growth processes and structure of polyarenes in plants // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2015. No. 4. P. 45–51 (in Russian).

4. Li W., Chen B., Ding X. Environment and reproductive health in China: challenges and opportunities // Environmental Health Perspectives. 2012. V. 120. No. 5. P. A184–A185.

5. 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. V. 541. P. 1410–1419.

6. Wu Q., Wang X., Zhou Q. Biomonitoring persistent organic pollutants in the atmosphere with mosses: Performance and application // Environment International. 2014. V. 66. P. 28–37.

7. Zhang Y.F., Shotyk W., Zaccone C., Noernberg T., Pelletier R., Bicalho B., Froese D.G., Davies L., Martin J.W. Airborne pet coke dust is a major source of polycyclic aro-

matic hydrocarbons in the Athabasca oil sands region // Environmental Science & Technology. 2016. V. 50. No. 4. P. 1711–1720.

8. 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. V. 226. No. 8. P. 240.

9. Doegowska S., Migaszewski Z.M. PAH concentration in the moss species *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from the Kielce area (south-central Poland) // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2011. V. 74. P. 1636–1644.

10. 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. V. 119. P. 452–458.

11. Migaszewski, Z.M., Galuszka A., Crock J.G., Lamothe P.J., Dołęgowska S. Interspecies and interregional comparisons of the chemistry of PAHs and trace elements in mosses *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from Poland and Alaska // Atmospheric Environment. 2009. V. 43. P. 1464–1473.

12. Skert N., Falomo J., Giorgini L., Acquavita A., Capriglia L., Grahonja R. Biological and artificial matrixes

as PAH accumulators: an experimental comparative study // Water Air Soil Pollut. 2010. V. 206. No. 1. P. 95–103.

13. Lankin A.V., Kreslavski V.D., Zharmukhamedov S.K., Allakhverdiev S.I., Khudyakova A.Yu. Effect of naphthalene on photosystem 2 photochemical activity of pea plants // Biochemistry (Moscow). 2014. V. 79. No. 11. P. 1216–1225.

14. 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 Science. 2014. V. 47. No. 6. P. 562–572.

15. Atlas of the Komi Republic on climate and hydrology / Ed. A.I. Taskaev. M.: DiK, Drofa, 1997. 116 p. (in Russian)

16. Soil atlas of the Komi Republic / Ed. A.I. Taskaev. Syktyvkar: Komi Respublikanskaya Tipografiya, 2010. 356 p. (in Russian).

17. Beznosikov V.A., Lodygin E.D. Fraction-group humus composition of cryogenic surface-gley and hydromorphic soils of the Bolshezemelskaya tundra // Vestn. S.-Peterb. un-ta. 2012. V. 3. No. 1. P. 107–120 (in Russian).

18. Gorshkov A.G., Mikhailova T.A., Berezhnaya N.S., Vereshchagin A.L. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in needles of Scots pine in Near-Baikal region // Lesovedeniye. 2008. No. 2. P. 21–26 (in Russian).

УДК 597.2.5:574.583:592(282.247.1)

## Оценка состояния гидробиоценозов малых водотоков бассейна р. Аргунь

© 2017. Е. Ю. Афонина, к. б. н., н. с., А. В. Афонин, с. н. с.,  
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
672014, Россия, г. Чита, ул. Недорезова, 16 а,  
e-mail: kataf@mail.ru, AlexAA@yandex.ru

Гидробиологические исследования проводились в июле 2006, 2013 и 2015 гг. в реках бассейна р. Аргунь. Район работ условно подразделён на три участка: естественные ненарушенные речные экосистемы (Малая Борзя, Чиндаготай, Кутомара, Донинская Борзя, Верхняя Борзя, Средняя Борзя (верхнее течение); ранее подвергшиеся воздействию золотодобычи (Средняя Борзя (среднее течение), карьеры № 1, № 3); находящиеся в настоящее время под влиянием промывки золота (Средняя Борзя (нижнее течение, пруд-отстойник, карьер № 2). Всего в составе планктонной фауны отмечено 73 вида и подвида, в составе ихтиофауны – 18 видов. В бассейне р. Верхняя Борзя отмечено 16 видов беспозвоночных и 8 – рыб, в бассейне р. Средняя Борзя – 70 и 17 соответственно. В зоопланктоне к фоновым отнесены широко распространенные и эврибионтные виды: *Euchlanis dilatata* Ehrenberg, *Bosmina longirostris* (Müller), *Chydorus sphaericus* (Müller), *Eucyclops denticulatus* (Graeter). Общими видами в ихтиофауне являлись *Carassius auratus gibelio* (Bloch), *Leuciscus waleckii* (Dybowski), *Rhodeus sericeus sericeus* (Pallas), *Phoxinus lagowskii* Dybowski, *Cobitis melanoleuca* Nichols, *Percottus glenii* Dybowski, *Parasilurus asotus* (Linnaeus). Экосистемы верхних участков рек Верхняя Борзя и Средняя Борзя и их притоки сохранили свое естественное состояние. Наибольшей трансформации подверглись экосистемы среднего течения р. Средняя Борзя. Зоопланктон естественных участков водотоков характеризовался бедным составом (2–3 таксона), общая численность варьировала в пределах 20–90 экз./м<sup>3</sup>, биомасса – 0,03–0,56 мг/м<sup>3</sup> при доминировании младшевозрастных стадий ракообразных. В техногенных водоёмах число видов увеличивалось до 19–25, а количественные показатели – до 100–111640 экз./м<sup>3</sup>