

БИОДОСТУПНОСТЬ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВАХ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ АЭРАЛЬНЫМИ ПЫЛЕВЫМИ ВЫПАДЕНИЯМИ

© 2025 г. Ю. А. Завгородняя^а, * (<http://orcid.org/0000-0003-0583-2140>), В. В. Демин^а

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: zyu99@mail.ru

Поступила в редакцию 25.07.2024 г.

После доработки 08.10.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Проведен модельный эксперимент по биодegradации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в верхних горизонтах городских почв с различным содержанием органического вещества. В образцы почвы вносили содержащие ПАУ аэральные пылевые выпадения, почву инкубировали при постоянной влажности и температуре. На 1, 51, 102, 190 и 365 сут в почве определяли общее содержание и содержание потенциально биодоступной фракции фенантрена, пирена и бенз(а)пирена. Суммарное содержание ПАУ, определенное исчерпывающей экстракцией, и количество их потенциально биодоступной фракции, экстрагируемой *n*-бутанолом, экспоненциально снижалось в течение 365 дней эксперимента как в контрольных образцах, так и в смесях с атмосферной пылью. Скорость биодegradации ПАУ была пропорциональна абсолютному содержанию их биодоступной фракции в почвах и для почвы с высоким содержанием органического вещества обратно коррелировала с гидрофобностью исследованных ПАУ. Относительное содержание биодоступной фракции для фенантрена и пирена уменьшалось в ходе эксперимента, но оставалось практически постоянным для бенз(а)пирена. На основании полученных результатов предложена концептуальная схема трансформации ПАУ аэральных пылевых выпадений в почвах, в которой при оценке биодоступности ПАУ учитываются не только молекулярные параметры полиаренов, но и фазовый состав содержащей ПАУ загрязняющей формы. Показано, что процедура определения потенциально биодоступной доли полиаренов в почве путем непосредственного измерения их концентрации в *n*-бутаноле параллельно с измерением общего содержания ПАУ может применяться как метод экологической оценки состояния ПАУ в городских почвах при прогнозировании скорости накопления и трансформации в них гидрофобных поллютантов.

Ключевые слова: городские почвы, ПАУ, фенантрен, пирен, бенз(а)пирен, биодоступность

DOI: 10.31857/S0032180X25020078, **EDN:** COPTOE

ВВЕДЕНИЕ

ПАУ — ароматические углеводороды с двумя и более конденсированными бензольными кольцами. Они образуются при термическом разложении органических молекул и их последующей рекомбинации [1, 19, 31]. Поступление различных гомологов ПАУ в экосистемы связано также с производством креозота, разливами нефти и нефтепродуктов, истиранием шин, производством асфальта и технической сажи [56].

ПАУ присутствуют во всех компонентах окружающей среды, устойчивы к биоразложению, способны к биоаккумуляции, токсичны и обладают

мутагенной и канцерогенной активностью [6, 31]. Агентство по охране окружающей среды США (US-EPA) определило 16 ПАУ в качестве приоритетных загрязняющих веществ, поскольку они наиболее часто обнаруживаются в окружающей среде [35] и рассматриваются в качестве маркеров антропогенной деятельности [53].

Превращения ПАУ в окружающей среде включают улетучивание, фотоокисление, химическое окисление, адсорбцию на аэрозольных и почвенных частицах, вымывание и микробное разложение [78]. Глубина и скорость биоразложения зависят от многих факторов, таких как pH, температура, содержание кислорода, состав микробной

популяции, степень ее адаптации, доступность питательных веществ, химическая структура соединения, особенности внутриклеточного переноса и распределение молекул ПАУ в среде, на которой происходит рост микроорганизмов [12, 23, 65, 84].

Хотя ПАУ обнаруживаются повсеместно, их конечным стоком и хранилищем являются почвы: до 90% ПАУ, присутствующих в окружающей среде, сосредоточено в почвах [76]. Поведение ПАУ в почве в настоящее время все еще изучено недостаточно и продолжает интенсивно исследоваться, в частности для создания технологий ремедиации загрязненных почв [10, 14, 29, 30, 52, 75, 81]. Считается, что миграция ПАУ в почвах выражена слабо из-за сильной сорбции этих соединений почвенным материалом и их низкой растворимости [71]. Низкомолекулярные ПАУ могут мигрировать в виде истинных растворов [40], но основная часть ПАУ перемещается только вместе с сорбирующими их частицами [77].

Длительный контакт с почвой часто сопровождается снижением доступности для биodeградации молекул полиаренов [11]. Процесс снижения химической подвижности и биологической доступности с увеличением времени контакта между загрязняющим веществом и почвой называется “старением”, или секвестрацией загрязнения [32, 36, 64, 80]. С течением времени увеличивается доля недоступной фракции органического поллютанта, которую можно извлечь только путем специфических, а иногда и агрессивных экстракций [38, 46]. В этом случае высокая устойчивость поллютанта в почве определяется медленной десорбцией из твердых фаз почвы, а не скоростью разложения микроорганизмами [16, 47, 48, 59, 80].

Гидрофобные органические поллютанты в почвах в первую очередь связываются с органическими и органо-минеральными фазами. Получена положительная корреляция между сорбцией фенантрена и общим содержанием органического углерода почвы [24]. Найдено, что ПАУ и их метаболиты могут прочно связываться с макромолекулярным органическим веществом почвы [37, 58]. Устойчивость ПАУ снижалась, когда они связывались с фракциями биологически активного органического вещества [49]. Увеличение содержания глинистой фракции в почве также приводило к снижению доступности ПАУ для биodeградации [33, 34, 54]. Агрегация почвенных частиц вызывает уменьшение биодоступности ПАУ за счет физической защиты при локализации поллютанта во внутренней области почвенных агрегатов [79]. Исследования поведения ПАУ в почве свидетельствуют, что высокомолекулярные ПАУ, такие как бенз(а)пирен, являются менее доступными для действия биоты, по сравнению с низкомолекулярными ПАУ, такими как нафталин [13]. С другой стороны, гетерогенность почвы может сильно влиять на доступность

ПАУ [27], определяя скорость десорбции молекул полиаренов с различных позиций.

При проведении мониторинговых исследований и оценке экологических рисков необходимо учитывать в первую очередь ту часть органических загрязняющих веществ, которая может поглощаться организмами. Возможности самоочищения и восстановления загрязненных почв также зависят от форм нахождения органических поллютантов, определяющих их токсичность и доступность для взаимодействия с биотой. Следовательно, необходимым является определение той доли загрязняющего вещества, которая доступна в почве для биоаккумуляции и/или трансформации организмами. Эту фракцию обычно называют “биодоступной” и считают наиболее значимой для окружающей среды [7, 26, 62]. Использование методов химического анализа, предполагающих максимально полное извлечение органических загрязняющих веществ из почвы, не дает представления о содержании их биодоступной фракции, что приводит к переоценке действия токсиканта и, следовательно, экологического риска на загрязненных участках [7].

Группа исследователей [59] в докладе Европейскому центру по экотоксикологии и токсикологии химических веществ (ЕСЕТОС) предложила два определения для понятия “биодоступность” гидрофобных органических соединений, а именно “*bioavailability*” и “*bioaccessibility*”. Понятие “*bioavailable compound*” было определено как “соединение, которое находится в свободном доступе для извлечения из среды клеточной мембраной организма в данный момент времени”. В то время как “*bioaccessible compound*” – это “соединение, которое доступно для извлечения клеточной мембраной организма из окружающей среды, если организм имеет доступ к химическому веществу; при этом химическое вещество может быть физически удалено от организма или биодоступно только через определенный промежуток времени”. В практическом контексте это означает, что “*bioaccessibility*” определяет не только биодоступную долю вещества в данный момент времени, но и ту долю, которая потенциально может стать таковой. С точки зрения проведения измерений определение “*bioaccessibility*” более удобно, чем “*bioavailability*”, так как в последнем случае количественному определению будут мешать сопутствующие абиотические реакции, протекающие при физико-химических взаимодействиях между экстрагирующим раствором и почвой.

В течение последних двух десятилетий основные усилия были направлены на разработку химических методов оценки потенциальной биодоступности ПАУ в почвах и донных отложениях [14, 17, 18, 22, 25, 26, 38, 55, 57]. Наиболее перспективной была признана мягкая экстракция полярными органическими растворителями и водными

растворами циклодекстринов, для которых полученные результаты согласовывались с такими биологическими показателями, как биоаккумуляция и биодegradация [15, 21, 38, 43, 68, 70].

В 2015 г. группа исследователей, изучающих доступность органических токсикантов и критерии оценки рисков их присутствия для биосферы, выступила с концептуальной статьей, окончательно сформулировав понятие “биодоступности гидрофобных органических загрязняющих веществ” (рис. 1) и предложив ряд процедур для ее оценки [51]. Работа была положена в основу разработки стандарта ISO, в котором содержание биодоступной фракции неполярных органических веществ введено как самостоятельный показатель качества почвы и предложены аналитические процедуры определения потенциально биодоступной и небiodоступной фракций (ISO/TS 16751:2020(en)).

Стандарт ISO/TS 16751:2020 и его отечественный аналог ГОСТ Р 59077-2020 для выделения биодоступных ПАУ предполагает использование достаточно дорогих гидроксипропилциклодекстринов с определенным диапазоном молекулярных масс и сорбентов типа Терах. В то же время нет указаний на существенные ограничения для использования такого доступного органического растворителя, как *n*-бутанол [32, 38]. По имеющимся данным [38] *n*-бутанол является наиболее подходящим растворителем для прогнозирования биодоступности ПАУ земляным червям и бактериальному инокуляту. Этот экстрагент был успешно использован для определения легкодоступной фракции бенз(а)пирена в модельных экспериментах с искусственно загрязненными почвами [73].

Динамика во времени содержания в почве фракций ПАУ с различной степенью доступности хорошо описывается схемой, представленной

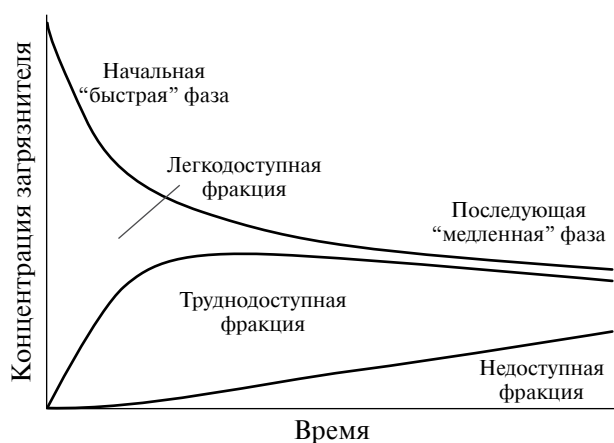


Рис. 1. Изменение доступности органического соединения с увеличением времени контакта соединения и почвы (ISO/TS 16751:2020(en)).

на рис. 1 только в случае, когда в начальный момент времени все молекулы поллютантов находятся в почве в легкодоступной для микроорганизмов форме. Тогда как в большинстве случаев поступление ПАУ в почвы от антропогенных источников происходит в составе загрязняющей матрицы сложного состава, в которой полиарены находятся в прочносвязанном виде. Так, одной из основных форм поступления полиаренов в верхние слои городских почв являются частицы “черного” углерода в составе твердой фракции аэрозоля [45, 66], формирующегося в воздушной среде в результате различного рода антропогенных эмиссий — выбросов промышленных предприятий, отопительных систем и особенно транспортных выхлопов, считающихся основным источником загрязнения в воздухе мегаполисов [60, 61, 74].

Величины поступлений на поверхность городских почв твердых аэрозольных частиц, депонированных за зиму в снежном покрове, могут быть весьма значительны [85], особенно для зон, прилегающих к транспортным магистралям. Аккумулируя ПАУ, такие почвы в теплое время года могут становиться источником вторичного загрязнения воздушной и водной сред, что определяет необходимость контроля за содержанием полиаренов в верхнем слое почвы и его регулярной замены. Изучение процессов биодegradации и закрепления в почвах, поступающих с выпадениями ПАУ, является, таким образом, одним из важных вопросов экологии городских территорий.

Цель работы — в ходе модельного эксперимента исследовать изменения биодоступности ПАУ в верхних горизонтах городских почв, загрязненных твердыми частицами транспортных выбросов. В задачи работы входило: исследовать биодegradацию ПАУ, внесенных в составе частиц аэрозоля, в горизонтах почв с разным содержанием органического вещества; оценить возможность определения потенциально биодоступной фракции ПАУ методом непосредственного измерения концентрации ПАУ в *n*-бутаноле; изучить связь скорости биодegradации ПАУ с разной молекулярной массой и содержания их потенциально биодоступной фракции в почвах; исследовать в ходе эксперимента динамику содержания различных по доступности фракций ПАУ в загрязненных аэрозолем почвах с разным содержанием органического вещества.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Модельный эксперимент. Для проведения экспериментов были взяты искусственные и перемешанные почвогрунты, используемые для создания верхних горизонтов ТСН, РАТ и РТ городских конструкторов, реплантоземов и рекреаземов [2, 4, 5]: а) верхний слой (0–10 см) дерново-подзолистой суглинистой старопашотной почвы (ТСН);

б) материал органического рекультивационного горизонта, представляющего собой смесь низинного торфа и минерального субстрата (RT). Из образцов удалили антропогенные включения, высушили до воздушно-сухого состояния, гомогенизировали и просеяли через сито с диаметром пор 1 мм.

Для загрязнения почв ПАУ использовали образец аэральных пылевых выпадений (АПВ), полученный из проб снега, отобранных рядом с транспортно-магистралью. Выделение твердой фракции выпадений производили путем вытаивания снежной массы при температуре 10°C, пропускания талых вод через фильтр 0.45 мкм (Millipore), последующего высушивания и гомогенизации осадка с фильтром.

Для образцов почв и пыли определяли элементный анализ на CHNS-анализаторе Vario EL III (Elementar) и pH на pH-метре (HANNA).

В стеклянные сосуды объемом 100 мл помещали по 20 г почвы из горизонта ТСН или горизонта RT, моделируя верхний слой почвы толщиной 1 см. Затем в сосуды вносили по 400 мг аэральных выпадений и тщательно перемешивали. Расчетная доза загрязнения почвы аэральными пылью составила 200 г/м² и соответствовала ежегодному поступлению пыли на поверхность почв транспортной зоны в г. Москве [85]. Параллельно закладывали контрольные варианты опыта без внесения загрязнения. Почву в сосудах увлажняли до 60% от полной полевой влагоемкости. Сосуды закрывали пленкой (Parafilm M) для предотвращения потери влаги и помещали в термостат с температурой 25°C. Влажность почв в сосудах контролировали весовым методом и поддерживали на постоянном уровне.

Всего было заложено четыре варианта опыта: ТСН, ТСН+АПВ, RT, RT+АПВ, для каждого по 15 повторностей в отдельных сосудах. Через 1, 51, 102, 190 и 365 сут инкубации снимали по три сосуда из каждого варианта опыта, почву высушивали до воздушно-сухого состояния и для каждой повторности определяли в почве содержание фракций ПАУ и углерода микробной биомассы.

Экстракция биодоступной фракции ПАУ. Выделение биодоступной фракции ПАУ проводили *n*-бутанолом по методике, приведенной в работе [44]. Так как в оригинальной методике *n*-бутанол использовался для экстракции ПАУ из минеральных почв, в предварительных экспериментах была исследована временная динамика выхода ПАУ в экстрагент из органических почвогрунтов. Выявлено, что в течение 8–16 ч достигается равновесие в системе твердая фаза–раствор при любом содержании органического вещества в почве.

В центрифужные флаконы с воздушно-сухой почвой приливали *n*-бутанол в соотношении почва : экстрагент, равном 1 : 5. Флаконы в горизонтальном положении встряхивали на ротационном

шейкере Unimax 2010 (Heidolph) со скоростью 90 об./мин в течение 16 ч, затем пробы центрифугировали в течение 30 мин со скоростью 10000 об./мин¹ на центрифуге Centrifuge 5810R (Eppendorf) и отбирали 1 мл надосадочной жидкости для последующего хроматографического анализа биодоступных ПАУ.

Осадок почвы после экстракции и центрифугирования высушивали при 20°C и использовали для определения содержания биодоступной фракции ПАУ.

Исчерпывающая экстракция ПАУ. Для определения общего содержания ПАУ и содержания биодоступной фракции ПАУ в образцах использовали метод экстракции субкритическими растворителями на установке ускоренной автоматической экстракции ASE 200 (Dionex). Навеску воздушно-сухой почвы или пыли смешивали с кварцевым песком, помещали в экстракционную ячейку объемом 11 мл. Условия экстракции: температура – 100°C, давление – 1500 psi (10.3 МПа), время нагрева – 5 мин, время статической выдержки – 5 мин, объем промывки – 120%; время продувки азотом – 60 с; количество циклов – 2; растворитель – хлороформ.

Полученный экстракт отгоняли под вакуумом на ротационном испарителе. Остаток перерастворяли в *n*-гексане и очищали от мешающих компонентов на подготовленном патроне для твердофазной экстракции с силикагелем [85]. Степень извлечения ПАУ при экстракции варьировала от 80 до 110%.

Анализ ПАУ методом ВЭЖХ. Аналитическое определение ПАУ проводили методом хроматографии высокого давления на жидкостном хроматографе Agilent 1260 (Agilent Technologies) с флуориметрическим детектором. Разделение проводили на колонке Zorbax Extend-C18, 150 мм × 4.6 мм × 5 мкм при 30°C; объем пробы – 10 мкл; скорость потока элюента – 0.75–1.5 мл/мин; для элюирования использовали линейный градиент смеси вода/ацетонитрил (от 50:50%_{v/v} до 100%); режим детектирования – мультиэмиссионный, длина волны возбуждения – 260 нм, длины волн эмиссии – 350, 405, 420 и 500 нм. Все растворители, использованные в работе, были квалификации не ниже, чем для ВЭЖХ-анализа. Для калибровки использовали комплект стандартных образцов ПАУ в ацетонитриле СОП 0118-03 ЕР-РАН. Калибровку проводили по пяти уровням, отклонения от линейности не превышали 3%. Относительное стандартное отклонение для аналитических повторностей не превышало 10%. Пределы обнаружения для фенантрена, пирена и бенз(а)пирена составили 0.13, 0.07 и 0.02 нг/г соответственно.

Определение микробной биомассы. Содержание углерода микробной биомассы в почвах определяли методом субстрат-индуцированного

дыхания [8, 9]: 1 г почвы помещали во флаконы на 25 мл, увлажняли до 60% ППВ и инкубировали 7 дней при температуре 22°C в аэробных условиях для нивелирования прайминг-эффекта, затем во флаконы добавляли глюкозу (10 мг/г почвы) и инкубировали еще 4 ч в закрытом состоянии. Концентрацию выделившегося CO₂ измеряли методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Россия). Определение проводили в трехкратной повторности.

Статистическую обработку данных проводили в программных пакетах MS Excel и Statistica 7.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Свойства объектов. Выбранные для исследования горизонты почв различаются по содержанию органического вещества. Содержание углерода в торфогрунте RT на порядок больше, чем в горизонте ТСН (табл. 1), но отношение C : N для этих образцов сходны и близки к значениям, получаемым для верхних горизонтов почв [3].

Суммарное содержание 11 ПАУ (фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(аh)антрацен, бенз(ghi)перилена) в образцах ТСН и RT практически не отличается (табл. 1) и указывает на низкий уровень загрязнения почвенных горизонтов полиаренами [50]. Для обеих почв в составе ПАУ среди 3–4-ядерных структур максимально содержание фенантрена

(до 20% от суммы 11 ПАУ), среди 5–6-ядерных – бенз(б)флуорантена (до 40%). При этом в горизонте ТСН содержание бенз(б)флуорантена в 2 раза выше, чем в RT, и в 2 раза ниже содержание бенз(а)пирена и бенз(ghi)перилена.

Аэральные пылевые выпадения представляют собой смесь частиц выхлопных газов с минеральной фракцией, состоящей в основном из нерастворимых продуктов истирания асфальта и компонентов противогололедной смеси. Органическое вещество в АПВ резко обеднено по азоту (C : N = 65), так как состоит из агломератов сажи и продуктов неполного сгорания автомобильных топлив.

Содержание 11 ПАУ в образце АПВ в 30 раз выше, чем в почвах, при этом в составе абсолютно доминируют 3–4-ядерные полиарены, что является характеристическим показателем для твердой фракции аэрозолей в воздухе населенных пунктов [73, 85]. Содержание бенз(а)пирена в образце АПВ в 2 раза ниже, чем среднее содержание этого ПАУ в дорожной пыли г. Москвы [39]. Величина отношения бенз(а)пирен/бенз(ghi)перилена больше 0.6 диагностирует автомобильный транспорт как основной источник ПАУ в данном образце аэральная пыли [28, 67]. Высокая доля 3–4-ядерных ПАУ, а также диагностические отношения флуорантен/пирен < 1 и пирен/бенз(а)пирен > 10 указывают на значительное содержание в АПВ полиаренов петрогенного происхождения, входящих в состав продуктов неполного сгорания автомобильных топлив, в то время как для исследованных

Таблица 1. Свойства образцов (среднее ± стандартное отклонение)

Параметр	Образец		
	ТСН	RT	АПВ
pH	7.4	6.9	7.8
C, %	1.8 ± 0.1	19.7 ± 0.5	9.1 ± 0.1
N, %	0.13 ± 0.01	1.30 ± 0.1	0.14 ± 0.08
S, %	0.08 ± 0.01	0.49 ± 0.03	0.30 ± 0.02
C : N	14	15	65
Σ11ПАУ, нг/г	261.4 ± 12.7	280.2 ± 15.3	9011.1 ± 222.4
Фенантрен, нг/г	52.5 ± 5.3	54.7 ± 5.6	2516.8 ± 117.7
Пирен, нг/г	32.9 ± 4.7	23.3 ± 3.3	2137.5 ± 108.2
Бенз(а)пирен, нг/г	9.0 ± 1.4	4.1 ± 0.9	123.4 ± 8.6
3-4ПАУ/5-6ПАУ	1.7	1.1	5.3
Флуорантен/пирен	1.0	1.2	0.7
Пирен/бенз(а)пирен	3.7	5.8	17.3
Бенз(а)пирен/бенз(ghi)перилена	0.6	0.5	0.8

почв значения этих показателей свидетельствуют о преимущественно пирогенном происхождении ПАУ [41, 67, 69].

Содержание потенциально биодоступной фракции ПАУ. Для всех образцов почв и АПВ содержание потенциально биодоступной фракции было определено для трех индивидуальных ПАУ: фенантрена, пирена и бенз(а)пирена, отличающихся количеством ароматических колец, молекулярной массой, степенью гидрофобности и токсичностью (табл. 2).

Определение содержания биодоступной фракции ПАУ (БДФ) проводили двумя способами: 1) непосредственно в экстракте, получаемом после обработки почвы *n*-бутанолом и 2) по разности между содержанием ПАУ в исходном образце и в образце после обработки *n*-бутанолом — в этом случае оба образца подвергались одинаковой исчерпывающей экстракции в жестких условиях с последующей стандартной процедурой очистки проб.

Сравнение полученных двумя методами данных по содержанию БДФ для трех ПАУ показало (рис. S1), что результаты анализов тесно коррелируют между собой и наклон графиков линейной регрессии близок к единице (0.89–0.91). Отклонение от единицы обусловлено, в первую очередь, незначительными (не более 10%) потерями при экстракции, концентрировании и очистке проб.

Таким образом, корректная, но более трудоемкая процедура определения БДФ ПАУ путем анализа твердого образца грунта до и после экстракции бутанолом может быть заменена непосредственным измерением концентрации полиаренов в *n*-бутаноле.

В АПВ относительное содержание потенциально биодоступной фракции, определенной непосредственным измерением в бутанольном экстракте, для фенантрена, пирена и бенз(а)пирена составляет 43, 39 и 37% соответственно.

Динамика содержания ПАУ в почвах. В табл. 3 приведены значения величин углерода микробной массы, измеренные после каждого отбора проб в ходе эксперимента. Статистический анализ данных показал, что на всех этапах инкубации величины микробной биомассы значимо не различаются для контрольных и загрязненных вариантов РТ. Снижение содержания углерода биомассы значимо прослеживается только для незагрязненного горизонта ТСН на 190 и 365 сут инкубации, тогда как в загрязненном варианте величина биомассы остается на постоянном уровне. При этом количество биомассы микроорганизмов в горизонте РТ было в 2 раза больше, чем в ТСН, что связано с высоким содержанием органического вещества в торфогрунте. В целом можно говорить о том, что окисление ПАУ, внесенных в почвы с АПВ, протекало в квазипостоянных условиях в течение всего

Таблица 2. Свойства ПАУ

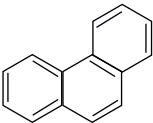
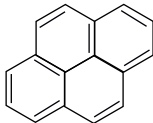
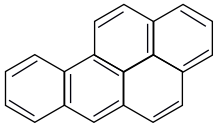
Параметр	Фенантрен	Пирен	Бенз(а)пирен
Структура			
Молекулярная масса, а.е.м.	178.2	202.3	252.3
$\lg K_{ow}$	4.57	5.18	6.04
Растворимость в воде, мг/л	1.1	0.13	0.003
Токсический эквивалент	0.001	0.001	1

Таблица 3. Изменение содержания углерода микробной биомассы (мг С/100 г почвы) в ходе модельного эксперимента (среднее \pm стандартное отклонение, $n = 3$)

Образец	Время, сут				
	1	51	102	190	365
ТСН	17.1 \pm 1.1	16.3 \pm 0.3	11.7 \pm 2.1	9.9 \pm 0.5	6.3 \pm 1.2
ТСН+АПВ	19.3 \pm 1.8	19.4 \pm 3.5	14.6 \pm 3.5	21.4 \pm 6.0	15.9 \pm 5.1
РТ	36.7 \pm 4.4	36.7 \pm 4.4	27.8 \pm 2.8	46.2 \pm 10.4	41.3 \pm 2.5
РТ+АПВ	48.6 \pm 4.8	48.7 \pm 6.4	48.2 \pm 1.1	43.7 \pm 6.0	42.7 \pm 18.2

эксперимента — снижения микробиологической активности и, следовательно, скорости биодegradации ПАУ не происходило.

Суммарное содержание фенантрена и пирена в почвах загрязненных вариантов опыта экспоненциально снижалось в ходе эксперимента. Максимальная скорость потерь этих ПАУ — уменьшение концентрации в 2–4 раза — наблюдалась в течении первых 50 сут (рис. 2), затем происходило резкое замедление деградации — концентрация ПАУ за следующие 10 мес. снижалась еще в 2 раза. Аналогичным образом уменьшение в начале эксперимента суммарного содержания ПАУ, хотя и в значительно меньшей степени, происходило и в

образцах незагрязненных горизонтов. В первую очередь это обусловлено прайминг-эффектом, который может возникать в начале инкубации как результат увлажнения почвы после механического воздействия, приводящего к разрушению части агрегатов и диспергации органо-минеральных твердых фаз [42]. Содержание потенциально биодоступной фракции фенантрена и пирена в почвах с внесенными АПВ также снижалось в ходе эксперимента экспоненциально, в то время как в незагрязненных вариантах наблюдалось постепенное уменьшение концентрации их БДФ в почвах.

Динамика потерь бенз(а)пирена в ходе эксперимента отличалась от полученной для более

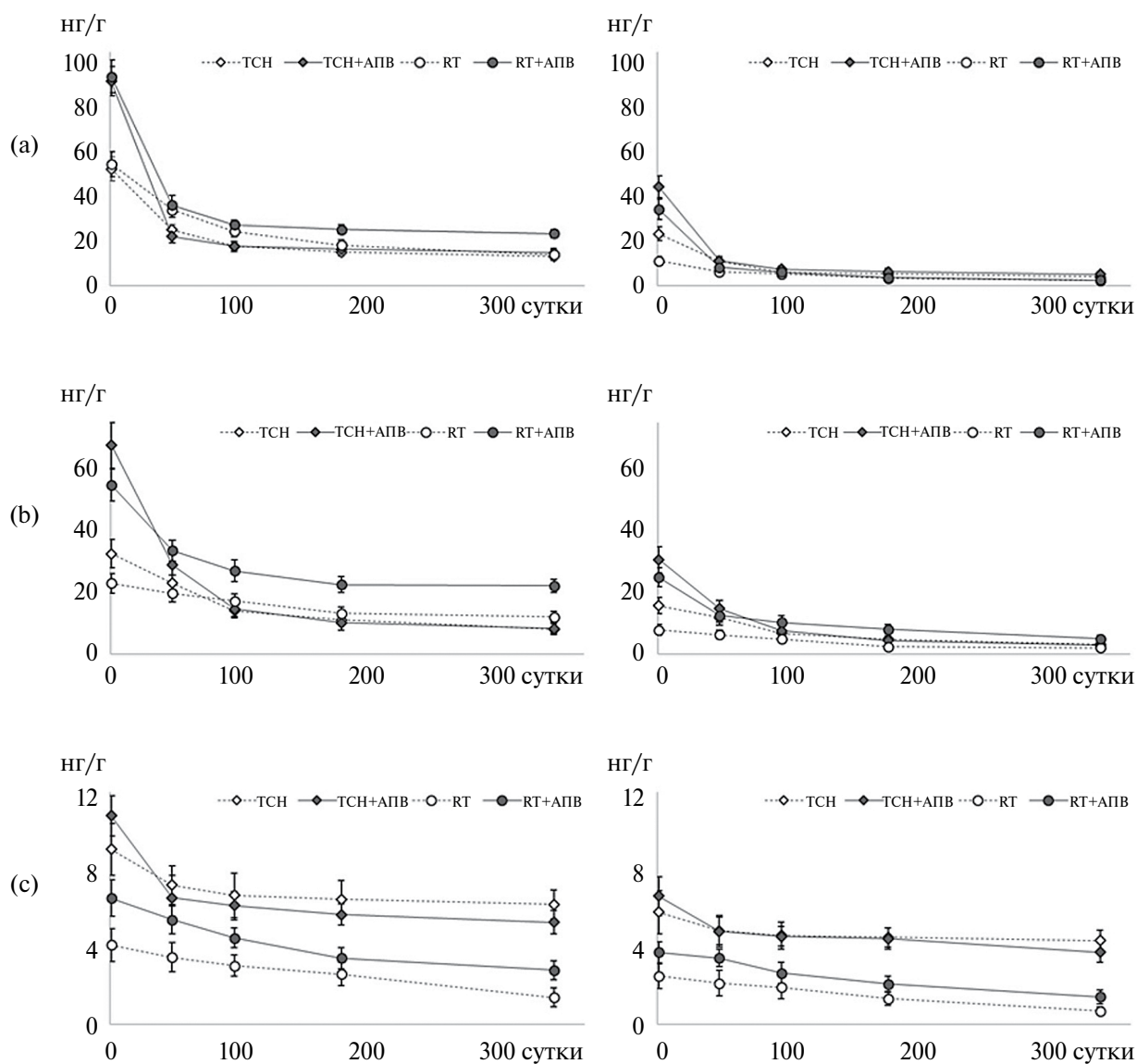


Рис. 2. Изменение суммарного содержания (графики слева) и содержания биодоступной фракции (графики справа) фенантрена (а), пирена (б), бенз(а)пирена (с) в почвах в ходе модельного эксперимента (среднее значение для трех повторностей; планки погрешностей — стандартное отклонение).

низкомолекулярных ПАУ. Резкого снижения общего содержания и содержания БДФ бенз(а)пирена на первом этапе инкубации не зафиксировано для ТСН. Для РТ содержание бенз(а)пирена линейно снижалось в течение всего года инкубации. Для обеих почв концентрация общего и потенциально биодоступного бенз(а)пирена уменьшилась всего в 2 раза.

После 1.5–3 мес. эксперимента содержание всех общих и доступных ПАУ в чистом и загрязненном варианте ТСН достоверно не различалось. Напротив, для РТ содержание ПАУ в загрязненных вариантах оставалось выше, чем в незагрязненных, на всех этапах эксперимента.

Скорость биодеградации ПАУ в почвах. На графиках (рис. 3) представлены зависимости скорости биодеградации ПАУ от содержания в почвах их биодоступной фракции. Было найдено, что скорости биодеградации всех изученных ПАУ положительно коррелируют с содержанием БДФ, которое определяли непосредственно в бутанольном экстракте. При этом линейная зависимость наблюдается для объединенных совокупностей данных по ТСН и ТСН+АПВ и по РТ и РТ+АПВ. Это может служить подтверждением того, что формы, в которых присутствуют ПАУ в исходных почвах и почвах, загрязненных АПВ, являются сходными.

Для ТСН, почвы с низким содержанием углерода (1.8%), наклон графиков близок для трех исследуемых ПАУ. Для обогащенной органическим углеродом РТ (19.7%) скорость деградации фенантрена была с сходной с этим параметром для ТСН, но для пирена и особенно бенз(а)пирена скорость деградации ПАУ резко уменьшалась.

Хорошая аппроксимация зависимости скорости деградации от содержания потенциально доступной фракции позволяет предположить, что эта зависимость может быть описана кинетическим уравнением реакции первого порядка. Интегрирование подобных уравнений должно давать уравнения экспоненциальной зависимости содержания ПАУ в почве от времени, что полностью совпадает с результатами, представленными на рис. 2. Одним из условий реализации данной ситуации является постоянство факторов, обеспечивающих трансформацию ПАУ, в том числе постоянство биохимической активности микроорганизмов в почве на всем протяжении эксперимента, что также подтверждается результатами определения содержания углерода биомассы в почвах (табл. 3).

Для почвы с высоким содержанием органического вещества была получена отрицательная корреляция ($R^2 = 0.96$) между гидрофобностью трех исследованных ПАУ ($\lg K_{ow}$) и наклоном графиков (k , сут⁻¹), представленных на рис. 3: $\lg K_{ow} = -0.0188k + 0.1197$.

Динамика биодоступности ПАУ в почвах. В табл. 4 представлены данные относительного содержания потенциально биодоступной фракции в инкубированных почвах для каждого времени отбора.

В первую очередь обращают на себя внимание полученные различия для двух почв в динамике изменения биодоступности фенантрена и пирена. В чистом и загрязненном варианте ТСН

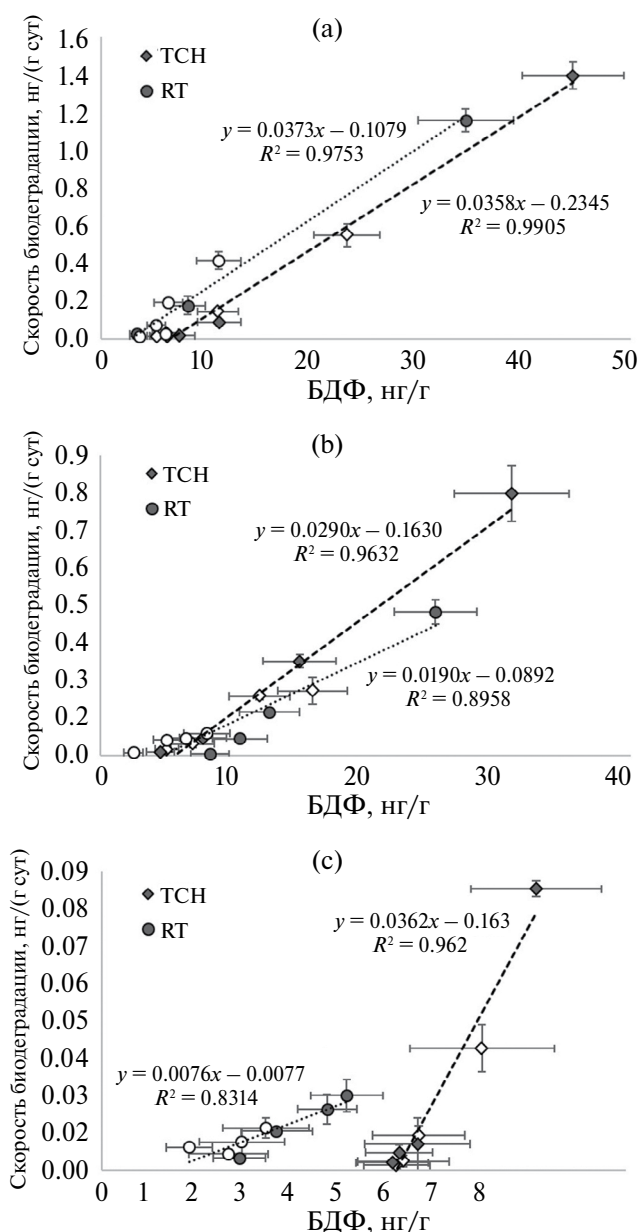


Рис. 3. Зависимость скорости биодеградации ПАУ ((a) — фенантрена, (b) — пирена, (c) — бенз(а)пирена) от содержания в почвах их биодоступной фракции; пустые маркеры — незагрязненные почвы, заполненные маркеры — почвы, загрязненные АПВ (среднее значение для трех повторностей; планки погрешностей — стандартное отклонение).

Таблица 4. Изменение относительного содержания биодоступной фракции ПАУ в почвах в ходе модельного эксперимента, % от общего содержания

Образец	ПАУ	Время инкубации, сут				
		1	51	102	190	365
ТСН	Фенантрен	44	44	34	35	31
	Пирен	48	52	48	45	41
	Бенз(а)пирен	64	68	69	69	68
ТСН+АПВ	Фенантрен	48	50	42	39	34
	Пирен	45	52	52	45	35
	Бенз(а)пирен	60	74	74	77	73
РТ	Фенантрен	20	18	21	19	16
	Пирен	35	32	29	19	17
	Бенз(а)пирен	60	60	67	50	50
РТ+АПВ	Фенантрен	37	22	22	15	11
	Пирен	45	38	38	36	22
	Бенз(а)пирен	57	63	61	62	50

относительная биодоступность этих низкомолекулярных ПАУ снижается совсем незначительно — на 10–15%, тогда как в горизонте РТ за время эксперимента происходит снижение биодоступности в 2–3 раза, более выраженное в загрязненном варианте. Для бенз(а)пирена доля доступной фракции остается практически постоянной в течение всего эксперимента в каждом варианте опыта, являясь наиболее высокой для трех исследованных ПАУ (50–77% общего содержания ПАУ).

На графиках (рис. 4) представлено изменение в ходе эксперимента общего содержания ПАУ и их труднодоступной фракции, отнесенные к начальной концентрации каждого ПАУ. Площадь, ограниченная двумя линиями, соответствует доле потенциально биодоступной фракции. Данные для построения графиков по изменению биодоступности АПВ в каждом случае получены вычитанием абсолютных значений концентраций ПАУ в контрольных почвах из аналогичных по времени значений в загрязненных.

По изменению фракционного состава фенантрена в двух почвах (рис. 4а) можно заключить, что полная деградация фенантрена, поступившего в почвы с АПВ, происходит в течение первых 1.5 мес., и в дальнейшем доля его биодоступной фракции остается практически постоянной, ее источником являются различные твердые фазы, в том числе изоструктурного углерода, присутствующие в исходной почве.

Полная деградация фракции потенциально доступного пирена (рис. 4б) из состава АПВ наблюдается в горизонте ТСН в течение 3 мес., а в горизонте РТ содержание этой фракции остается на достаточно высоком уровне в течение всего эксперимента, заметно снижаясь лишь к его концу. Для бенз(а)пирена (рис. 4с) эта закономерность еще более выражена: в варианте ТСН+АПВ происходит быстрая деградация полиарена, связанного с частицами пыли, в то время как в варианте РТ+АПВ содержание биодоступного бенз(а)пирена, внесенного с АПВ, сохраняется высоким в течение длительного времени.

ОБСУЖДЕНИЕ

В проведенном эксперименте моделировали залповое поступление загрязнения, накопленного в снежном покрове, на поверхность почвы после снеготаяния. Такому типу загрязнения полиаренами ежегодно подвергаются городские почвы, расположенные в транспортных зонах. Верхние горизонты почв инкубировали в аэробных условиях при постоянной влажности и температуре без освещения и периодического перемешивания, что исключало возможность фотодегradации ПАУ, механического разрушения частиц пыли, а также образования и разрушения почвенных агрегатов из-за изменения гидротермических параметров. В подобных условиях основным процессом, приводящим к снижению содержания ПАУ из АПВ в почве, является биотическое окисление.

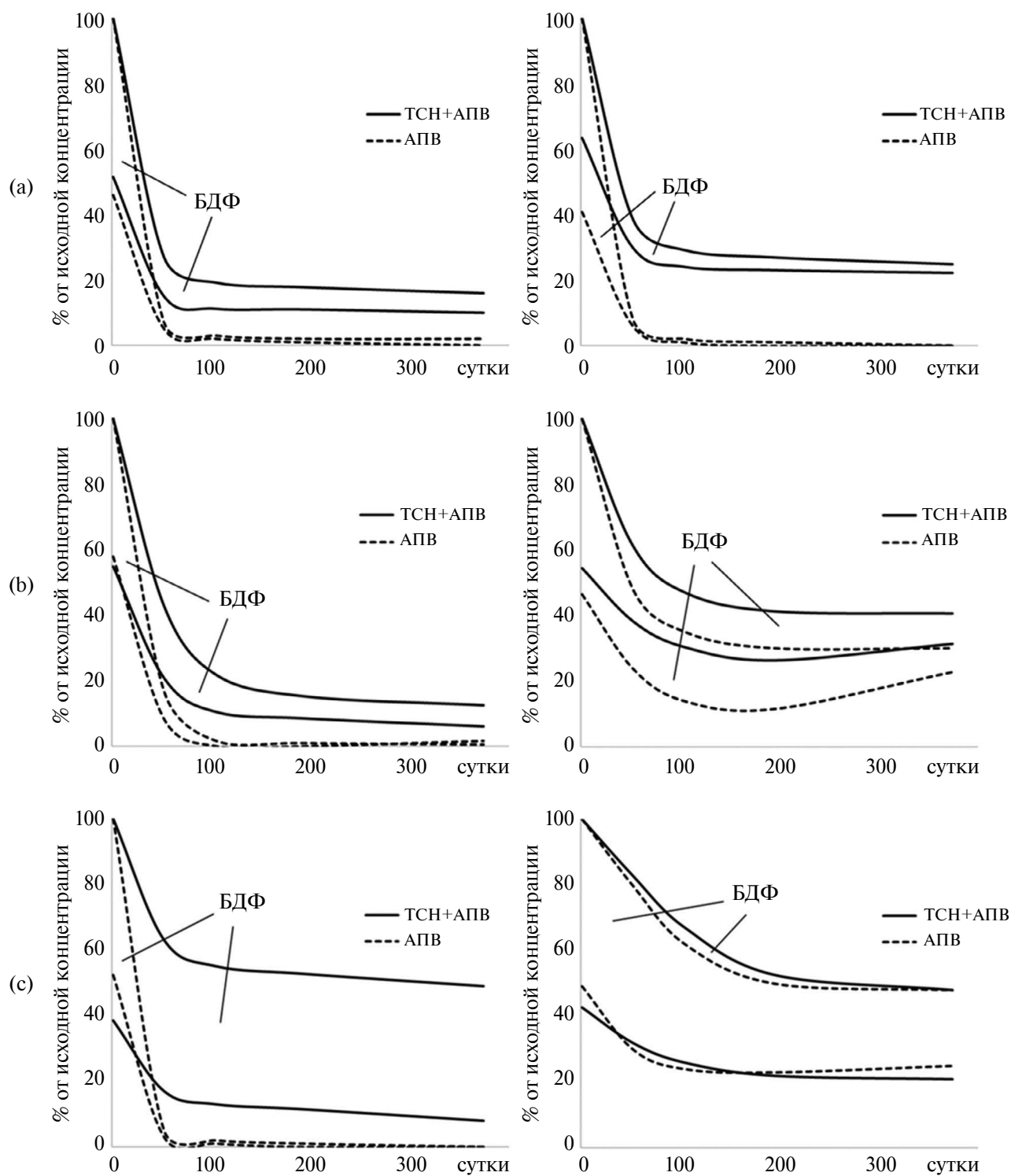


Рис. 4. Изменение потенциальной биодоступности ПАУ ((а) – фенантрена, (b) – пирена, (с) – бенз(а)пирена) в ходе модельного эксперимента (верхняя линия – общее содержание ПАУ, % от исходного; нижняя линия – содержание труднодоступной фракции ПАУ, % от исходного).

Для вариантов почв с внесенными АПВ наличие двух контрастных по скорости этапов биodeградации полиаренов можно объяснить особенностями строения загрязняющей формы, с которой вносили ПАУ. Органическое вещество АПВ представляет собой продукты транспортных выхлопов, состоящие из двух фаз, имеющих различное агрегатное состояние. При сжигании в двигателе автомобиля углеводородного сырья на поверхности образующихся частиц сажи формируется жидкостная пленка непрореагировавших углеводородов, в состав которой входят в том числе и ПАУ [72]. На это факт указывает петрогенное происхождение низкомолекулярных ПАУ в АПВ, отмеченное ранее. Кроме этого, ПАУ также могут быть ассоциированы с самими частицами сажи, являющимися твердой фазой оструктуренного углерода [20, 63].

В составе АПВ наиболее высокомолекулярный бенз(а)пирен связан преимущественно с внешними и внутренними поверхностями частиц сажи, частично на сажевых частицах сорбирован пирен. Фенантрен практически отсутствует в частицах сажи, находясь в основном в составе жидкой углеводородной пленки на их поверхности.

Можно предположить, что на первом этапе инкубации (1,5–3 мес.) одновременно с деградацией ПАУ, присутствовавших в почве, имеет место биотическое окисление ПАУ, локализованных на поверхности частиц АПВ в пленках нефтепродуктов, углеводородные компоненты которых могут являться в этот период дополнительным источником питания для микроорганизмов. Это выражается в несколько повышенном содержании микробной биомассы в загрязненных почвах по сравнению с чистыми в начальный период эксперимента (табл. 3). На втором этапе инкубации (3–12 мес.) медленное снижение общей концентрации ПАУ и их биодоступной фракции происходит в основном за счет деградации полиаренов, исходно присутствовавших в почве и поступивших в нее с частицами сажи из АПВ, которые находятся в состоянии равновесия в почвенной матрице.

В почвах с разным содержанием органического вещества сходство динамики потерь и скорости биodeградации фенантрена из АПВ также связано с его локализацией в пленках нефтепродуктов на поверхности частиц сажи (рис. 2а, 3а). В свежезагрязненных почвах это приводит к быстрой и полной биodeградации в течение первого месяца потенциально биодоступной фракции фенантрена из состава жидкой углеводородной фазы АПВ (рис. 4а); в дальнейшем абсолютное содержание БДФ фенантрена становится близким в загрязненных и контрольных вариантах.

Органическое вещество почвы оказывает влияние на скорость биodeградации ПАУ, ассоциированных с пирогенными сажевыми частицами,

поэтому в РТ скорость деградации таких ПАУ ниже, несмотря на более высокое содержание микробной биомассы (рис. 3б, 3с). При этом на скорость биodeградации бенз(а)пирена органическое вещество влияет в большей степени, чем на пирен, который находится в составе пирогенных форм только частично.

С другой стороны, органическое вещество, которым обогащен РТ, является фактором снижения относительной биодоступности (“старения”) фенантрена и пирена в фазе жидкой углеводородной пленки из АПВ, ускоряя ее поверхностное окисление. В то же время относительное содержание доступной фракции бенз(а)пирена не меняется при инкубации (табл. 4). Данный факт можно объяснить только присутствием бенз(а)пирена в почве в составе фазы оструктуренного углерода, содержащейся и в АПВ, и в чистой почве, на старение которой органическое вещество влияет в меньшей степени, чем на фазу жидкой пленки нефтепродуктов.

Таким образом, потенциальная биодоступность ПАУ является показателем, не связанным напрямую с уровнем микробной активности почвы — этим она отличается от биодоступности актуальной. Органическое вещество, присутствующее в почве в достаточном количестве, может сохранять содержание потенциально биодоступного гидрофобного поллютанта на высоком относительном уровне, ограничивая при этом скорость его биodeградации.

Поведение ПАУ в проведенном эксперименте отличается от модели поведения гидрофобных органических соединений в почвах, представленной на рис. 1. По нашему мнению, условность предложенной модели заключается в допущении, что в нулевой момент (в момент попадания в почву, грунт, донные отложения и т.д.) весь загрязнитель находится в максимально доступной молекулярной форме, поэтому его количество, переходящее в соответствующий экстрагент, например *n*-бутанол, должно быть равно общему содержанию поллютанта в образце. Вероятно, такая ситуация возможна при попадании в почву гидрофобных ксенобиотиков, например, полихлорированных бифенилов, либо при внесении ПАУ в почву в виде растворов в модельных экспериментах [82].

В большинстве реальных случаев загрязнения это не так: во-первых, полиарены могут уже присутствовать в почве (глобальное рассеяние характерно для ПАУ); во-вторых, они могут поступать в почву в составе различных твердых и жидких фаз, например, частиц сажи или пленок нефтепродуктов, и их потенциальная биодоступность может быть значительно ниже 100%; т.е. в реальных почвах, донных осадках, грунтах всегда будет присутствовать труднодоступная фракция ПАУ (рис. 4).

Следовательно, молекулярная масса и гидрофобность молекулы не являются параметрами, однозначно определяющими поведение ПАУ в почве; при оценке биодоступности поллютантов необходимо учитывать фазовый состав и свойства содержащей ПАУ загрязняющей формы.

На рис. 5 представлена концептуальная схема поведения ПАУ, попадающих в почвы с контрастным содержанием органического вещества в составе твердых аэральных выпадений (рис. 5а), в условиях отсутствия гидротермических и механических воздействий на почвенную матрицу. На начальном

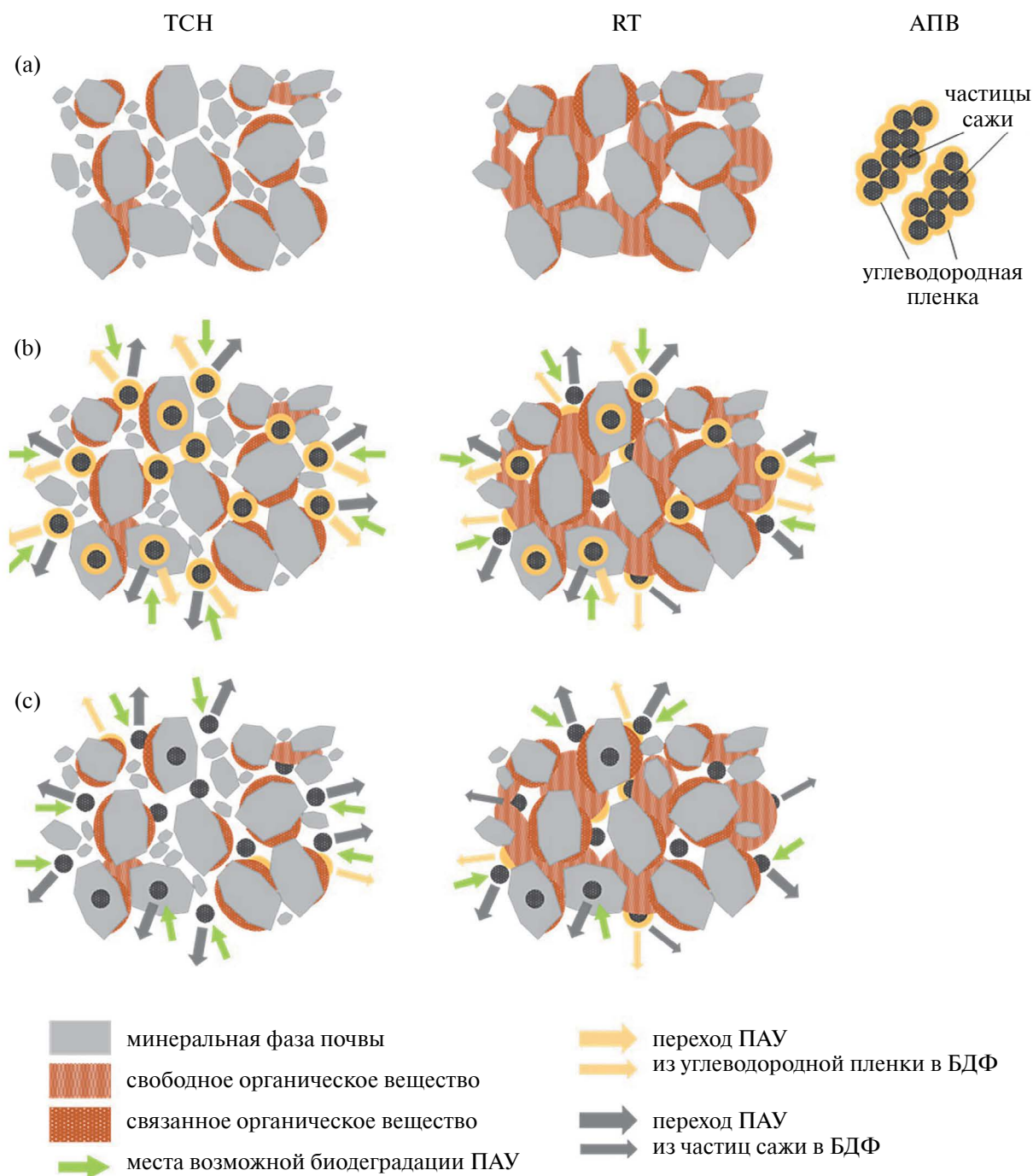


Рис. 5. Концептуальная схема изменения биодоступности ПАУ из аэральными пылевыми выпадениями (АПВ) в горизонтах почв с разным содержанием органического вещества (толщина стрелок указывает на интенсивность перехода ПАУ в биодоступную фракцию). (а) — незагрязненные почвы и АПВ; (б) — первый этап трансформации АПВ в почвах (0–3 мес.); (с) — второй этап трансформации АПВ в почвах (3–12 мес.).

этапе основное количество гидрофобных частиц сажи, покрытых углеводородной пленкой, располагается на поверхности минеральных и органических фаз и практически полностью доступно для контакта с клетками микроорганизмов или экзoferментами, за исключением случаев пространственных ограничений, возникающих при попадании частиц во внутриагрегатное пространство в результате перемешивания (рис. 5b). Содержание биодоступной фракции во многом определяется свойствами фаз-носителей ПАУ, входящих в состав АПВ.

В течение первых 1.5–3 мес. в почве с низким содержанием органического вещества происходит практически полная деградация углеводородных пленок с растворенными в них ПАУ (рис. 5с). На этом этапе резко снижается содержание фенантрена, основное количество которого связано с этими пленками. В дальнейшем деградация ПАУ происходит в результате разрушения молекул, входящих в состав частиц сажи; наиболее характерен этот процесс для более тяжелых полиаренов: пирена и бенз(а)пирена, мольная доля которых в таких частицах относительно высока [20, 63].

В почве, обогащенной органическим веществом, происходит частичное перераспределение ПАУ между фазой нефтепродуктов на поверхности частиц сажи и фазами органического вещества, присутствующими в почве (рис. 5b). Гидрофобные частицы сажи также погружаются в органические фазы почвы (рис. 5с). За счет этих процессов, с одной стороны, обеспечивается изоляция молекул ПАУ от контакта с микроорганизмами и экзoferментами, что приводит к снижению скорости их биодегradации, а с другой – сохраняется значительное количество потенциально биодоступных ПАУ. Для ПАУ в составе жидких пленок нефтепродуктов фаза связанного органического вещества может играть роль резервуара, в котором молекулы поллютанта изолируются на длительное время, в то время как фаза свободного органического вещества выступает средой, в которой может происходить локальное перемещение гидрофобных молекул в почве [83].

В условиях проведенного эксперимента изменения потенциальной доступности ПАУ в составе сажевых частиц не происходит, так как отсутствует процесс механического воздействия на частицы. В реальных почвенных условиях основным фактором изменения доступности ПАУ в составе пирогенных форм становятся процессы турбации почвенного горизонта и изменение его гидрофизических параметров, приводящие к разрушению частиц сажи или к их изоляции внутри почвенных агрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В модельном эксперименте исследована биодегradация и динамика содержания различных по доступности фракций фенантрена, пирена и бенз(а)пирена в верхних горизонтах городских почв, загрязненных аэральными пылевыми выпадениями. Суммарное содержание фенантрена и пирена экспоненциально снижалось в течение 365 сут эксперимента как в контрольных образцах, так и в смесях с аэральными пылевыми выпадениями; снижение содержания бенз(а)пирена было равномерным в течение инкубации. Скорость биодегradации ПАУ была пропорциональна абсолютному содержанию их биодоступной фракции в почвах, и для почвы с высоким содержанием органического вещества наблюдалась хорошая отрицательная корреляция скорости биодегradации с гидрофобностью исследованных ПАУ. Относительное содержание биодоступной фракции для фенантрена и пирена снижалось в ходе эксперимента, но оставалось практически постоянным для бенз(а)пирена.

На основании предложенной схемы трансформации аэральных пылевых выпадений в почвах сделано заключение о необходимости при оценке биодоступности ПАУ учитывать не только молекулярные параметры полиаренов, но и фазовый состав содержащей ПАУ загрязняющей формы.

Результаты исследования показали, что процедура определения потенциально биодоступной доли полиаренов путем непосредственного измерения их концентрации в *n*-бутаноле параллельно с измерением общего содержания ПАУ в почве может применяться как относительно недорогой и несложный метод экологической оценки состояния ПАУ в городских почвах при прогнозировании скорости накопления в них гидрофобных поллютантов, возможности их самоочищения, при проведении мероприятий по рекультивации и смене верхнего слоя искусственных почвоподобных конструкций.

Потенциальная токсичность и скорость биодегradации гидрофобных органических загрязнителей (в том числе ПАУ) определяется не общим содержанием поллютанта в почве, а содержанием его биодоступной фракции. Органическое вещество почв, в силу высокого сродства к нему гидрофобных соединений, сильно влияет на поведение ПАУ в почве. Высокое содержание органического углерода (10–20%) может способствовать консервации некоторых ПАУ в почве и, в зависимости от загрязняющей формы, поддерживать их потенциальную биодоступность на высоком уровне, но при этом ПАУ не будут оказывать токсического влияния на микробное сообщество почвы и высшие растения. В почве с низким содержанием органического углерода (<2%) доля потенциально биодоступных ПАУ, поступивших с аэральными пылевыми

выпадениями, может оставаться высокой из-за отсутствия перехода ПАУ из углеводородной пленки на поверхности сажистых частиц в фазы органического углерода почвы, при этом идет быстрая деградация ПАУ. В этом случае увеличивается вероятность проявления негативного воздействия токсикантов на почвенную биоту и высшие растения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 19-77-30004-П “Технология оценки экологического состояния Московского мегаполиса на основе анализа химического состава микрочастиц в системе “атмосфера—снег—дорожная пыль—почвы—поверхностные воды” (Мегаполис)”.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу
<https://doi.org/10.31857/S0032180X25020078>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М. А. Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1195–1209.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X15100020>
2. Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация. Смоленск: Ойкумена, 2003. 268 с.
3. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
4. Прокофьева Т.В., Мартыненко И.А., Иванников Ф.А. Систематика почв и почвообразующих пород Москвы и возможность их включения в общую классификацию // Почвоведение. 2011. № 5. С. 611–623.
5. Прокофьева Т.И., Герасимова М.И., Безуглова О.С., Бахматова К.А., Гольева А.А., Горбов С.Н., Жаринова Е.А., Матинян Н.Н., Наквасина Е.Н., Сивцева Н.Е. Введение почв и почвоподобных образований городских территорий в классификацию почв России // Почвоведение. 2014. № 10. С. 1155–1164.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X14100104>
6. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). TP-95-20, U.S. Department of Health and Human Service, ATSDR, Atlanta, GA.
7. Alexander M. Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34(20). P. 4259–4265.
8. Ananyeva N.D., Susyan E.A., Gavrilenko E.G. Determination of the soil microbial biomass carbon using the method of substrate induced respiration // Eurasian Soil Science. 2011. V. 44. P. 1215–1221.
<https://doi.org/10.1134/S1064229311030021>
9. Anderson J.P.E., Domsch K.H. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils // Soil Biol. Biochem. 1978. V. 10. P. 215–221.
10. Bandowe B., Wilcke W. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Oxygen-Containing Derivatives and Metabolites in Soils // J. Environ. Quality. 2010. V. 39(4). P. 1349–1358.
11. Bogan B.W., Sullivan W.R. Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil // Chemosphere. 2003. V. 52. P. 1717–1726.
12. Bumpus J.A. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Phanerochaete rhyssosporium* // Appl. Environ. Microbiol. 1989. V. 61. P. 2631–2635.
13. Cerniglia C.E. Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation // J. Industrial Microbiol. Biotechnol. 1997. V. 19. P. 324–333.
14. Cheng H., Sun Q., Bian Y., Han J., Jiang X., Xue J., Song Y. Predicting the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in rhizosphere soil using a new novel in situ solid-phase microextraction technique // Sci. Total Environ. 2024. V. 930. P. 172802.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172802>
15. Chung N., Alexander M. Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils. // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 855–860.
16. Chung N., Alexander M. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil // Chemosphere. 2002. V. 48. P. 109–115.
17. Cui X., Mayer P., Gan J. Methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants: principles, operations, and limitations // Environ. Poll. 2013. V. 172. P. 223–234.
18. Cuypers C.T., Grotenhuis P.T., Rulkens W. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques // Chemosphere. 2002. V. 46. P. 1235–1245.
19. Dat N.-D., Chang M.B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies // Sci. Total Environ. 2017. V. 609. P. 682–693.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.204>

20. *Dobbins R.A., Fletcher R.A., Chang H.-C.* The Evolution of Soot Precursor Particles in a Diffusion Flame // Combustion and flame. 1998. V. 115. P. 285–298.
21. *Dean J.R.* Bioavailability, Bioaccessibility and Mobility of Environmental Contaminants. Chichester, 2007.
22. *Doick K.J., Dew N.M., Semple K.T.* Linking Catabolism to Cyclodextrin Extractability: Determination of the Microbial Availability of PAHs in Soil // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 8858–8864.
23. *Dua M., Singh A., Sethunathan N., Johri A.K.* Biotechnology and bioremediation: successes and limitations // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002. V. 59. P. 143–152.
24. *Duan L., Naidu R.* Effect of ionic strength and index cation on the sorption of phenanthrene. // Water, Air, Soil Poll. 2013. V. 224. P. 1700–1717.
25. *Ehlers G.A.C., Loibner A.P.* Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: a review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction // Environ. Poll. 2006. V. 141. P. 494–512.
26. *Ehlers L.J., Luthy R.G.* Contaminant bioavailability in soil and sediment // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37(15). P. 295–302.
27. *Eweis J.B., Ergas S.J., Chang D.P.Y., Schroeder E.D.* Bioremediation Principles. Boston 1998.
28. *Fang X., Wu L., Zhang O., Zhang J., Wang A., Zhang Y., Zhao J., Mao H.* Characteristics, emissions and source identifications of particle polycyclic aromatic hydrocarbons from traffic emissions using tunnel measurement // Transportation Research Part D: Transport and Environment. 2019. V. 67. P. 674–684. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2018.02.021>
29. *Gao Y., Hu X., Zhou Z., Zhang W., Wang Y., Sun B.* Phytoavailability and mechanism of bound PAH residues in filed contaminated soils // Environ. Poll. 2017. V. 222. P. 465–476. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.076>
30. *Guo W., Ren H., Jin Y., Chai Z., Liu B.* The bioremediation of the typical persistent organic pollutants (POPs) by microalgae-bacteria consortia: A systematic review // Chemosphere. 2024. V. 355. P. 141852. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141852>
31. *Haritash A.K., Kaushik C.P.* Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // J. Hazardous Mater. 2009. V. 169. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>
32. *Hatzinger P.B., Alexander M.* Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 29. P. 537–545.
33. *Hundal L.S., Thompson M.L., Laird D.A., Carmo A.M.* Sorption of phenanthrene by reference smectites // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 3456–3461.
34. *Hwang S., Cutright T.J.* Effect of Expandable Clays and Cometabolism on PAH Biodegradability // Environ. Sci. Poll. Res. 2003. V. 10(5). P. 277–280. <https://doi.org/10.1065/espr2003.08.167>
35. *Jahin H.S., Barsoum B.N., Tawfic T.A., Headley J.V.* Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Egyptian aquatic environment // J. Environ. Sci. Health. 2009. V. 44. P. 1237–1243.
36. *Juhasz A.L.* Bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons // Microbiology Australia. 2014. V. 10 P. 199–200.
37. *Käcker T., Haupt E.T.K., Garms C., Francke W., Steinhart H.* Structural characterisation of humic acid-bound PAH residues in soil by ¹³C-CP-MAS-NMR-spectroscopy: evidence of covalent bonds // Chemosphere. 2002. V. 48. P. 117–131.
38. *Kelsey J.W., Kottler B.D., Alexander M.* Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 214–217.
39. *Kosheleva N.E., Vlasov D.V., Timofeev I.V., Samsonov T.E., Kasimov N.S.* Benzo[a]pyrene in Moscow road dust: pollution levels and health risks // Environ. Geochem. Health. 2023. V. 45. P. 1669–1694. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01287-9>
40. *Krauss M., Wilcke W., Zech W.* Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) to earthworms in urban soils. // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 4335–4340.
41. *Kuppasamy S., Thavamani P., Venkateswarlu K., Lee Y.B., Naidu R., Megharaj M.* Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions // Chemosphere. 2017. V. 168. P. 944–968. <https://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>
42. *Kuzyakov Y., Friedel J.K., K. Stahr K.* Review of mechanisms and quantification of priming effects // Soil Biol. Biochem. 2000. V. 32. P. 1485–1498.
43. *Lei L., Bagchi R., Khodadoust A.P., Suidan M.T., Tabak H.H.* Bioavailability prediction of polycyclic aromatic hydrocarbons in field-contaminated sediment by mild extractions // J. Environ. Engineering-ASCE. 2006. V. 132. P. 384–391.
44. *Liste H.-H., Alexander M.* Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil // Chemosphere. 2002. V. 46. P. 1011–1017.
45. *Liu S., Tao S., Liu W., Dou H., Liu Y., Zhao J., Little M.G., Tian Z., Wang J., Wang L., Gao Y.* Seasonal and spatial occurrence and distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural and urban areas of the North Chinese Plain // Environ. Poll. 2008. V. 156. P. 651–656.
46. *MacLeod C.J.A., Semple K.T.* Influence of contact time on extractability and degradation of pyrene in soils // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 4952–4957.
47. *Nam K., Alexander M.* Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: tests

- with model solids // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 71–74.
48. *Nam K., Kim J.Y.* Role of loosely bound humic substances and humin in bioavailability of phenanthrene aged in soil // *Environ. Poll.* 2002. V. 118. P. 427–433.
 49. *Ni J., Luo Y., Wei R., Li X.* Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons among different organic carbon fractions of polluted agricultural soils // *Geoderma*. 2008. V. 146. P. 277–282.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.06.001>
 50. *Nikiforova E.M., Kosheleva N.E.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Soils (Moscow, Eastern District) // *Eurasian Soil Science*. 2011. V. 44. P. 1018–1030.
<https://doi.org/10.1134/S1064229311090092>
 51. *Ortega-Calvo J.J., Harmsen J., Parsons J.R., Semple K.T., Aitken M.D., Ajao C., Eadsforth C., Galay-Burgos M., Naidu R., Oliver R., Peijnenburg W.J.G.M., Römbke J., Streck G., Versonnen B.* From Bioavailability Science to Regulation of Organic Chemicals // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. P. 10255–10264.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02412>
 52. *Patel A. B., Shaikh S., Jain K. R., Desai C., Madamwar D.* Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, toxicity, and remediation approaches // *Frontiers in Microbiology*. 2020, V. 11. P. 562813.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.562813>
 53. *Peng C., Ouyang Z., Wang M., Chen W., Li X., Crittenden J.C.* Assessing the combined risks of PAHs and metals in urban soils by urbanization indicators // *Environ. Poll.* 2013. V. 178. P. 426–432.
 54. *Pu X., Lee L.S., Galinsky R.E., Carlson G.P.* Evaluation of rat model versus a physiologically based extraction test for assessing phenanthrene bioavailability from soils // *Toxicol. Sci.* 2004. V. 79. P. 10–17.
 55. *Qin S., Li X., Han E., Fan Y., Liu S., Ding Y., Qi S.* Strategies and mechanisms for improving the detection accuracy of nonextractable residues of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 943. P. 173908.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173908>
 56. *Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R.* Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation // *Atmospheric Environment*. 2008. V. 42. P. 2895–2921.
 57. *Reichenberg F., Mayer P.* Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. // *Environ. Toxicol. Chem.* 2006. V. 25. P. 1239–45.
 58. *Richnow H.H., Seifert R., Hefter J., Link A., Francke W., Schaefer G., Michaelis W.* Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter: Mode of binding // *Org. Geochem.* 1997. V. 26. P. 745–758.
 59. *Riding M.J., Doick K.J., Martin F.L., Jones K.C., Semple K.T.* Chemical measures of bioavailability/bioaccessibility of PAHs in soil: Fundamentals to application // *J. Hazardous Mater.* 2013. V. 261. P. 687–700.
[dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.033](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.033)
 60. *Semenova A.V., Popovicheva O.B., Zavgorodnyaya Yu.A., Chichaeva M.A., Kovach R.G., Kosheleva N.E., Minkina T.M., Kasimov N.S.* Aerosol Pollution of the Moscow Megacity by Polyaromatic Hydrocarbons: Seasonal Variability and Toxicological Risks // *Her. Rus. Acad. Sci.* 2023. V. 93. P. 316–329.
<https://doi.org/10.1134/S1019331623040056>
 61. *Semerjian L., Okaiyeto K., Ojemaye M.O., Ekundayo T.C., Igwaran A., Okoh A.I.* Global Systematic Mapping of Road Dust Research from 1906 to 2020: Research Gaps and Future Direction // *Sustainability*. 2021. V. 13. P. 11516.
<https://doi.org/10.3390/su132011516>
 62. *Semple K.T., Morriss A. W. J., Patton G.I.* Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis // *Eur. J. Soil Sci.* 2003. V. 54. P. 809–818.
 63. *Shao C., Wang Q., Zhang W., Bennett A., Li Y., Guo J., Im H.G., Roberts W.L., Violi A., Sarathy S.M.* Elucidating the polycyclic aromatic hydrocarbons involved in soot inception // *Commun. Chem.* 2023. V. 6. P. 223.
<https://doi.org/10.1038/s42004-023-01017-x>
 64. *Sijm D, Kraaij R, Belfroid A.* Bioavailability in soil or sediment: exposure of different organisms and approaches to study it // *Environ. Poll.* 2000. V. 108. P. 113–119.
 65. *Singh A., Ward O.P.* Biodegradation and Bioremediation: Ser. Soil Biolog. V. 2. N.Y.: Springer-Verlag, 2004.
 66. *Slezakova K, Castro D, Delerue-Matos C, da Conceição Alvim-Ferraz M, Morais S, do Carmo Pereira M.* Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: levels and associated health risks // *Atmospheric Res.* 2013. V. 127. P. 141–147.
 67. *Stogiannidis E., Laane R.* Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 2015. V. 234. P. 49–133.
 68. *Tao S., Xu F.L., Liu W.X., Cui Y.H., Coveney R.M.* A chemical extraction method for mimicking bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to wheat grown in soils containing various amounts of organic matter // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 2219–2224.
 69. *Tobiszewski M., Namiesnik J.* PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. // *Environ. Poll.* 2012. V. 162. P. 110–119.
 70. *Towell M. G., Vazquez-Cuevas G.M., Bellarby J., Patton G.I., Coulon F., Pollard S.J.T., Semple K.T.* Temporal changes in the extractability, bioaccessibility and biodegradation of target hydrocarbons in soils from former refinery facilities // *Int. Biodeterioration Biodegradation*. 2021. V. 160. 105227.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2021.105227>

71. *Trapido M.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles // *Environ. Poll.n.* 1999. V. 105. P. 67–74.
72. *Twigg M.V., Phillips P.R.* Cleaning the Air We Breathe – Controlling Diesel Particulate Emissions from Passenger Cars // *Platinum Metals Review.* 2009. V. 53(1). P. 27–34.
<https://doi.org/10.1595/147106709X390977>
73. *Umeh A.C., Duana L., Naidu R., Semple K.T.* Extremely small amounts of B[a]P residues remobilised in long-term contaminated soils: A strong case for greater focus on readily available and not total-extractable fractions in risk assessment // *J. Hazardous Mater.* 2019. V. 368. P. 72–80.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.030>
74. *Vlasov D., Ramirez O., Luhar A.* Road dust in urban and industrial environments: Sources, pollutants, impacts, and management // *Atmosphere.* 2022. V. 13. P. 607.
<https://doi.org/10.3390/atmos13040607>
75. *Wei Z., Niu S., Wei Y., Liu Y., Xu Y., Yang Y., Zhang P., Zhou Q., Wang J.J.* The role of extracellular polymeric substances (EPS) in chemical-degradation of persistent organic pollutants in soil: A review // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 912. P. 168877.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168877>
76. *Wilcke W.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – a review // *J. Plant Nutrition Soil Sci.* 2000. V. 163. P. 229–248.
77. *Wilcke W.* Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil // *Geoderma.* 2007. V. 141. P. 157–166.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.007>
78. *Wild S.R., Jones K.C.* Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget // *Environ. Poll.* 1995. V. 88(1). P. 91–108.
79. *Wu S.C., Gschwend P.M.* Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. // *Environ. Sci. Technol.* 1986. V. 20. P. 717–725.
80. *Xing A., Pignatello J.J.* Dual-mode sorption of low polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 792–799.
81. *Yemele O.M., Zhao Z., Nkoh J.N., Ymele E., Usman M.* A systematic review of polycyclic aromatic hydrocarbon pollution: A combined bibliometric and mechanistic analysis of research trend toward an environmentally friendly solution // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 926. P. 171577.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171577>
82. *Yu L., Duan L., Naidu R., Semple K.T.* Abiotic factors controlling bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: Putting together a bigger picture // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 613–614. P. 1140–1153.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.025>
83. *Yu L., Duan L., Naidu R., Meng F., Semple K.T.* Effects of source materials on desorption kinetics of carcinogenic PAHs from contaminated soils // *Chemosphere.* 2023. V. 335. P. 139095.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139095>
84. *Yuan S.Y., Chang J.S., Yen J.H., Chang B.V.* Biodegradation of phenanthrene in river sediment // *Chemosphere.* 2001. V. 43. P. 273–278.
85. *Zavgorodnyaya Y.A., Chikidova A.L., Biryukov M.V., Demin V.V.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate depositions and urban soils of Moscow, Russia // *J. Soils Sediments.* 2019. V. 19. P. 3155–3165.
<https://doi.org/10.1007/s11368-018-2067-3>

Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils Contaminated with Airborn Dust Depositions

Yu. A. Zavgorodnyaya^{a, *}, and V. V. Demin^a

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: zyu99@mail.ru*

A model experiment on PAH biodegradation in the upper horizons of urban soils with different contents of organic matter was carried out. Airborn dust depositions containing polycyclic aromatic hydrocarbons were added to the soil samples, then the soils were incubated at constant humidity and temperature. Total and potentially bioavailable fractions of phenanthrene, pyrene and benz(a)pyrene were determined in the soils after 1, 51, 102, 190 and 365 days of incubation. The total PAH content determined by exhaustive extraction and the amount of their potentially bioavailable fraction extracted with *n*-butanol decreased exponentially during 365 days of the experiment both in control samples and in mixtures with atmospheric dust. The biodegradation rate of PAHs was proportional to the absolute content of their bioavailable fraction in soils, and for soil with high organic matter content correlated inversely with the hydrophobicity of the three PAHs examined. The relative content of the

bioavailable fraction for phenanthrene and pyrene decreased during the experiment, but remained almost constant for benz(a)pyrene. Based on the obtained results, a scheme for transformation of PAHs from airborne dust depositions in soils is proposed, in which, when assessing the bioavailability of PAHs, not only the molecular parameters of polyarenes are taken into account, but also the phase composition of the polluting source material containing ПАХ. It has been shown that the procedure for determining the potentially bioavailable fraction of polyarenes in soil by directly measuring their concentration in *n*-butanol together with measuring the total PAH content can be used as a method for environmental assessment of the state of ПАХ in urban soils when predicting the rate of accumulation and transformation of hydrophobic pollutants.

Keywords: urban soils, dust depositions, phenanthrene, pyrene, benz(a)pyrene, bioavailability