УДК 631.422

doi: 10.31251/pos.v2i1.32



ОСОБЕННОСТИ АККУМУЛЯЦИИ И ТРАНСФОРМАЦИИ БЕНЗ(A)ПИРЕНА В ПОЧВЕ ПРИ ИСКУССТВЕННОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО

© 2019 Я.А. Попилешко 🕒 , С.Н. Сушкова 🕩 , Т.М. Минкина 🕩 , Е.М. Антоненко 🕩 , Т.С. Дудникова

Адрес: Южный федеральный университет, Академия биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского, пр. Стачки 194/1, г. Ростов-на-Дону, 344090, Россия. E-mail: jana.bysin@yandex.ru

Цель исследования. Изучение особенностей аккумуляции и трансформации бенз(а)пирена (БаП) в почве в условиях модельного эксперимента при искусственном загрязнении.

Место и время проведения. Работа была выполнена в Академии биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского на кафедре почвоведения (г. Ростов-на-Дону), а также в Ботаническом саду Южного Федерального университета (г.Ростов-на-Дону).

Методология. Экстракция БаП из почв проведена методом омыления. Качественное и количественное определение БаП и других полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) выполнено методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием.

Основные результаты. Аккумуляция БаП в черноземе обыкновенном зависела от вносимых концентраций поллютанта. Изучение особенностей деструкции ПАУ в почвах модельного эксперимента через год после внесения поллютанта показало, что концентрация БаП в почве снизилась на 11-40%, а через два года — на 15-44% от первоначального исходного содержания БаП в почве. Процент снижения концентрации БаП в черноземной почве возрастает с увеличением дозы внесенного ксенобиотика, и снижается на второй год проведения эксперимента. Увеличение дозы внесения поллютанта в почву модельного эксперимента способствовало закономерному возрастанию других высокомолекулярных полиаренов, что свидетельствовало о достаточно быстрой трансформации БаП в черноземе обыкновенном. По содержанию в почве модельного эксперимента в первый год исследований ПАУ образовывали следующий убывающий ряд: пирен > хризен > флуорантен > фенантрен, при этом их содержание превышало 20% от общего суммарного содержании приоритетных ПАУ: пирен > хризен > фенантрен, содержание которых превышало 20% от общего суммарного содержании приоритетных ПАУ: пирен > хризен > фенантрен > флуорантен, содержание которых превышало 20% от общего суммарного содержания ПАУ в почве.

Заключение. В первоначально загрязненной почве модельного эксперимента с увеличением дозы внесения поллютанта закономерно возрастало содержание всех ПАУ, и в большей степени высокомолекулярных полиаренов, что указывает на достаточно высокую степень аккумуляции ксенобиотика черноземом обыкновенным. Особенности аккумуляции и трансформации ПАУ в почвах в условиях искусственного загрязнения показало деградацию крупноядерных ПАУ, начиная от пяти кольчатых полиаренов, и их структурную реорганизацию в менее ядерные полиарены, т.е. ПАУ с двумя-четырьмя кольцами. Выраженное снижение концентрации БаП в почве при проведении модельного эксперимента указывает на способность почв черноземного ряда к самоочищению.

Ключевые слова: аккумуляция; полициклические ароматические углеводороды; искусственное загрязнение; почва; трансформация; модельный эксперимент

Цитирование: Попилешко Я.А., Сушкова С.Н., Минкина Т.М., Антоненко Е.М., Дудникова Т.С. Особенности аккумуляции и трансформации бенз(а)пирена в почве при искусственном загрязнении чернозема обыкновенного // Почвы и окружающая среда. 2019. Том 2. № 1. e32. doi: 10.31251/pos.v2i1.32

ВВЕДЕНИЕ

Исследования загрязнения окружающей среды проводят ученые многих стран в течение длительного времени (Опекунов и др., 2015; Максимова и др., 2014). Работы, посвященные исследованиям загрязнения приоритетными органическими загрязнителями – полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), позволили изучить особенности механизмов аккумуляции данных поллютантов (Callen et al., 2013; Pereira et al., 2013; Singh et al., 2013; Sushkova et al., 2018; Witter et al., 2014). Накопление ПАУ в почвах вызвано повышением уровня загрязнения, а также химической устойчивостью токсикантов (Геннадиев, Цибарт, 2013; Касимов и др., 2016). Наиболее крупными источниками загрязнения окружающей среды ПАУ являются

предприятия электроэнергетики, использующие в качестве сырья низкокачественное угольное топливо (Witter et al., 2014; Yam, Leung, 2013; Сушкова и др., 2017). В настоящее время насчитывают более 200 представителей ПАУ, которые являются сильными канцерогенными соединениями (Стадник, 2013). Бенз(а)пирен (БаП) (Белинская и др., 2015) является одним из главных реперных соединений, характеризующих загрязнение почв ПАУ и подлежит обязательному контролю во всех природных средах (Предельно допустимые концентрации ..., 2006; Zelinkova, Wenzl, 2015). Наличие БаП в почвах, растениях, воде связано с повышенным уровнем техногенного воздействия (Жидкин и др., 2017; Абакумов и др., 2014; Винокуров и др., 2012). В связи с этим данное соединение выбрано в качестве модельного при загрязнении почвы в вегетационном эксперименте. В ходе трансформации БаП происходит образование ряда менее ядерных ПАУ, метаболизм которых необходимо контролировать для лучшего понимания процессов перераспределения ПАУ в почве, а также для оценки потенциального токсического ущерба при загрязнении БаП (Chen et al., 2018). В работе проводили изучение следующих ПАУ, образующихся в процессе деградации БаП: двухкольчатых (нафталин, бифинил), трехкольчатых (антрацен, аценафтен, аценафтилен, флуорен, фенантрен) и четырехкольчатых (бенз(а)антрацен, пирен, флуорантен, хризен) (Безносиков и др., 2008; Яковлева и др., 2008).

Цель работы — изучить особенности аккумуляции и трансформации БаП в почве при искусственном загрязнении чернозема обыкновенного.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для модельного эксперимента использовали БаП, как наиболее токсичный представитель ПАУ, который обладает мутагенной и канцерогенной активностью, а также потенциально опасен для здоровья человека (Zelinkova, Wenzl, 2015; Янышева и др., 2008), относится к веществам первого класса опасности и является главным маркером загрязнения почв ПАУ (Castano-Vinyals et al., 2004). Почву модельного эксперимента искусственно загрязняли БаП. Использовали полиэтиленовые сосуды объемом 4 л, на дно которых укладывали 3 см слой промытого стекла для обеспечения дренажа. В подготовленные сосуды опытов в соответствии со схемой вносили 2 кг почвы, просеянной через сито с диаметром ячеек 2 мм. Схема опыта включала следующие варианты: контроль (исходная почва без загрязнителя), фон (почва, в которую вносили чистый ацетонитрил), а аткже варианты с внесением 20, 200, 400 и 800 нг/г БаП (что соответствовало 1, 10, 20 и 40 ПДК БаП в почве). Раствор БаП в ацетонитриле вносили на поверхность почвы. Для лучшего взаимодействия с внесённым БаП почву постоянно увлажняли до состояния наименьшей полевой влагоёмкости.

Почву в сосудах инкубировали в условиях, близких к естественным, под навесом на экспериментальной площадке Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону), в течение 2-х лет, поливая ее дистиллированной водой по мере необходимости для поддержания оптимальной влажности, не давая ей пересыхать. Через 1 месяц после начала инкубации в первый год исследований сосуды засевали тест-культурой. В качестве тест-культуры (Киреева и др., 2009) использовали ячмень яровой сорта «Одесский-100». Высев растений производили в первой половине апреля на глубину 5 см в количестве 30 зерен на сосуд. В течение 2-х лет исследований сосуды засевали тест-культурой в начале апреля так, чтобы отбор образцов был возможен до наступления отрицательных температур во избежание дополнительной деструкции БаП. Полив осуществляли дистиллированной водой по рассчитанной норме полива на заданный объем почвы. Соблюдали равные условия освещенности всех вариантов модельного эксперимента. В 1-й и 2-й годы проведения модельного эксперимента перед посевом ячменя почву в сосудах перемешивали и отбирали средний образец для определения содержания ПАУ. Почвенные образцы подготавливали к химическому анализу в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02-2017 (2018). Извлечение ПАУ проводили методом омыления (РД 52.10. 556-95, 2002).

В колбу для роторного испарителя объемом 100 мл помещали 1 грамм исследуемого образца, добавляли 30 мл щелочно-спиртового раствора и кипятили с обратным холодильником в течение трех часов. Полученный перколят сливали в конические колбы емкостью 100 мл, добавляли 5 мл дистиллированной воды и 15 мл гексана. Далее экстракцию проводили на шейкере в течение 10 минут при частоте движения 135 перемешиваний в минуту. Извлечение проводили три раза с очередной порцией гексана. Разделение слоев проводили в делительной воронке объемом 100 мл. Полученные гексановые экстракты объединяли в делительной воронке и промывали дистиллированной водой до рН 7. Далее экстракты пропускали через воронку,

заполненную прокаленным сульфатом натрия, в чистую сухую роторную колбу, упаривали на ротационном испарителе с водоструйным насосом при температуре водяной бани 40°С и скоростью вращения 120 оборотов в минуту до сухого остатка. В полученный сухой остаток добавляли 1 мл ацетонитрила, выдерживали 30 минут и проводили анализ методом ВЭЖХ с обращенно-фазной колонкой.

Содержание индивидуальных ПАУ в почве рассчитывали по формуле:

$$a = k S_I \times C_{cr} \times 1000/(S_{cr} \times m) \times V$$

где a - coдержание ПАУ, нг/г;

 S_{cr} и S_{I} – площади пиков стандартного раствора и образца индивидуальных ПАУ;

 C_{cr} – концентрация стандартного раствора индивидуальных ПАУ, нг/мл;

k – коэффициент извлечения индивидуальных ПАУ из образца;

т – масса образца, г;

V – объем ацетонитрильного экстракта.

Идентификацию БаП проводили методом ВЭЖХ по относительным временам удерживания стандартного образца при детектировании на флуориметрическом детекторе (UV-1000 и FL-3000). Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходах методом ВЭЖХ с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02 в качестве флуориметрического детектора» - ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.39-03 (2007).

Хроматограмма экстракта почвы, приведенная на рис. 1, свидетельствует о четком отделении БаП от сопутствующих компонентов пробы. Для разработанной методики определения БаП в почве оценена случайная составляющая погрешности измерения, которая для диапазона концентраций 2-200 мкг/кг составила 3,5-14,0%.

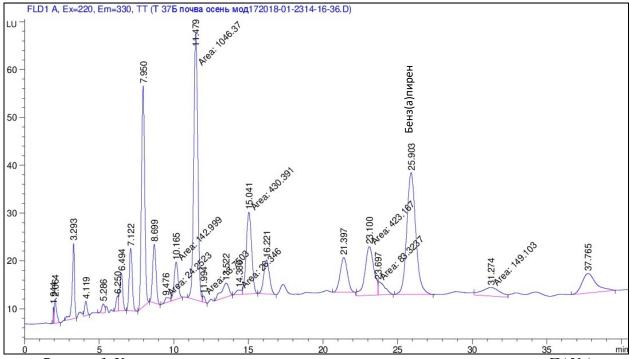
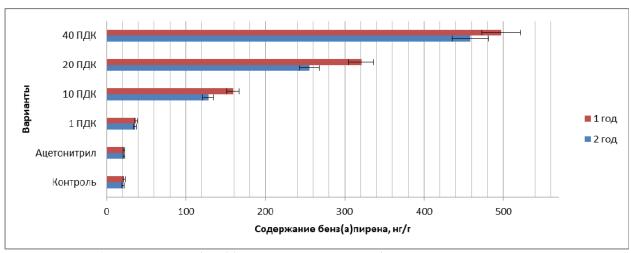


Рисунок 1. Хроматограмма почвенного экстракта по стандартам приоритетных ПАУ (время выхода Ба $\Pi - 25,903$ мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В первый год исследований обнаружено следующее содержание БаП в черноземе обыкновенном модельного эксперимента: контроль -21.8 ± 1.2 нг/г; фон -21.7 ± 1.0 нг/г; 1 ПДК -37.1 ± 2.1 нг/г; 10 ПДК -159.1 ± 7.6 нг/г; 20 ПДК -320.9 ± 12.4 нг/г; 40 ПДК -497.3 ± 13.9 нг/г (рис. 2). Аккумуляция БаП в черноземе обыкновенном протекала соразмерно вносимым концентрациям БаП и закономерно увеличивалась в соответствии с увеличением концентраций внесенного токсиканта. Во второй год исследований обнаружено следующее содержание БаП в черноземе обыкновенном модельного эксперимента: контроль -20.5 ± 2.1 нг/г; фон -21.6 ± 0.8 нг/г; 1 ПДК -35.7 ± 2.6 нг/г; 10 ПДК -127.7 ± 8.4 нг/г; 20 ПДК -255.6 ± 13.9 нг/г; 40 ПДК -458.2 ± 18.5 нг/г (рис. 2).



 $Pucyнok\ 2$. Содержание бенз(а)пирена в черноземе обыкновенном модельного эксперимента за 2 года проведения модельного эксперимента, нг/г

Полученные данные свидетельствуют о постепенном снижении содержания БаП во всех загрязненных вариантах модельного эксперимента на второй год проведения исследований (рис. 2). Корреляционная зависимость между содержанием БаП в почве и внесенными концентрациями токсиканта составила R=0,99 в первый и второй годы исследования.

Установлено, что относительное снижение содержания БаП в черноземной почве, искусственно загрязненной различными концентрациями БаП, возрастает с увеличением количества внесенного ксенобиотика за 2 года проведения модельного эксперимента по сравнению с первоначальным исходным содержанием БаП в почве (Габов и др., 2010; Lu et el., 2012). Так, в черноземе обыкновенном, специально загрязненном БаП в концентрациях 20, 100, 400 и 800 мкг/кг, в первый год разложилось 11,2, 28,3, 23,9, 39,5%, соответственно, а во второй год около 14,5, 42,4, 39,4 и 44,2% загрязнителя, соответственно, от первоначального исходного содержания БаП в почве. В чистой контрольной почве (фоновой и обработанной ацетонитрилом) содержание БаП составило 20,5-21,7 нг/г, что сравнимо с уровнем 1 ПДК (Табл.2), и было взято за фоновое значение БаП в черноземе обыкновенном.

Таблица 1. Деструкция БаП в черноземе обыкновенном в начале 1 и 2-го года модельного эксперимента, % от первоначального исходного содержания БаП в почве

Варианты	1 год	2 год
Контроль	0,0	6,0
Ацетонитрил	0,5	0,9
1 ПДК	11,2	14,5
10 ПДК	28,3	42,4
20 ПДК	23,9	39,4
40 ПДК	39,5	44,2

Содержание индивидуальных ПАУ во всех вариантах опыта составило: двухядерных – $8,0\pm2,5$ - $16,0\pm3,6$ нг/г для нафталина, $1,0\pm0,1-6,0\pm1,2$ нг/г для бифенила; трехядерных – $0,1\pm0,01$ – $1,1\pm0,1$ нг/г для аценафтена, $6,0\pm1,5-37,0\pm3,5$ нг/г для аценафтилена, $3,2\pm0,9-6,5\pm1,1$ нг/г для антрацена, $6,0\pm1,8-8,5\pm2,1$ нг/г для флуорена, $39,0\pm3,1-46,4\pm4,2$ нг/г для фенантрена; четырехядерных – $32,5\pm3,1-87,4\pm5,7$ нг/г для флуорантена, $76,7\pm1,2-132,4\pm1,2$ нг/г для хризена, $90,0\pm6,0-146,1\pm7,2$ нг/г для пирена, $7,0\pm2,3-10,1\pm3,3$ нг/г для бенз(а)антрацена (рис. 3). По содержанию в почвах модельного эксперимента в первый год исследований ПАУ образовывали следующий убывающий ряд: пирен > хризен > флуорантен > фенантрен; их содержание превышало 20% от общего суммарного содержания ПАУ в почве.

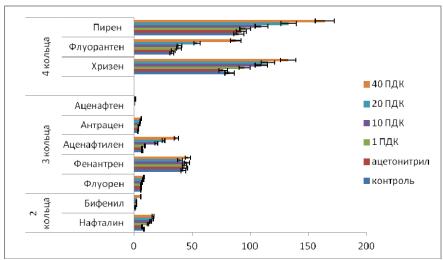


Рисунок 3. ПАУ в почве модельного эксперимента, загрязненных Ба Π , в первый год исследований, нг/г.

Показано, что с увеличением дозы внесения поллютанта в почву модельного эксперимента закономерно возрастает содержание всех ПАУ, в большей степени БаП, а также других высокомолекулярных полиаренов, что говорит о достаточно быстрой трансформации БаП в черноземе обыкновенном за первый год исследований.

Исследования трансформации БаП во 2-ой год исследований, включая детальный анализ образцов непосредственно после окончания инкубации, показал, что концентрации двухядерных ПАУ составили $7,0\pm1,5-18,1\pm2,8$ нг/г для нафталина, $1,2\pm0,01-5,7\pm0,9$ нг/г для бифенила; трехядерных – $0.05\pm0.001-1.3\pm0.02$ нг/г для аценафтена, $6.9\pm1.5-35.9\pm3.9$ нг/г для аценафтилена, $3,1\pm0,5-6,9\pm1,1$ нг/г для антрацена, $6,2\pm1,8-8,2\pm1,9$ нг/г для флуорена, $42,5\pm4,2-52,1\pm5,1$ нг/г для фенантрена; четырехядерных - 32,9±3,6-92,1±6,1 нг/г для флуорантена, 74,6±6,2-185,1±7,8 нг/г для хризена, $82.1\pm5.0-179.5\pm7.9$ нг/г для пирена, $7.8\pm1.3-12.4\pm3.6$ нг/г для бенз(а)антрацена (рис.4). Установлено аналогичное с первым годом увеличение содержания ряда индивидуальных ПАУ в почвах, загрязненных БаП, по сравнению с контрольной незагрязненной почвой. Достоверных отличий между содержанием приоритетных ПАУ (пирен, хризен, фенантрен, флуорантен, аценафтилен, нафталин, флуорен, бифинил, антрацен) в первый и второй год проведения эксперимента не обнаружено. Во второй год исследований в почвах модельного эксперимента ПАУ образовывали следующий убывающий ряд: пирен > хризен > фенантрен > флуорантен; их содержание превышало 20% от общего суммарного содержания ПАУ в почве. Полученные данные согласуются с данными, полученными при проведении исследований ранее (Alomirah et al., 2010; Яковлева, 2008).

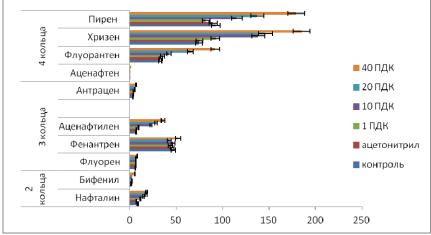


Рисунок 4. Содержание ПАУ в почве модельного эксперимента, загрязненных Ба Π , во второй год исследований, нг/г

На второй год в структуре высокомолекулярных полиаренов неизменно преобладали следующие индивидуальные ПАУ: БаП > хризен > пирен > флуорантен, содержание которых превышало 15-20% от общего суммарного содержания ПАУ в почве.

ОБСУЖДЕНИЕ

Аккумуляция БаП в черноземе обыкновенном искусственно загрязненной почвы в модельном эксперименте закономерно возрастала пропорционально внесенным концентрациям поллютанта. В течение двух лет проведения модельного эксперимента в загрязненных почвенных образцах разложилось от 15 до 44 % от внесенных концентраций БаП в почву. При этом степень деструкции БаП в первый год исследований варьировала от 11 до 40 %, а во второй год – от 15 до 44 %. Суммарное содержание БаП в почве за 2 года эксперимента уменьшилось: при дозе внесения 1 ПДК – на 15%, при дозе 10 ПДК – на 42%, при дозе 20 ПДК – на 40% и при дозе 40 ПДК – на 44%.

Деструкция БаП в черноземе обыкновенном происходит многостадийно, под влиянием многих факторов (Минкина и др., 2011). В результате деструкции ПАУ появляется большое количество окисленных форм, обладающих прямым канцерогенным воздействием, а также прямые ингибиторы роста растений (Chen et al., 2018). Исследованиями показано, что БаП в микродозах на уровне фона является биостимулятором роста для растений, а в больших дозах угнетает их рост (Zelinkova, Wenzl, 2015). Также БаП может проникать в растения механическим путем, т.е. через поры, а в почве образовывать сложные, прочно связанные, комплексные соединения, внедряясь в химические структуры. Данные процессы обуславливают особенности деструкции БаП в почвах модельного эксперимента, в котором ежегодно на протяжении 2-х лет выращивали ячмень яровой.

Процесс незначительного повышения концентраций ПАУ в почве при внесении БаП связан с их трансформацией и перераспределением полиаренов в менее низкомолекулярные формы, т.е. трансформацией высокомолекулярных соединений от пятикольчатых до двух-, трех- и четырехкольчатых ПАУ. Например, в некоторых работах отмечено, что в почве с рН 4,5 в первые 10 суток может разрушиться всего 1–5 % от внесенного БаП, тогда как в почве с рН 7,2 происходит разрушение до 20–80 % от внесенного БаП (Крылов и др., 2010). Также доказано, что воздействие света приводит к деструкции ПАУ (Чуков и др., 2006). Таким образом, на второй год проведения модельного эксперимента установлено незначительное повышение содержания некоторых трех- и четырехкольчатых ПАУ в образцах, загрязненных БаП, что свидетельствует о трансформации БаП в более низкомолекулярные соединения ПАУ.

Процесс трансформации ПАУ обусловлен микробиологической деградацией данных соединений в почве (Брянская и др., 2015). При попадании в живые организмы ПАУ проходят многоэтапную метаболическую активацию с помощью специфических ферментов. Ферментная система в первую очередь отвечает за метаболизм ПАУ, которые преобразуются при попадании в живой организм при помощи НАДФ и молекулярного кислорода из неполярных ПАУ в полярные производные (гидрокси- и арен- оксиды). Установлено, что в почвах модельного эксперимента процент деструкции БаП возрастал пропорционально увеличению исходной концентрации БаП в почве от 1 до 40 ПДК. Внесение одного растворителя (контроль с ацетонитрилом) лишь незначительно повлияло на исходное содержание поллютанта в почве и степень деструкции ПАУ. При трансформации БаП из его метаболитов обнаружены такие неокисленные формы ПАУ, как пирен, флуорантен, хризен, и промежуточные четырехкольчатые метаболиты. Также наблюдалось увеличение содержания трехядерных ПАУ, таких как фенантрен, аценафтилен, антрацен, и двухядерного ПАУ (нафталина).

Содержание индивидуальных ПАУ при модельном загрязнении почв БаП от 1 ПДК до 40 ПДК увеличилось по сравнению с контрольным образцом за первый год исследования в следующем порядке: бифенил (37–79%), нафталин (30–47%), аценафтилен (22–80%), флуорантен (15-62%), хризен (13-37%), антрацен (9-50%), пирен (5-45%), фенантрен (2-8%), флуорен (1-28%). Во второй год установлено следующее увеличение содержания индивидуальных ПАУ при загрязнении от 1 ПДК до 40 ПДК по сравнению с контролем: бифенил (44–79%), аценафтилен (26–80%), нафталин (25–52%), хризен (19-59%), антрацен (17–54%), флуорантен (6–23%), флуорен (6-31%), пирен (19-48%), фенантрен (1-9%). Из полученных данных следует, что на второй год происходит незначительное увеличение содержания ПАУ по сравнению с контролем, что свидетельствует о трансформации тяжелых ПАУ, например, четырехкольчатых в двух- и

трехкольчатые. Это связанно со многими внешними и внутренними факторами, в частности, с воздействием ферментативных систем микроорганизмов, корневых экссудатов растений, метаболизмом ячменя и т.д.

ЗАКЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что содержание БаП в искусственно загрязненном черноземе обыкновенном закономерно возрастает с увеличением дозы внесенного поллютанта. Особенности аккумуляции и трансформации ПАУ в почвах в условиях искусственного загрязнения почв, и изучение структуры образующихся канцерогенных метаболитов, показало трансформацию крупноядерных ПАУ, начиная от пятикольчатых полиаренов, и их структурную реорганизацию в менее ядерные полиареныб т.е. ПАУ с двумя-четырьмя кольцами. По содержанию в почвах модельного эксперимента ПАУ образовывали следующий убывающий ряд: пирен > хризен > фенантрен > флуорантен > аценафтилен > нафталин > флуорен > антрацен. Степень деструкции БаП за два года проведения исследований увеличивалась, составив от 9 до 44 % по окончании исследования. Выраженное снижение концентрации БаП в почве при проведении модельного эксперимента указывает на способность почв черноземного ряда к самоочищению.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 6.6222.2017/8.9). Исследования выполнены на оборудовании ЦКП Южного федерального университета «Высокие технологии», «Биотехнология, биомедицина и экологический мониторинг».

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Абакумов Е.В., Лодыгин Е.Д., Габов Д.А., Крыленков В.А. Содержание полициклических ароматических углеводородов в почвах Антарктиды на примере российских полярных станций // Гигиена и санитария. 2014. №. 1. С. 30-34.
- 2. *Безносиков В.А., Кондратенок Б.М., Габов Д.Н.* и др. Полициклические ароматические углеводороды в системе почва-растение // *Вестник института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН.* 2008. № 9. С. 2-8.
- 3. Белинская Е.А., Зыкова Г.В., Семенов С.Ю., Финаков Г.Г. Полициклические ароматические углеводороды в почвах г. Москвы // Почвоведение. 2015. N2. 6. С. 668-674.
- 4. *Брянская А.В., Уварова Ю.Е., Слынько Н.М.* и др. Теоретические и практические аспекты проблемы биологического окисления углеводородов микроорганизмами // *Вавиловский журнал генетики и селекции.* 2015. Т. 18. №. 4/2. С. 999-1002.
- 5. *Винокуров И.Ю., Карлович И.А., Окорков В.В.* и др. Антропогенное воздействие на сельскохозяйственные ландшафты во Владимирском ополье и оценка загрязнений локального водосборного бассейна рек Каменка-Мжара // *Владимирский земледелец. 2012. №. 3. С. 21-25.*
- 6. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенок Б.М., Яковлева Е.В. Полициклические ароматические углеводороды в почвах техногенных ландшафтов // Геохимия. 2010. № 6. С. 606-617.
- 7. Геннадиев А.Н., Цибарт А.С. Факторы и особенности накопления пирогенных полициклических ароматических углеводородов в почвах заповедных и антропогенно измененных территорий // Почвоведение. 2013. № 1. С. 32-40.
- 8. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 15 с.
- 9. ГОСТ 17.4.4.02-2017. Охрана природы (ССОП). Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М. Стандартинформ. 2018. 10 с.
- 10. Жидкин А.П., Геннадиев А.Н., Кошовский Т.С. Поступление и поведение полициклических ароматических углеводородов в пахотных, залежных и лесных почвах таежной зоны (Тверская область) // Почвоведение. 2017. № 3. С. 311-320. doi: 10.7868/S0032180X17030133
- 11. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. *Геохимия ландшафтов Восточной Москвы*. Москва, АПР Москва, 2016, 276 с.
- 12. *Киреева Н.А., Новоселова Е.И., Ерохина Н.И., Григориади А.С.* Накопление бенз (а) пирена в системе «Почва растение» при загрязнении нефтью и внесении активного ила // *Вестник Оренбургского государственного университета.* 2009. № 6. С. 579-581.
- 13. *Крылов В.А., Мосягин П.В., Крылов А.В.* и др. Влияние света люминесцентных ламп на стабильность образцов, содержащих полициклические ароматические углеводороды // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 4. С. 79-85.*

- 14. *Максимова О.А., Горяинов С.В., Самохина К.Е.* Определение содержания бенз (а) пирена в почвах ЮАО г. Москвы // Вестник РУЛН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2014. № 1. С. 56-63.
- 15. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Манджиева С.С. и др. Влияние гранулометрического состава на поглощение меди, свинца и цинка черноземными почвами Ростовской области // Почвоведение. 2011. №. 11. С. 1304-1311.
- 16. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Санни С. и др. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга // Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 7. Науки о Земле. 2015. № 4. С. 98-109.
- 17. ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.39-03 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, твердых отходов, донных отложений методом высокоэффективной, жидкостной хроматографии с использованием жидкостного хроматографа "Люмахром" / Министерство природных ресурсов РФ. М., 2007.
- 18. РД 52.10. 556-95. Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси. Росгидромет, Государственный океанографический институт, 1996, 57 с.
- 19. *Стадник М.Е.* Негативное воздействие компонентов транспортной системы на состояние окружающей среды // *Научный диалог.* 2013. №.12 (24). С. 38-47.
- 20. *Сушкова С.Н., Минкина Т.М., Манджиева С.С.* и др. Мониторинг содержания бенз (а) пирена в почвах под влиянием многолетнего техногенного загрязнения // *Почвоведение. 2017. №. 1. С. 105-116.* doi: 10.7868/S0032180X17010142
- 21. *Чуков С.Н.*, *Лодыгин Е.Д.*, *Габов Д.Н.*, *Безносиков В.А*. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Санкт-Петербурга // *Вестник СПбГУ*. 2006. *Серия 3*. № 1. С. 119-129.
- 22. Яковлева Е.В., Безносиков В.А., Кондратенок Б.М., Габов Д.Н., Василевич М.И. Биоаккумуляция полициклических ароматических углеводородов в системе почва-растение //Агрохимия. 2008. № 9. С. 66-74. 23. Янышева Н.Я., Черниченко И.А., Баленко Н.В. и др. Онкогигиенические аспекты регламентирования бенз(а)пирена в продуктах питания // Гигиена и санитария. 2001. № 2. С. 67-70.
- 24. Alomirah H., Al-Zenki S., Husain A. et al. Benzo[a]pyrene and total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) levels in vegetable oils and fats do not reflect the occurrence of the eight genotoxic PAHs // Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess. 2010. Vol. 27. No 6. p. 869-878. doi: 10.1080/19440040903493793
- 25. Callén M.S., López J.M., Iturmendi A., Mastral A.M. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area // Environmental Pollution. 2013. Vol. 183. P.166-174. doi: 10.1016/j.envpol.2012.11.009
- 26. Castano-Vinyals G., D'Errico A., Kogevinas M. Biomarkers of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental air pollution // Occupational and Environmental Medicine. 2004. Vol.61. No4. e12. doi: 10.1136/oem.2003.008375
- 27. Chen Y., Zhang, F., Zhang, J. et al. Accumulation characteristics and potential risk of PAHs in vegetable system grow in home garden under straw burning condition in Jilin, Northeast China // Ecotoxicology and environmental safety. 2018. Vol. 162. P. 647-654. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.06.082
- 28. Lu Z., Zeng F., Xue N., Li F. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in organo-mineral particles of alluvial sandy soil profiles at a petroleum-contaminated site // Science of the Total Environment. 2012. Vol. 433. P. 50-57. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.036
- 29. Pereira T.S., Beltrami L.S., Rocha J.A. et al. Toxicogenetic monitoring in urban cities exposed to different airborne contaminants // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2013. Vol.90. p.174-182. doi: 10.1016/j.ecoenv.2012.12.029
- 30. Singh D.P., Gadi R., Mandal T.K. et al. Emissions estimates of PAH from biomass fuels used in rural sector of Indo-Gangetic Plains of India // Atmospheric Environment. 2013. Vol.68. p.120-126. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.042
- 31. Sushkova S., Deryabkina I., Antonenko E. et al/Benzo[a]pyrene degradation and bioaccumulation in soil-plant system under artificial contamination // Science of the Total Environment. 2018. Vol.633. P. 1386-1391. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.287
- 32. Witter A.E., Nguyen M.H., Baidar S., Sak P.B. Coal-tar-based sealcoated pavement: a major PAH source to urban stream sediments // Environmental pollution. 2014. Vol. 185. P. 59–68. doi: 10.1016/j.envpol.2013.10.015
- 33. Yam R.C.M., Leung W.H. Emissions trading in Hong Kong and the Pearl River Delta region—A modeling approach to trade decisions in Hong Kong's electricity industry // Environmental Science & Policy. 2013. Vol.31. P.1-12. doi: 10.1016/j.envsci.2013.03.010
- 34. Zelinkova Z., Wenzl T. EU marker polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements: analytical approach and occurrence // Food Additives & Contaminants: Part A. 2015. Vol.32. №.11. P. 1914-1926. doi: 10.1080/19440049.2015.1087059

Поступила в редакцию 19.10.2018 принята 01.04.2019 опубликована 06.04.2019

Сведения об авторах:

Попилешко Яна Александровна — аспирант кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов Академии биологии и биотехнологии им. Ивановского Д.И. при Южном Федеральном университете (г.Ростов-на-Дону, Россия); jana.bysin@yandex.ru

Сушкова Светлана Николаевна –к.б.н., с.н.с. кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов Академии биологии и биотехнологии им. Ивановского Д.И при Южном Федеральном университете (г.Ростов-на-Дону, Россия); snsushkova@sfedu.ru

Минкина Татьяна Михайловна – профессор, д.б.н, заведующий кафедрой почвоведения и оценки земельных ресурсов Академии биологии и биотехнологии им. Ивановского Д.И при Южном Федеральном университете (г.Ростов-на-Дону, Россия); minkina@sfedu.ru

Антоненко Елена Михайловна –к.т.н., с.н.с. кафедры почвоведения и земельных ресурсов Академии биологии и биотехнологии им. Ивановского Д.И при Южном Федеральном университете (г.Ростов-на-Дону, Россия); emantonenko@sfedu.ru

Дудникова Тамара Сергеевна – бакалавр 4-го курса, кафедры почвоведения и земельных ресурсов Академии биологии и биотехнологии им. Ивановского Д.И при Южном Федеральном университете (г.Ростов-на-Дону, Россия)

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи



■ Статья доступна по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 License

BENZO[A]PYRENE ACCUMULATION AND TRANSFORMATION IN HAPLIC CHERNOZEM UNDER ARTIFICIAL POLLUTION

© 2019 Ya.A. Popileshko , S.N. Sushkova , T.M. Minkina , E.M. Antonenko , T.S. Dudnikova

Address: Southern Federal University, Avenue Stachki 194/1, Rostov-on-Don, 344090, Russia. E-mail: jana.bysin@yandex.ru

The aim of the study. The aim of the study was to evaluate the benzo[a]pyrene (BaP) accumulation and transformation rate and pathways in soil under the model experiment conditions with artificial pollution.

Location of the study. The work was carried out in the Academy of Biology and Biotechnology, Department of Soil Science and Land Resources Assessment, Southern Federal University (Rostov-on-Don), and in the Botanical Garden, Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russia).

Methodology. Extraction of BaP from the soil was carried out by the saponification method. The qualitative and quantitative determination of BaP and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was performed by High Performance Liquid Chromatography with fluorescence detection.

Main results. The study showed that BaP accumulation in Haplic Chernozem depended on the rate of pollutant addition. The first year of the experiment showed 11-40% decrease in the soil BaP concentration, and two years later soil BaP concentration was found to decrease down to 15-44% from the initial soil BaP content. The relative soil BaP concentration decrease was found to increase with increasing rate of xenobiotic addition, and to decrease in the second year of the experiment. The increased rate of BaP addition into the soil of the model experiment led to the increase in other high molecular mass polyarenes, which indicated a fairly rapid BaP transformation in the Haplic Chernozem. The soil PAHs content in the first year of the model experiment could be ranked as: pyrene> chrysene> fluoranthene> phenanthrene, with their bulked content exceeding 20% of the total soil PAHs content. In the second year of the experiment, a different rank pattern was observed in priiority PAHs: pyrene> chrysene> phenanthrene> fluoranthene, with their bulked content exceeding 20% of the total soil PAH content.

Conclusion. The content of all PAHs, mostly of high molecular mass polyarenes, in the artificially polluted soil of the model experiment, increased with the increased rate of pollutant application, indicating a rather high degree of xenobiotics accumulation by Haplic Chernozem. The PAHs accumulation and transformation in soil under artificial pollution showed the degradation of polycyclic PAHs into polyarenes with less number of rings (2-4 rings). During the two years of the model experiment, the concentration of BaP in the soil decreased up to 9–44%, indicating high potential of chernozemic soils for benzpyrene decomposition.

Key words: accumulation; benzo[a]pyrene; pollution; transformation; model experience

How to cite: Popileshko Ya.A., Sushkova S.N., Minkina T.M., Antonenko E.M., Dudnikova T.S. Benzo[a]pyrene accumulation and transformation in Haplic Chernozem under artificial pollution // The Journal of Soils and Environment. 2019. 2(1). e32. doi: 10.31251/pos.v2i1.32 (in Russian with English abstract).

REFERENCES

- 1. Abakumov E.V., Lodygin E.D., Gabov D.A., Krylenkov V.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons content in Antarctica soils as exemplified by the Russian polar stations, Hygiene and Sanitation, 2014, No1, p. 30-35. (in Russian)
- 2. Beznosikov V.A., Kondratenok B.M., Gabov D.N. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil-plant system, Bulletin of the Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2008, No 9, p. 2-8. (in Russian)
- 3. Belinskaya E.A., Zykova G.V., Semenov S.Yu., Finakov G.G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of Moscow, Eurasian Soil Science, 2015, No 6, p. 578-583. doi: 10.1134/S1064229315060034
- 4. Bryanskaya A.V., Uvarova Yu.E., Slynko N.M. et al. Theoretical and practical issues of biological oxidation of hydrocarbons by microorganisms, Vavilov Journal of Genetics and Breeding, 2015, Vol 18, No 4/2, p. 999-1002. (in Russian)
- 5. Vinokurov I.Yu., Karlovich I.A., Okorkov V.V. e al. Anthropogenic impact on agricultural landscapes in Vladimir Opolye and assessment of contaminated local catchments rivers Kamenka-Mzhara, Vladimirskii zemledelets, 2012, No 3, p. 21-25. (in Russian)
- 6. Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M., Yakovleva E.V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of technogenic landscapes, Geochemistry International, 2010, No 6, p. 569-579.
- 7. Gennadiev A.N., Tsibart A.S. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of reserved and anthropogenically modified areas: Factors and features of accumulation, Eurasian Soil Science, 2013, No 1, p. 28-36. doi: 10.1134/S106422931301002X
- 8. Maximum Permissible Concentrations (MACs) of Chemicals in Soil: Hygienic Standards. Moscow: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2006. 15 p. (in Russian)
- 9. GOST 17.4.4.02-2017. Nature Conservation (MTS). Soils. Methods of sampling and sample preparation for chemical, bacteriological, helminthological analysis. Moscow: Standardinform Pubs., 2018. 10 p. (in Russian)
- 10. Zhidkin, A.P., Gennadiev, A.N., Koshovskii T.S. Input and behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in arable, fallow, and forest soils of the taiga zone (Tver oblast), Eurasian Soil Science, 2017, No. 3, p. 296-304. doi: 10.1134/S1064229317030139
- 11. Kasimov N.S., Vlasov D.V., Kosheleva N.E., Nikiforova E.M. *Geochemistry of landscapes of Eastern Moscow*. Moscow, APR Moscow, 2016, 276 p. (in Russian)
- 12. Kireeva N.A., Novoselova E.I., Erokhina N.I., Grigoriadi A.S. Accumulation of benzo (a) pyrene in the system "Soil Plant" with oil pollution and the introduction of active sludge, Bulletin of Orenburg State University, 2009, No. 6, p. 579-581. (in Russian)
- 13. Krylov V.A., Mosyagin P.V., Krylov A.V. et al. Influence of luminescent lamps light on stability of polycyclicaromatic hydrocarbons samples, Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 2010, No 4(1), p. 79-85. (in Russian)
- 14. Maksimova O.A., Goryainov S.V., Samokhina K.E. Determination of benzopyrene in soils of Moscow, RUDN Journal of Ecology and Life Safety, 2014, No 1, p. 56-63. (in Russian)
- 15. Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Sushkova S.N. et al. Effect of the particle-size distribution on the adsorption of copper, lead, and zinc by Chernozemic soils of Rostov oblast, Eurasian Soil Science, 2011, No11, p.1193-1200. doi: 10.1134/S1064229311110044
- 16. Opekunov A.Yu., Mitrofanova E.S, Sunny S. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bottom sediments of rivers and canals of Saint Petersburg, Vestnik of Saint-Petersburg University. Earth Sciences, 2015, No4, p. 98-109. (in Russian)
- 17. PND F 16.1: 2: 2.2: 3.39-03. Quantitative chemical analysis of soils. Methods for measuring the mass fraction of benz (a) pyrene in soil, soil, solid waste, sediment samples by high performance liquid chromatography using a Ljumakhrom liquid chromatograph / Ministry of Natural Resources of the Russian Federation. Moscow, 2007. (in Russian)
- 18. RD 52.10. 556-95. Methodical instructions. Determination of pollutants in samples of marine bottom sediments and suspensions. Roshydromet, State Oceanographic Institute, 1995, 57 p. (in Russian)
- 19. Stadnik M.E. Transport System Components Negative Effect on State of Environment, Nauchnyy dialog, 2013, No12(24), p. 38-47. (in Russian)
- 20. Sushkova S.N., Minkina T.M, Mandzhieva S.S. et al. Dynamics of benzo[α]pyrene accumulation in soils under the influence of aerotechnogenic emissions, *Eurasian Soil Science*, 2017, No.1, p. 95-105. doi: 10.1134/S1064229317010148
- 21. Chukov S.N., Lodygin E.D., Gabov D.N., Beznosikov V.A. Polycyclic aromatic carbonhydrates in the soil of St. Petersburg, Biological Communications, 2006, No1, pp. 119-128. (in Russian)
- 22. Yakovleva E.V., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M. et al. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil-plant system, Agrochimia, 2008, No 9, p. 66-74. (in Russian)
- 23. Yanysheva N.Ya., Chernichenko I.A., Balenko N.V. et al. Oncology and hygiene aspects of the regulation of benzo (a) pyrene in food, Hygiene and sanitation, 2001, No.2, p. 67-70. (in Russian)
- 24. Alomirah H., Al-Zenki S., Husain A. et al. Benzo [a] pyrene and total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), do not reflect the occurrence of the eight genotoxic PAHs, Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2010, Vol. 27, No 6, p. 869-878. doi: 10.1080/19440040903493793

- 25. Callén M.S., López J.M., Iturmendi A., Mastral A.M. Polypliclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the urban area, Environmental Pollution, 2013, Vol.183, p.166-174. doi: 10.1016/j.envpol.2012.11.009
- 26. Castano-Vinyals G., D'Errico A., Kogevinas M. Biomarkers of exposure to polycyclic aromatic hygrocarbons from environmental air pollution, Occupational and Environmental Medicine, 2004, Vol.61, No4, e12. doi: 10.1136/oem.2003.008375
- 27. Chen Y., Zhang, F., Zhang, J. et al. Accumulation characteristics and potential risk of PAHs in vegetable system grow in home garden under straw burning condition in Jilin, Northeast China, Ecotoxicology and environmental safety, 2018, Vol. 162, p. 647-654. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.06.082
- 28. Lu Z., Zeng F., Xue N., Li F. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in organo-mineral particles of alluvial sandy soil profiles at a petroleum-contaminated site, Science of the Total Environment, 2012, Vol. 433, p. 50-57. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.036
- 29. Pereira T.S., Beltrami L.S., Rocha J.A. et al. Toxicogenetic monitoring in urban cities exposed to different airborne contaminants, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, Vol.90, p.174-182. doi: 10.1016/j.ecoenv.2012.12.029
- 30. Singh D.P., Gadi R., Mandal T.K. et al. Emissions estimates of PAH from biomass fuels used in rural sector of Indo-Gangetic Plains of India, Atmospheric Environment, 2013, Vol.68, p.120-126. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.042
- 31. Sushkova S., Deryabkina I., Antonenko E. et al. Benzo[a]pyrene degradation and bioaccumulation in soil-plant system under artificial contamination, Science of the Total Environment, 2018, Vol. 633, p. 1386-1391. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.287
- 32. Witter A.E., Nguyen M.H., Baidar S., Sak P.B. Coal-tar-based sealcoated pavement: a major PAH source to urban stream sediments, Environmental pollution, 2014, Vol. 185, p. 59-68. doi: 10.1016/j.envpol.2013.10.015
- 33. Yam R.C.M., Leung W.H. Emissions trading in Hong Kong and the Pearl River Delta region—A modeling approach to trade decisions in Hong Kong's electricity industry, *Environmental Science & Policy*, 2013, Vol.31, p.1-12. doi: 10.1016/j.envsci.2013.03.010
- 34. Zelinkova Z., Wenzl T. EU marker polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements: analytical approach and occurrence, Food Additives & Contaminants: Part A, 2015, Vol.32, No11, p. 1914-1926. doi: 10.1080/19440049.2015.1087059

Received 19 November 2018 Accepted 04 April 2019 Published 06 April 2019

About the authors:

Popileshko Yana A. – Graduate Student, Department of Soil Science and Land Resources Assessment, Ivanovsky Academy of Biology and Biotechnology, Southern Federal University (Rostovon-Don, Russia); jana.bysin@yandex.ru

Minkina Tatiana M. –Professor, Doctor of Biological Sciences, Head of the Department of Soil Science and Land Resources Assessment, Ivanovsky Academy of Biology and Biotechnology, Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russia); minkina@sfedu.ru

Sushkova Svetlana N.— Senior Researcher, Ph.D., Department of Soil Science and Land Resources Assessment, Ivanovsky Academy of Biology and Biotechnology, Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russia); snsushkova@sfedu.ru

Antonenko Elena M.— Senior Scientist, Candidate of Technical Sciences, Department of Soil Science and Land Resources, Ivanovsky Academy of Biology and Biotechnology, Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russia); emantonenko@sfedu.ru

Dudnikova Tamara S. –Bachelor Student, Department of Soil Science and Land Resources Assessment, Ivanovsky Academy of Biology and Biotechnology, Southern Federal University (Rostovon-Don, Russia)

The authors read and approved the final manuscript

The article is available under Creative Commons Attribution 4.0 License

11