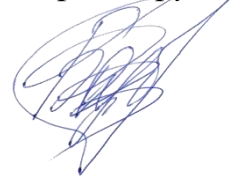


Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Барбашев Андрей Игоревич

**ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В
СИСТЕМЕ ПОЧВА – РАСТЕНИЕ ТЕХНОГЕННО-НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

1.5.19. Почвоведение (биологические науки)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель:
доктор биологических наук, Сушкова Светлана Николаевна

Ростов-на-Дону - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Полициклические ароматические углеводороды как приоритетные органические загрязнители окружающей среды	13
1.2 Влияние полициклических ароматических углеводородов на растения.....	23
1.3. Методы ремедиации почв, загрязненных полициклическими ароматическими углеводородами	35
1.4. Биочар как способ ремедиации почвенных экосистем в условиях техногенного загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами.....	42
1.5. Микроорганизмы-деструкторы полициклических ароматических углеводородов и их роль в биоремедиации загрязненных почв	47
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	55
2.1. Объект исследования.....	55
2.1.1. Мониторинг техногенно-нарушенных почв Ростовской области	55
2.1.2. Модельный эксперимент по снижению содержания ПАУ в почве	60
2.2. Методы исследования	64
2.2.1. Анализ содержания ПАУ в почвах и растениях.....	64
2.2.2. Методы экстракции ДНК и секвенирование.....	66
2.2.3. Метод получения биочара.....	68

2.2.4. Методы определения физиолого-биохимических и морфометрических параметров растений и почвенной микробиоты.....	70
2.2.5. Расчетные методы.....	71
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	74
3.1. Результаты мониторинга ПАУ на техногенно-загрязненных территориях	74
3.2. Способность микроорганизмов к разложению стойких высокотоксичных органических соединений и их устойчивости при разных техногенных нагрузках.....	89
3.3. Результаты модельного эксперимента.....	104
3.3.1. Содержание ПАУ в почве и растениях модельного эксперимента	104
3.3.2. Морфобиометрические параметры растений	109
3.3.3. Квантовый выход фотосистемы II растений модельного эксперимента	110
3.3.4. Количество и состав микроорганизмов в почве модельного эксперимента	112
ВЫВОДЫ.....	117
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	120

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

АК - акропетальный коэффициент

АТФ - аденозинтрифосфорная кислота

БаП - бенз(а)пирен

ГМС - гранулометрический состав

ДНК - дезоксирибонуклеиновая кислота

КН - коэффициент накопления

КОЕ - колониеобразующие единицы

НчГРЭС - Новочеркасская ГРЭС

ООПТ - особо охраняемая природная территория

ПАУ - полициклические ароматические углеводороды

ПДК - предельно допустимая концентрация

ФС I - фотосистема I

ФС II - фотосистема II

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований. Интенсивная антропогенная деятельность, сжигание органического топлива на объектах энергетики, работа нефтехимических производств и автотранспорта, приводит к аккумуляции опасных канцерогенов группы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Основным соединением-маркером данной группы является бенз(а)пирен (БаП), предельно допустимая концентрация которого в почвах составляет 20 нг/г. Загрязнение почв ПАУ приводит к их аккумуляции в растениях, в том числе культурных видах, что снижает качество и безопасность продукции растениеводства и обуславливает их опасность для здоровья человека, что особенно актуально в регионах с развитым сельскохозяйственным производством, таких как Ростовская область.

Высокая устойчивость ПАУ к естественной деградации и их способность к длительной персистенции в почвах диктуют необходимость поиска эффективных и экологически безопасных подходов к реабилитации загрязненных территорий. Использование новых фундаментальных подходов, таких как шотган-метагеномное секвенирование, дает возможность подойти к вопросу ремедиации через глубокие знания о способности ПАУ-деградации у микроорганизмов на гено-оперонном уровне. Перспективными направлениями в этой области являются использование биочара - пористого углеродсодержащего материала с высокой сорбционной емкостью, способного иммобилизовать ПАУ в почвенном матриксе, а также применение микроорганизмов-деструкторов, которые метаболизируют ароматические кольца ПАУ, трансформируя их в менее токсичные соединения или полностью минерализуя до диоксида углерода и воды. Особый интерес представляет комбинированное применение биочара и бактериальных штаммов, при котором биочар выступает не только как сорбент, но и как носитель, создающий благоприятные условия для колонизации и метаболической активности микроорганизмов-деструкторов. Таким образом, комплексное

изучение закономерностей накопления и трансформации ПАУ в системе почва – растение, разработка эффективных методов и научное обоснование подходов к ремедиации техногенно-нарушенных почв с использованием биочара и активизации микробных сообществ-деструкторов являются актуальными и востребованными задачами современного почвоведения.

Цель: изучить особенности аккумуляции ПАУ в системе почва – растение техногенно-нарушенных территорий Ростовской области.

Задачи:

1. Изучить уровни и состав соединений ПАУ в почвах и растениях техногенно-нарушенных территорий Ростовской области на примере импактных зон Новочеркасской ГРЭС и бывшего шламонакопителя.

2. Оценить таксономическое разнообразие микроорганизмов-деструкторов ПАУ в техногенно-нарушенных почвах путём анализа представленности генов и оперонов, ответственных за катаболизм ПАУ, на основе данных шотган-метагеномного секвенирования почвенных образцов.

3. Оценить эффективность применения биочара, а также микроорганизмов-деструкторов ПАУ при характеристике процессов деградации и трансформации состава соединений ПАУ в процессе ремедиации техногенно-нарушенных почв.

Научная новизна исследований.

В ходе исследования впервые установлены закономерности накопления, деградации и трансформации полициклических ароматических углеводородов в системе почва – растение двух техногенно-нарушенных зон различного характера загрязнения. В качестве объекта исследований выбраны почвы техногенно-нарушенных территорий, приближенных к двум различным источникам загрязнения: НчГРЭС, как зона аэротехногенного загрязнения от предприятия энергетической отрасли и высохшего озера Атаманское, являвшегося озером-шламонакопителем химкомбината Каменскволокно, как зона химического загрязнения.

Впервые в качестве метода оценки микробиома и генетического разнообразия почв, включая таксономическое разнообразие микроорганизмов-деструкторов ПАУ, для вышеперечисленных техногенно-нарушенных зон применен метод шотган-метагеномного анализа. Выявлены особенности генно-оперонного состава микробиома почв, ответственного за катаболизм ПАУ. Для основных деструкторов ПАУ в данных территориях, представленных родами *Gordonia*, *Variovorax*, *Chromobacterium*, *Rhodococcus*, *Azoarcus* охарактеризованы гены и опероны катаболизма ПАУ. Выявлено, что плодородные чернозёмные почвы обладают избыточным генетическим потенциалом для трансформации и последующей деградации ПАУ. Данный генетический механизм сохраняется даже в отсутствие загрязнения. Научно подобран и обоснован в ходе проведения модельного эксперимента комплексный подход, позволяющий эффективно проводить ремедиацию ПАУ-загрязнённых почв с использованием биочара и бактериальных штаммов-деструкторов. Результаты показали, что разработанный метод ремедиации позволяет снизить содержание БаП в 6 раз и сократить период его полураспада до 139 дней. Выявлены изменения физиологических и биохимических показателей растений-индикаторов (максимальный квантовый выход фотосистемы II (ФС II), ферментативная активность почв, численность микроорганизмов) под действием ПАУ-загрязнения и в процессе ремедиации, что позволяет оценивать эффективность восстановительных мероприятий.

Положения, выносимые на защиту:

1. Содержание приоритетных ПАУ в почвах техногенно-нарушенных территорий зависит от типа техногенной нагрузки. Растения проявляют по отношению к полиаренам защитные механизмы, выражающиеся в ограничении аккумуляции наиболее опасных высокомолекулярных представителей ПАУ, что особенно выражено для видов полынь австрийская (*Artemisia austriaca* Jack.), мятлик луговой (*Poa pratensis*

L.) и пырей ползучий (*Elytrigia repens* L.) и тростника южного (*Phragmites australis* Cav.). По способности к накоплению можно выстроить следующий убывающий ряд: полынь > пырей > мятлик > тростник.

2. Благодаря изучению генов и оперонов почвенных микроорганизмов, ответственных за деградацию ПАУ, становится возможным применение научно обоснованного комплексного подхода восстановления техногенно-нарушенных почв загрязнённых ПАУ на уровне целых функциональных генетических систем - оперонов. Такой подход позволяет целенаправленно стимулировать и поддерживать в почве полные метаболические пути катаболизма ПАУ, включая этапы гидроксирования, раскрытия ароматических колец и минерализации промежуточных продуктов. Наибольшее количество прочтений генов деструкции ПАУ принадлежит родам *Azoarcus*, *Gordonia*, *Chromobacterium*, *Rhodococcus* и *Variovorax*.

3. Наибольшая эффективность при ремедиации техногенно-нарушенных почв, загрязнённых ПАУ, установлена при внесении биочара, изготовленного из лузги подсолнечника. Данный сорбент способен иммобилизовать ПАУ в почвенном матриксе, а также снизить их биодоступность. Максимальный синергетический эффект достигается совместно с использованием микроорганизмов-деструкторов *Rhodococcus erythropolis* и *Pseudomonas putida*, метаболизирующих ароматические кольца ПАУ с их последующей минерализацией.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость диссертации заключается в развитии фундаментальных представлений о поведении ПАУ в системе почва – растение на техногенно-нарушенных территориях, а также в научном обосновании новых подходов к их ремедиации. В работе теоретически обосновано, что использование новых фундаментальных подходов, таких как шотган-метагеномное секвенирование, дает возможность подойти к решению проблемы ремедиации почв через глубокие знания о способности микроорганизмов к деградации ПАУ на

генном и оперонном уровнях. Это позволяет перейти от эмпирического подбора штаммов-деструкторов к прогнозированию их метаболического потенциала на основе анализа генетических детерминант деструкции ароматических колец.

Развито теоретическое положение о перспективности двух взаимодополняющих направлений реабилитации загрязненных ПАУ почв: использование биочара как пористого углеродсодержащего материала с высокой сорбционной емкостью, способного иммобилизовать ПАУ в почвенном матриксе и снижать их биодоступность для растений и микроорганизмов, а также применение микроорганизмов-деструкторов, метаболизирующих ароматические кольца ПАУ с их полной минерализацией.

Результаты исследования могут быть использованы природоохранными организациями при проведении мониторинговых исследований, а также сельскохозяйственными предприятиями для оценки качества почв и растениеводческой продукции. Разработанные рекомендации по применению биочара и бактериальных штаммов могут быть внедрены в практику рекультивации земель, подвергшихся техногенному загрязнению ПАУ.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обеспечивается соблюдением общепринятых методологических подходов в почвоведении, использованием гостированных методик, достаточным количеством полевых и лабораторных повторностей, а также применением методов статистической обработки экспериментальных данных.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях, форумах и съездах: VII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты геологии, геофизики и геоэкологии с использованием современных информационных технологий» (2023), V Международной научной конференции и VIII Всероссийском молодежном научном форуме

«Наука будущего - наука молодых» (Москва, 2023), IX Всероссийской конференции с международным участием «Горные экосистемы и их компоненты» (Нальчик, 2024), Международной конференции «Проблемы и перспективы устойчивого развития почвенного покрова горных и равнинных территорий» (Геленджик, 2024), IX съезде Общества почвоведов им. В.В. Докучаева (Москва, 2024), XXXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2025), Международной конференции «Водосбор-река-устье: исследования эрозии почв, русловых и устьевых процессов» (Ростов-на-Дону, 2025).

Публикация результатов исследования. По теме диссертационного исследования опубликовано 12 публикаций, в том числе 4 статьи, опубликованных в изданиях, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Web of Science и/или Scopus, 1 статья в журнале, индексируемых в РИНЦ, 1 статья в издании, включённом в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад автора. Автором лично выполнены все этапы экспериментальных исследований, включая обработку, интерпретацию и обобщение полученных данных. Работа проведена в период с 2022 по 2026 год. Лабораторные исследования реализованы на базе кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов, а также в специализированных лабораториях «Здоровье почв» и «Интеллектуальные агроэкосистемы». Кроме того, измерения осуществлялись с использованием приборной базы Центра коллективного пользования «Биоинженерия почв», функционирующего в структуре Академии биологии и медицины им. Д.И. Ивановского Южного федерального университета.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 157 страницах, содержит 15 таблиц, 19 рисунков. Список литературы включает 285 источников, из них 241 на иностранном языке.

Соответствие паспорту специальности. Содержание диссертационного исследования полностью согласуется с областью научной специальности 1.5.19. Почвоведение, что подтверждается её соответствием трём ключевым направлениям паспорта специальности (пункты 6, 7 и 9): «Теоретические и научно-методические вопросы химии почв. Изучение взаимодействия органических и минеральных компонентов почв. Техногенное и агрогенное химическое загрязнение почв, изменение их естественной кислотности, химического состава и физико-химических свойств»; «Теоретические и научно-методические вопросы биологии и биохимии почв»; «Теоретические и научно-методические вопросы экологического почвоведения».

Финансовая поддержка работы. Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2025-667 от 06.08.2025 и соглашение № 075-15-2025-686 от 16 декабря 2025 г.), в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» в Южном федеральном университете, а также при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-76-31013). Исследование поддержано грантом Президента Российской Федерации Образовательного Фонда «Талант и Успех» и стипендией Президента Российской Федерации для аспирантов и адъюнктов.

Благодарности. Автор благодарит доктора биологических наук, профессора Т.М. Минкину, старшего преподавателя И.В. Замулину, кандидата биологических наук, главного научного сотрудника С.С. Манджиеву, кандидата биологических наук, доцента А.В. Горовцова, научного сотрудника Т.С. Дудникову, доктора биологических наук, ведущего научного сотрудника Я.А. Делеган, кандидата технических наук, ведущего научного сотрудника Е.М. Антоненко, кандидата биологических наук, младшего научного сотрудника Н.Г. Васильченко и кандидата биологических наук, ведущего

научного сотрудника Института фундаментальной медицины и биологии ФГАОУ ВО КФУ Т.В. Григорьеву за помощь в проведении аналитических исследований, ценные консультации и содействие на различных этапах выполнения работы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Полициклические ароматические углеводороды как приоритетные органические загрязнители окружающей среды

Одной из наиболее острых глобальных экологических проблем XXI века является антропогенное загрязнение природных и природно-антропогенных систем стойкими токсичными соединениями - ксенобиотиками, поступающими в биосферу в результате промышленной и сельскохозяйственной деятельности человека (Trevors, 2011; McCrink-Goode, 2014; Diamond et al., 2015; Brusseau, Artiola, 2019). В отличие от природных геохимических аномалий, техногенное загрязнение характеризуется высокими скоростями поступления поллютантов, их значительным разнообразием (полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), тяжёлые металлы, пестициды, фталаты, антибиотики) и, зачастую, непредсказуемым синергическим эффектом, что требует разработки принципиально новых подходов к экологическому нормированию и ремедиации. Множество неорганических и органических веществ, нарушающих естественные процессы и снижающих качество окружающей среды, а также ее отдельных элементов, классифицируются как загрязнители (Шабад, 1973; Rodríguez-Eugenio et al., 2018). Среди обширного спектра антропогенных поллютантов, оказывающих негативное воздействие на почвенный покров, особое место занимают ПАУ. Данные соединения представляют собой обширную группу органических ксенобиотиков, структурную основу которых составляют два и более конденсированных бензольных кольца, расположенных в линейной, угловой или кластерной конфигурации. ПАУ проявляют выраженную токсичность и мутагенность в отношении широкого спектра биологических объектов - от микроорганизмов и водорослей до высших растений, животных и человека (Pashin, Bakhitova, 1979; Skupinska et al., 2004; Maciejczyk et al., 2023). Канцерогенные и генотоксические эффекты ПАУ обусловлены их способностью к биоактивации в организме с образованием производных,

которые ковалентно связываются с молекулами ДНК, формируя стабильные аддукты и инициируя мутационные процессы. ПАУ являются универсальными загрязнителями, детектируемыми во всех компонентах биосферы: поверхностных и грунтовых водах, приземном слое атмосферы, почвах и донных отложениях, пищевых продуктах, а также в тканях живых организмов, включая человека. Исключительная экологическая опасность ПАУ связана с их способностью к длительной персистенции в окружающей среде. Высокая химическая стабильность, обусловленная наличием разветвлённой системы сопряжённых π -связей в ароматических кольцах, а также устойчивость к основным деградационным процессам - биотическому (микробному и ферментативному разложению), абиотическому химическому окислению и фотохимической трансформации под действием ультрафиолетового излучения - приводят к многолетней, а иногда и десятилетней аккумуляции этих поллютантов в почвенных горизонтах (Liu et al., 2005; El-Shahawi et al., 2010; Sushkova et al., 2017). Группа ПАУ насчитывает более 200 индивидуальных соединений, различающихся по количеству бензольных колец и особенностям их присоединения между собой, но согласно данным Агентства по охране окружающей среды США выделяют 16 приоритетных загрязнителей, из них 7 соединений классифицируются, как канцерогены для человека: хризен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)антрацен, бенз(a)пирен (БаП) и индено(1,2,3-cd)пирен (US EPA, 2008).

Опасность ПАУ для живых организмов и человека, обусловленная их канцерогенными свойствами, закреплена в нормативно-правовых документах (Сушкова, 2022). В Российской Федерации содержание данных веществ регламентируется нормативно-правовыми актами и санитарно-гигиеническими нормативами. Высокая токсичность, мутагенность и способность к биоаккумуляции ПАУ обусловили необходимость их обязательного контроля во всех компонентах окружающей среды -

атмосферном воздухе, воде, почвах, донных отложениях и пищевых продуктах. В Российской Федерации гигиеническое нормирование ПАУ осуществляется преимущественно через установление предельно допустимых концентраций (ПДК) на их наиболее токсичного и повсеместно распространённого представителя - БаП. Данный подход связан с тем, что БаП является индикаторным соединением: его присутствие в окружающей среде, как правило, коррелирует с наличием и других канцерогенных ПАУ. В соответствии с действующими санитарными правилами и нормами, его ПДК для атмосферного воздуха составляет 0,000001 мг/м³, а для почвы - 0,02 мг/кг (СанПиН 1.2.2353-08). Кроме того, БаП указан и в других нормативных актах, в качестве канцерогена и включён в перечень веществ, опасных для репродуктивного здоровья человека (ГН 1.1.725-98; ГН 2.2.5.1313-03). Все ПАУ можно разделить на две категории: низкомолекулярные, состоящие менее чем из четырех бензольных колец, и высокомолекулярные, состоящие из четырех и более бензольных колец. Именно высокомолекулярные соединения, как правило, обладают большей стабильностью и токсичностью (Lee, 2010; Ferreira et al. 2025).

Источниками образования и поступления ПАУ в окружающую среду служат как природные, так и антропогенные процессы. К естественным источникам относятся лесные и степные пожары, извержения вулканов, а также природные выходы нефти и битума, в результате которых ПАУ поступают в биосферу на протяжении тысячелетий (Maliszewska-Kordybach, 1999; Lee, 2010). Однако основная антропогенная нагрузка на окружающую среду связана термическим разложением органических веществ включая различные виды топлива. Данные процессы преимущественно протекают в диапазоне температур - 650 - 750 °C (Schwab et al., 1998). Одним из лидирующих источников эмиссии ПАУ являются объекты топливно-энергетического комплекса. А именно, тепловые электростанции, на долю которых в совокупности приходится свыше 20% суммарных выбросов

поллютантов в атмосферу (Российский статистический ежегодник, 2018), промышленные котельные, а также нефтеперерабатывающие и коксохимические заводы. Кроме того, существенный вклад в эмиссию ПАУ вносят выхлопные газы автотранспорта, особенно с дизельными двигателями, бытовое отопление с использованием угля, дров и мазута, а также сжигание сельскохозяйственных отходов и твёрдых бытовых отходов на мусоросжигательных заводах. Поступая в атмосферу в результате вышеперечисленных процессов, ПАУ способны к дальнему переносу с воздушными массами и последующему осаждению на подстилающую поверхность, загрязняя почвы, поверхностные воды и растительность даже в регионах, удалённых от непосредственных источников выбросов (Maliszewska-Kordybach, 1999; Yunker et al., 2012; Цибарт, Генадиев, 2013; Kurpusamy et al., 2017). Механизмы образования ПАУ крайне сложны, формирование молекулы БаП - это не прямая реакция, а результат каскада последовательных и параллельных превращений, где ключевую роль играют ацетилен и водород. Высокая температура необходима не только для инициации реакций, но и для преодоления энергетических барьеров при замыкании колец. Огромное количество звеньев в кинетической цепи (порядка 1200) объясняет экспоненциальный рост концентрации ПАУ с повышением температуры и делает образование БаП неизбежным при неполном сгорании любого органического топлива (Матвеев, Чечет, 2011, Altarawneh, Ali, 2024).

Канцерогенные соединения, эмитируемые в атмосферный воздух в результате антропогенной деятельности, после выброса претерпевают сложные процессы трансформации и межсредового переноса. В ходе атмосферной миграции они частично подвергаются фотолитическому и химическому окислению под действием солнечной радиации и окислителей (озона, гидроксильных радикалов), однако значительная их доля не разрушается, а осаждается на подстилающую поверхность в результате сухого и влажного выпадения. В водных экосистемах ПАУ аккумулируются

преимущественно в донных отложениях, что обусловлено их высокой гидрофобностью и липофильностью. Из водной толщи поллютанты также поглощаются гидробионтами - зоо- и фитопланктоном, а также бентосными организмами, включая моллюсков, а также рыб, которые накапливают ПАУ в липидсодержащих тканях (Лембик, 1979, Berrojalbiz et al., 2009; Zhang et al., 2015). Распределение ПАУ, выпадающих с атмосферными осадками, между основными компонентами наземных экосистем носит неравномерный характер. Согласно количественным оценкам, непосредственно на почвенный покров осаждается лишь около 10% от общего количества выпадающих полиаренов, тогда как 44% указанных поллютантов первоначально поглощается растительным покровом, после чего поступает в почву в составе растительного опада (Галиулин, Башкин, 1999; Huang et al., 2018). Почва выступает в качестве ключевого звена биогеохимических циклов химических элементов, поскольку именно в ней происходят процессы перераспределения, трансформации и дифференциации веществ, поступающих из различных источников таких, как материнские (почвообразующие) породы, продукты разложения растительных остатков и материалов, осаждающихся из атмосферы. Исключительная роль почвенного покрова заключается в том, что он служит не только депонирующим резервуаром для ПАУ, но и средой, в которой протекают процессы сорбции, десорбции, микробной деградации и последующей иммобилизации поллютантов. Вследствие этого загрязнение почв неизбежно отражается на функционировании всей экосистемы в целом, оказывая опосредованное воздействие на поверхностные и подземные воды, растительные сообщества и обитающих в них животных (Maliszewska-Kordybach, 1999; Ермаков и др., 2012). ПАУ попадают в почву и накапливаются в горизонтах, богатых органическим веществом, где они могут сохраняться в течение многих лет из-за их стойкости, гидрофобности и медленной скорости деградации (Krauss et al., 2000). Накопление ПАУ в почвенном покрове представляет собой сложный многофакторный процесс,

детерминированный совокупностью взаимосвязанных параметров. К числу ключевых факторов относятся: физико-химические свойства почв (гранулометрический состав (ГМС), содержание органического вещества, ёмкость катионного обмена, окислительно-восстановительный потенциал и рН), степень и длительность антропогенной нагрузки на почвенный покров (состав и объёмы выбросов, расстояние от источника эмиссии, розы ветров), а также климатические условия территорий подверженных техногенному прессингу (Берлянд, 1985; Ровинский и др. 1988; Геннадиев, Пиковский, 1996).

Установлено, что ГМС почв является одним из ключевых факторов, который определяет вертикальную миграцию ПАУ в почвенном профиле. Данная зависимость обусловлена различиями в сорбционной ёмкости почвенных фракций, их удельной поверхности и способности к связыванию гидрофобных органических поллютантов. В частности, было продемонстрировано, что для почв, характеризующихся песчаным гранулометрическим составом (с преобладанием фракции крупных частиц, обладающих низкой удельной поверхностью и слабой сорбционной ёмкостью), наблюдается интенсивная миграция ПАУ в нижележащие горизонты (Геннадиев и др, 2004; Jin et al., 2014; Dudnikova et al., 2024). Количественно этот процесс характеризуется тем, что в песчаных почвах в нижележащие слои проникает такое количество поллютантов, которое значительно превышает их равновесную растворимость в поровом растворе. Данное явление объясняется тем, что низкая сорбционная способность песчаных частиц не может эффективно удерживать гидрофобные молекулы ПАУ, которые, таким образом, беспрепятственно перемещаются с нисходящим током влаги (инфильтрационными водами), создавая угрозу загрязнения грунтовых водоносных горизонтов. В отличие от песчаных, суглинистые почвы, характеризующиеся более высоким содержанием илистой фракции и, соответственно, большей удельной поверхностью и ёмкостью поглощения, проявляют принципиально иной характер взаимодействия с

ПАУ. Важно отметить, что аккумуляция БаП - наиболее токсичного и канцерогенного представителя ПАУ в растительных организмах существенно зависит от ГМС почвы. Установлено, что в почвах более тяжелого ГМС аккумуляция БаП в растениях происходит в значительно меньшей степени по сравнению с почвами обладающими легким ГМС. Данное явление имеет прямое физико-химическое обоснование и объясняется различиями в сорбционной ёмкости почв разного гранулометрического состава (Павлова, Донина, 1979; Dudnikova et al., 2024). Механизм такого эффекта заключается в том, что органо-минеральные комплексы суглинистых почв, обогащённые илистыми частицами и почвенным органическим веществом, формируют прочные связи с молекулами БаП, снижая тем самым его десорбцию в почвенный раствор и, как следствие, его биодоступность для корневых систем растений. Таким образом, гранулометрический состав выступает в роли главного регулятора как вертикальной миграции ПАУ в толще почвы, так и интенсивности их поступления в растения.

Поступление ПАУ из атмосферы в почвенный покров реализуется посредством двух основных механизмов, различающихся по размерному диапазону аэрозольных частиц, служащих носителями поллютантов, и по физической природе процесса осаждения. Первый механизм связан с сухим (гравитационным) или мокрым (с атмосферными осадками) осаждением, который характерен для относительно крупных аэрозольных частиц с диаметром в диапазоне от 3 до 5 мкм. Данные частицы имеют достаточную массу для того, чтобы эффективно удаляться из атмосферного столба под действием силы тяжести либо выступать в качестве ядер конденсации для капель дождя и снежинок. Второй механизм обусловлен коагуляцией - процессом столкновения и слипания более мелких аэрозольных частиц между собой с образованием более крупных агрегатов, что приводит к увеличению их эффективной массы и последующему осаждению. Данный механизм преимущественно наблюдается для частиц, находящихся в субмикронном

диапазоне размеров (от 0,1 до 3 мкм), которые самостоятельно не осаждаются в силу малой массы, но эффективно удаляются из атмосферы при формировании более крупных агрегатов (Maliszewska-Kordybach, 1999; Abdel-Shafy, Mansour, 2016). Размерное распределение аэрозольных частиц имеет критическое значение для понимания не только механизмов осаждения ПАУ, но и их фазового и химического состава. Многочисленными исследованиями установлено, что основная доля ПАУ (от 50 до 90% от общего содержания) ассоциирована с наиболее мелкой фракцией аэрозолей - частицами размером менее 0,5 мкм, относящимися к ультрадисперсному (наноразмерному) и ядерному режимам (Lammel, 2015). Этот факт объясняется тем, что частицы такого размера обладают максимальной удельной поверхностью, что обеспечивает эффективную сорбцию газофазных ПАУ, а также образуются непосредственно при конденсации летучих продуктов неполного сгорания в процессах горения. При этом наблюдается четкая закономерность: с увеличением размера аэрозольных частиц содержание сорбированных высокомолекулярных ПАУ закономерно снижается, а в ультрадисперсных фракциях доминируют именно высокомолекулярные ПАУ, которые включают шесть и более ароматических колец (например, бенз(ghi)перилен и коронен), что обусловлено их низкой летучестью и, следовательно, более эффективной нуклеацией и конденсацией на мельчайших частицах сразу после выброса (Zhang et al., 2020). Для низкомолекулярных ПАУ, в частности для двухкольчатых соединений (главным образом нафталина и его алкилированных производных), наблюдается обратная тенденция. В ходе экспериментальных исследований установлено, что при увеличении размера фракции твёрдых аэрозольных частиц с 0,95 до 3 мкм происходит значимое уменьшение содержания двухкольчатых ПАУ (Landlová et al., 2014). Распределение ПАУ между различными фракциями аэрозолей и механизмы их осаждения определяются синергетическим действием молекулярной массы (летучести) соединения и размера частиц-носителей, что необходимо

учитывать при моделировании потоков поллютантов из атмосферы в почву (Maliszewska-Kordybach, 1999).

Растения, являясь доминирующим биотическим компонентом наземных экосистем и образуя первичный трофический уровень, неизбежно подвергаются воздействию всей группы ПАУ, поступающих из различных источников, как из атмосферы путём сухого и мокрого осаждения газофазных и твёрдофазных поллютантов на листовую поверхность, так и из почвенного раствора в результате поглощения корневыми системами (Kummerová et al., 2006; Partap et al., 2023; Prigioniero et al., 2023). Согласно количественным оценкам, около 45% от общего количества ПАУ, эмитированных в окружающую среду в результате антропогенной и природной деятельности, аккумулируется растительными организмами (Eisler, 1987; Huang et al., 2004; Partap et al., 2023). Это свидетельствует о том, что растительный покров выступает не только в роли реципиента (приёмника) загрязнения, но и как мощный буферный резервуар, перераспределяющий потоки ПАУ между атмосферой, почвой и последующими звеньями пищевых цепей. Сопряжённая система почва – растение, опосредующая взаимодействие почвенного покрова и растительных организмов, является ключевым объектом мониторинга загрязнения окружающей среды ПАУ. Значимость этой системы обусловлена тем, что именно на границе раздела фаз «почва - корень» и внутри растительного организма происходят ключевые процессы, определяющие экологическую судьбу поллютантов: их сорбция и десорбция на почвенных частицах, биодоступность для микроорганизмов и корней, поглощение, транслокация по тканям, метаболическая трансформация (включая как детоксикацию с образованием конъюгатов, так и, в некоторых случаях, токсификацию) и, наконец, аккумуляция в урожайной части, что создаёт прямую угрозу для здоровья человека. Поскольку почвы и растения функционируют в тесной взаимосвязи друг с другом, формируется единая система, в которой все перечисленные процессы оказываются сопряжёнными

и взаимозависимыми. Как отмечает Яковлева с соавторами (2008), возникает единая функциональная структура, связывающая процессы накопления, трансформации и миграции ПАУ в двух основных компонентах наземных экосистем. Эта системная организация означает, что изменение содержания ПАУ в почве неизбежно отражается на их содержании в растениях, и наоборот, - растения через ризодепозицию органических соединений могут влиять на сорбционную ёмкость почвы и активность деструктивной микробиоты (Finkel et al., 2017; Ajijah et al., 2023; Yang et al., 2023).

В системе почвоведения особую значимость приобретает организация регулярного мониторинга процессов накопления и миграции экотоксикантов в сопряжённой системе почва – растение. Данный подход позволяет не только оценить текущий уровень загрязнения, но и выявить ключевые закономерности поведения поллютантов в зависимости от физико-химических свойств почв, типа землепользования и интенсивности антропогенной нагрузки. Улучшение экологического состояния территорий, подверженных техногенному загрязнению, становится возможным лишь на основе проведения длительных мониторинговых наблюдений, охватывающих различные временные интервалы и природно-климатические условия. Такие исследования являются необходимым условием для идентификации источников поступления загрязнителей, установления их химической природы, компонентного состава, а также для понимания механизмов и всего многообразия процессов трансформации и аккумуляции токсичных соединений в конкретном биогеоценозе (Maliszewska-Kordybach, 1999; Cristale et al., 2012; Tobiszewski, Namiesnik, 2012). Комплексный подход, включающий систематический отбор образцов, анализ динамики содержания поллютантов и оценку их биодоступности, позволяет прогнозировать долгосрочные экологические риски и разрабатывать научно обоснованные мероприятия по снижению техногенной нагрузки. Перспективным и эффективным подходом при ремедиации техногенно-нарушенных зон представляется

широкомасштабный многолетний мониторинг, который направлен на углубленное изучение сорбционных свойств почв, характера накопления загрязняющих веществ и их миграционной способности в различных ландшафтно-геохимических условиях (Antizar-Ladislao et al., 2006; Oros et al., 2007; Augusto et al., 2013; Minkina et al., 2013; Sushkova et al., 2020a; Dudnikova et al., 2024). Результаты таких исследований служат основой для выбора оптимальных стратегий ремедиации, включая применение сорбентов, фитотехнологий и биологических методов очистки, адаптированных к конкретным типам загрязнения и свойствам почвенного покрова.

1.2 Влияние полициклических ароматических углеводородов на растения

Растения занимают ключевое положение в наземных трофических сетях, выступая в качестве первичных продуцентов - автотрофного звена, которое обеспечивает трансформацию солнечной энергии в химическую энергию органических соединений. Именно растения создают основную массу органического вещества в экосистемах, служа фундаментом для функционирования всех последующих трофических уровней. Именно эта функциональная роль определяет их критическое значение в биогеохимических циклах и миграции поллютантов, включая ПАУ (Harms, 1996; Gao, Zhu, 2004; Chen Z. et al., 2015). В процессе жизнедеятельности растения способны не только поглощать и аккумулировать ПАУ из внешней среды, но и участвовать в их метаболической трансформации, включая ферментативное расщепление и конъюгацию с эндогенными соединениями, что может приводить как к детоксикации, так и к образованию более реакционноспособных интермедиатов (Sun et al., 2018).

Интенсивность накопления ПАУ в растениях, а также их миграционная способность в почвенном профиле определяется комплексом физико-химических свойств самой почвы. Среди последних ключевое значение имеют

содержание и качественный состав органического вещества, гранулометрический состав, ёмкость катионного обмена и, в особенности, водорастворимость поллютантов и их способность переходить в почвенный раствор, что непосредственно влияет на биодоступность ПАУ для корневых систем растений (Белых, 2009; Геннадиев, Цибарт, 2013; Dudnikova et al., 2025). Именно растворимая фракция ПАУ, как правило, наиболее доступна для поглощения корнями, тогда как соединения, прочно сорбированные на органическом веществе или глинистых минералах, характеризуются низкой подвижностью и слабо вовлекаются в биотический круговорот (Dudnikova et al., 2025).

В последние десятилетия наблюдается устойчивый рост научного интереса к исследованию молекулярных и физиологических механизмов, опосредующих проникновение ПАУ в растительные ткани и их последующее распределение в органах и клетках (Kaur et al., 2017; Terzaghi et al., 2018). Установлено, что поглощение ПАУ растениями может осуществляться как через корневую систему, так и через надземные органы из атмосферы путём сухого и мокрого осаждения на листовую поверхность. В первом случае проникновение ПАУ через корень происходит посредством апопластного и симпластического путей транспорта (Schwab, Dermody, 2021). Кроме того, предполагается, что перемещение из почвенного раствора в эндодерму корня осуществляется через апопластный путь, затем проникновение в элементы трахеи происходит через симпластический путь (Yin et al., 2014; Zhan et al., 2018). Поглощение ПАУ корневой системой растений осуществляется из почвенного раствора (питательной среды) преимущественно путём пассивной диффузии в апопластическое пространство - свободное пространство клеточной стенки, доступное для передвижения низкомолекулярных соединений. Данный процесс не требует непосредственных затрат аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) и определяется, главным образом, градиентом концентрации поллютанта между внешней средой и

внутриклеточным пространством (Schwab, Dermody, 2021). Помимо физико-химических свойств поллютантов, значительную роль играют биологические характеристики самого растения: видовая принадлежность, определяющая анатомо-морфологические особенности корневой системы и проницаемость клеточных мембран, а также возраст растений. (Горобцова и др., 2006; Shi et al., 2017; Tarigholizadeh et al., 2023). Также, ПАУ могут напрямую проникать в растения из загрязненной атмосферы посредством осаждения газовой фазы или фазы частиц на кутикуле или посредством устьичной диффузии или поглощения. Поглощение листьями в основном зависит от концентрации ПАУ в атмосфере, переменных окружающей среды, плотности и площади поверхности листа (Desalme et al., 2013; Gworek et al., 2016; De Nicola et al., 2017). Благодаря высокой гидрофобности и липофильности молекулы полициклических ароматических углеводородов обладают способностью растворяться в липидсодержащих структурах, что обеспечивает их эффективное проникновение в листья растений. Транслокация ПАУ происходит через липидные компоненты клеточных стенок, включая эпикутикулярные воска и липидный бислой плазматических мембран, а также через кутикулярный слой, выполняющий защитную функцию и покрывающий эпидермис листа. После проникновения в растительные ткани молекулы ПАУ вовлекаются в сложные метаболические и ферментативные процессы, инициируемые растением в ответ на поступление ксенобиотиков. В ходе этих процессов исходные гидрофобные соединения подвергаются последовательным структурным и химическим модификациям (Kvesitadze et al., 2009; Sun et al., 2018).

Воздействие ПАУ на структурную организацию растений отличается значительным разнообразием, что обусловлено способностью различных представителей этой группы соединений избирательно концентрироваться в разных клеточных структурах и оказывать на них специфическое действие в зависимости от их молекулярной массы, конфигурации бензольных колец и

физико-химических свойств (гидрофобности, поляризуемости и способности к π - π -взаимодействиям). Основным путём поступления ПАУ в растительный организм является поглощение через корневую систему из почвенного раствора. На начальном этапе молекулы поллютантов адсорбируются на поверхности корней за счёт электростатических и гидрофобных взаимодействий с компонентами клеточной стенки. В последующем они пассивно или с участием транспортных белков переходят в апопластическое пространство, проникают через плазмалемму и достигают клеточных стенок соседних клеток, где частично задерживаются и накапливаются. Затем ПАУ транспортируются внутрь клеток и последовательно распределяются по субклеточным компартментам, окончательно депонируясь в вакуолях, что рассматривается как один из механизмов детоксикации и изоляции ксенобиотиков от метаболически активных органелл (цитозоля, митохондрий, хлоропластов) (Wild et al., 2005; Zhan et al., 2018; Rajput et al., 2021). Степень накопления ПАУ в различных клеточных структурах зависит от липидного состава мембран, наличия специфических связывающих белков и активности систем активного выведения ксенобиотиков.

В настоящее время значительное число отечественных и зарубежных научных исследований посвящено изучению накопления и трансформации ПАУ в растениях, произрастающих в импактных зонах различных промышленных предприятий (De Nicola et al., 2015; El Amrani et al., 2015; Cave-Radet et al., 2020; Sushkova et al., 2020a; 2021a; Rajput et al., 2021). Анализируют не только суммарное количество 16 приоритетных ПАУ, так и содержание отдельных их представителей, которые различаются по молекулярной массе, числу ароматических колец и, соответственно, по токсичности и биодоступности. Особый интерес представляют исследования на территориях с длительной историей техногенного загрязнения. Особый интерес представляет анализ закономерностей накопления ПАУ в зависимости от удалённости от источника эмиссии, вида растений и

молекулярно-массовых характеристик самих поллютантов. В работе Калугиной с соавторами (2015), выполненной на техногенно-загрязнённых территориях в зоне влияния предприятия алюминиевой промышленности, установлено, что содержание в сосновой хвое 16 приоритетных ПАУ закономерно снижается по мере удаления от источника эмиссии с 6000 нг/г до 100 нг/г на удалении 50 км. Также было отмечено, что большую часть аккумулированных ПАУ растениями составляли 3-4-х кольчатые соединения, что свидетельствует о преимущественном накоплении средне- и низкомолекулярных ПАУ по сравнению с высокомолекулярными канцерогенами. Аналогичные тенденции выявлены в исследовании Белых (2009), в котором показано, что при анализе накопления 10 ПАУ в растениях картофеля наиболее активно аккумулировались именно 3- и 4-кольчатые соединения. Другие исследователи проводили исследование по определению ПАУ в овощных культурах. В работе установлено, что содержание суммы 16 ПАУ в растениях на загрязнённом участке и составило более 600 нг/г (Тао et al., 2004). Полученные данные в совокупности свидетельствуют о том, что накопление ПАУ в растительной продукции является значимым фактором экологического риска, а его интенсивность определяется как уровнем загрязнения среды, так и видовыми особенностями растений и молекулярной структурой самих поллютантов.

Наряду с исследованиями, направленными на мониторинг суммарного содержания ПАУ в объектах окружающей среды, активно проводятся работы по идентификации, количественному определению и изучению воздействия отдельных представителей данного класса соединений. Наибольшее внимание исследователей уделяется таким соединениям, как нафталин (2-кольчатый), фенантрен (3-кольчатый), пирен (4-кольчатый) и бенз(а)пирен (5-кольчатый), который рассматривается в качестве наиболее токсичного и канцерогенного маркера загрязнения ПАУ. В работах ряда исследователей (Угрехелидзе, 1976; Турусов, 1984; El Amrani et al., 2015; Cave-Radet et al., 2020) была убедительно

продемонстрирована активная роль растительных организмов в процессах трансформации БаП, включая его частичную деструкцию и конъюгацию с эндогенными соединениями. Согласно имеющимся в научной литературе данным, БаП способен к акропетальной транслокации в растительном организме, то есть к направленному перемещению от корневой системы, через которую осуществляется основное поглощение поллютанта из почвенного раствора, к надземным вегетативным (стебли, листья) и генеративным (цветки, плоды, семена) органам. Данный транспорт осуществляется преимущественно по ксилеме с восходящим током воды и растворённых в ней минеральных веществ, что обеспечивает распределение ксенобиотика по всем тканям и органам растения. Наряду с этим, БаП может подвергаться полной минерализации или частичной деструкции в ходе сложных многостадийных метаболических процессов, протекающих в растительных тканях при участии ферментных систем. Данные процессы в первую очередь обусловлены способностью структур клеток, в частности лигнина - ароматического полимера клеточной стенки, - связывать молекулы БаП и его метаболиты, что приводит к их иммобилизации и снижению подвижности в растительных тканях (Слепян, 1979; Cave-Radet et al., 2020). Лигнин, обладая разветвлённой трёхмерной структурой и многочисленными фенольными гидроксильными группами, способен образовывать прочные комплексы с ароматическими ксенобиотиками, что рассматривается как один из ключевых механизмов детоксикации растений при загрязнении среды ПАУ. Тем не менее, полная минерализация БаП в растительном организме, как правило, не достигается, и его метаболиты могут сохраняться в тканях длительное время, что необходимо учитывать при оценке рисков вовлечения ПАУ в трофические цепи.

В экспериментальных исследованиях с использованием БаП, меченного радиоактивным изотопом тритий (^3H), было показано, что наиболее активное поглощение данного поллютанта происходит в зоне растущей прикорневой части стебля, что обусловлено высокой метаболической активностью

меристематических тканей и интенсивным транспортом воды и питательных веществ в этой зоне (Черниченко, 1979). В работе Дурмишидзе с соавторами (1979) была продемонстрирована способность как листовых, так и корневых тканей растений усваивать и метаболически трансформировать молекулы БаП с участием ферментных систем, локализованных в различных субклеточных компартментах. Установлено, что внутриклеточная локализация БаП происходит преимущественно в митохондриях и пластидах, которые являются главными окислительными органеллами клетки, где сосредоточены ключевые ферменты энергетического метаболизма и системы биотрансформации ксенобиотиков (Дурмишидзе и др., 1979). При повышении содержания БаП в тканях до токсических концентраций наблюдаются выраженные ультраструктурные нарушения: дезорганизация и агрегация органелл, уменьшение их линейных размеров и объёма, частичный лизис клеток, изменение формы ядрышка, что свидетельствует о глубоких дегенеративных изменениях на клеточном и субклеточном уровнях. Указанные нарушения могут приводить к снижению функциональной активности поражённых тканей, угнетению фотосинтеза, дыхания и синтетических процессов, что в итоге отражается на росте, развитии и продуктивности растений.

Способность корневых систем растений к поглощению БаП из почвенного раствора и последующей транслокации этого поллютанта в надземные вегетативные органы впервые была экспериментально подтверждена на примере пшеницы и ржи. В дальнейшем данная закономерность была верифицирована для широкого круга сельскохозяйственных и дикорастущих видов. (Угрехелидзе, 1976; Zhan et al., 2018; Tarigholizadeh et al., 2023). Основным механизмом проникновения БаП в корни выступает пассивная диффузия - процесс, при котором молекулы поллютанта перемещаются из почвенного раствора в апопластическое пространство клеточной стенки, по градиенту концентрации. Данный механизм реализуется благодаря гидрофобности БаП, а также его

жирорастворимости и взаимодействию с липидными компонентами. Эффективность поглощения БАП корневой системой растений зависит от комплекса абиотических факторов. К числу важнейших условий, обеспечивающих активное поступление поллютанта в растение, относятся: температура окружающей среды не ниже 10 °С (поскольку снижение температуры приводит к замедлению диффузионных процессов и уменьшению проницаемости клеточных мембран) и слабокислая или кислая реакция почвенного раствора, которая способствует десорбции БАП с почвенных частиц и увеличению его концентрации в растворённой, биодоступной форме (Thorsen et al., 2004). Ввиду крайне низкой растворимости БАП в воде именно такие гидрохимические и температурные условия являются определяющими для его поступления в растение, поскольку они повышают долю свободных, не связанных с органическим веществом почвы молекул поллютанта, способных к диффузии через корневой барьер (Пенин и др., 1991).

Экспериментальные данные, полученные Джамбетовой с коллегами (2005), убедительно свидетельствуют о подавлении репродуктивных и вегетативных функций растений под действием ПАУ. Зафиксировано, что воздействие полиаренов вызывает достоверное уменьшение количества соцветий на генеративном побеге, снижение числа семян на одно соцветие и значительное падение всхожести семенного материала. Ингибирующее действие ПАУ распространяется также на ключевые этапы онтогенеза растений, включая закладку и дифференциацию генеративных почек, формирование цветков и процессы гаметогенеза. Наличие прямой корреляционной связи между снижением фертильности растений и накоплением поллютантов в репродуктивных тканях подтверждает непосредственное вовлечение ПАУ в нарушение генеративной функции. Помимо физиолого-биохимических нарушений, авторами выявлено значительное увеличение частоты хромосомных aberrаций в

меристематических клетках корней и в клетках генеративных органов. Согласно полученным данным, частота хромосомных нарушений у растений, произрастающих на загрязнённых ПАУ почвах, возрастала в 4-10 раз по сравнению с контрольными растениями, выращенными на незагрязнённых субстратах (Джамбетова и др., 2005). ПАУ, проявляя цитотоксичность, способны ингибировать митотическое деление клеток (вызывая задержку прохождения митоза на различных стадиях), а также подавлять процессы растяжения (элонгации) клеток за счёт нарушения синтеза и организации компонентов клеточной стенки (Ge et al., 2012; Considine, Foyer, 2021; Xu et al., 2023). Важнейшим механизмом токсичности ПАУ на клеточном уровне является индукция окислительного стресса. Под действием ПАУ в растительных клетках резко возрастает генерация активных форм кислорода. Перекисное окисление липидов представляет собой каскадный цепной процесс свободнорадикального окисления, в ходе которого происходит деградация полиненасыщенных жирных кислот, входящих в состав мембранных фосфолипидов, с образованием токсичных альдегидов. В результате изменяется структура и текучесть липидного бислоя, нарушается барьерная функция мембран, увеличивается их проницаемость, происходит инактивация мембрансвязанных ферментов, повреждение ионных каналов и рецепторов. Следствием окислительного стресса являются также прямое повреждение нуклеиновых кислот, деградация белков и запуск программной клеточной гибели (апоптоза). Поскольку метаболическая трансформация и частичная деградация ПАУ в растительной клетке происходят преимущественно в тилакоидах хлоропластов - мембранных компартментах, где локализованы основные компоненты фотосинтетической электрон-транспортной цепи, вполне вероятно, что ПАУ и их реакционноспособные метаболиты оказывают прямое воздействие на упорядоченную архитектуру хлоропластов и функциональную активность фотосинтетического аппарата (Sun et al., 2011; Sushkova et al., 2021a).

Достигая плазматической мембраны и внутриклеточных мембранных структур, поллютанты вызывают увеличение их проницаемости и нарушают целостность липидного бислоя. Данные изменения могут быть обусловлены несколькими взаимосвязанными механизмами. Во-первых, происходит снижение содержания сульфгидрильных (тиоловых) групп (SH) в мембранных белках вследствие их окисления или ковалентной модификации реакционноспособными метаболитами ПАУ. Это приводит к образованию дополнительных дисульфидных связей между полипептидными цепями, изменению конформации и агрегации белков, что нарушает их транспортную и рецепторную функции. Во-вторых, изменяется соотношение ионов водорода (H^+) и кальция (Ca^{2+}) в примембранных микросредах, что влияет на активность Ca^{2+} -зависимых сигнальных систем и на стабильность мембранного потенциала. В-третьих, вследствие накопления продуктов перекисного окисления липидов - токсичных альдегидов, кетонов и гидроперекисей - в мембранных липидах формируются дефектные области (Pearlman et al., 1984). Совокупное действие этих механизмов приводит к дезорганизации липидного бислоя, денатурации белков и угнетению активности мембраносвязанных ферментов).

Многочисленными экспериментальными исследованиями, проведёнными на различных модельных объектах, установлено значительное ингибирующее воздействие ПАУ как на первичные, так и на вторичные процессы фотосинтеза. Многогранный токсический эффект ПАУ, наблюдаемый у обработанных растений, в первую очередь обусловлен их высокой гидрофобностью и липофильностью, что обеспечивает способность этих соединений накапливаться в тилакоидных мембранах хлоропластов - основных компартментах, где локализованы компоненты фотосинтетической электрон-транспортной цепи (Duxbury et al., 1997; Jajoo, 2017; Tomar et al., 2019). Встраивание молекул ПАУ в липидный бислой мембран вызывает конформационные изменения в структуре мембранных белковых комплексов

(фотосистем, цитохромного b_6f -комплекса, АТФ-синтазы), что закономерно приводит к нарушению транспорта электронов ФСII (Aksmann, Tukaĵ, 2008). Установлено, что антрацен оказывает многоуровневое ингибирующее действие на фотосинтетический аппарат зелёной водоросли. Данный поллютант снижает фотосинтетическую активность за счёт нескольких взаимосвязанных механизмов. Во-первых, антрацен уменьшает квантовую эффективность захвата электронов, что проявляется в снижении способности ФС II улавливать и преобразовывать световую энергию. Во-вторых, наблюдается замедление транспорта электронов по электрон-транспортной цепи, связывающей ФС II и I, что приводит к нарушению генерации протонного градиента и, как следствие, снижению синтеза АТФ. В-третьих, происходит подавление функциональной активности как ФС II, так и ФС I, что усугубляет общее угнетение световой фазы фотосинтеза. Кроме того, в клетках водорослей, обработанных антраценом, зафиксировано снижение активности кислород-выделяющего комплекса. Данный факт свидетельствует о прямом нарушении процесса фотолиза воды - первичной реакции фотосинтеза, в результате которой происходит разложение воды с образованием молекулярного кислорода, протонов и электронов. Следствием этого является уменьшение продукции кислорода, нарушение генерации протонного градиента и снижение синтеза АТФ. Наряду с угнетением световой фазы, антрацен ингибирует ферментативные реакции фиксации углекислого газа в цикле Кальвина. Это дополнительно снижает интенсивность темновой фазы фотосинтеза и ограничивает продукцию органического вещества. Таким образом, антрацен оказывает комплексное токсическое действие на фотосинтетический аппарат, одновременно нарушая как светозависимые, так и темновые процессы, что приводит к глубокому угнетению первичного метаболизма растительной клетки (Aksmann, Tukaĵ, 2008; Huang et al., 1997). Аналогичные негативные эффекты установлены и для других широко распространённых ПАУ, в частности для фенантрена и пирена.

На высших растениях под действием фенантрена и пирена зарегистрирован комплекс взаимосвязанных нарушений: снижение интенсивности фотосинтеза (уменьшение скорости поглощения CO_2); уменьшение содержания фотосинтетических пигментов (хлорофиллов а и b и каротиноидов), что связано с ингибированием их биосинтеза или ускорением деградации; снижение stomатальной проводимости, что ограничивает поступление CO_2 в лист; ухудшение максимального квантового выхода ФСII, что указывает на повреждение реакционных центров ФСII; снижение эффективного квантового выхода ФСII, что отражает замедление транспорта электронов; а также уменьшение коэффициента фотохимического тушения, что свидетельствует о снижении доли открытых (активных) реакционных центров ФСII и, как следствие, о замедлении процессов восстановления первичных акцепторов электронов. Эти изменения свидетельствуют о множественных точках приложения токсического действия ПАУ в фотосинтетическом аппарате - от первичных световых реакций до терминальных этапов. Токсическое воздействие на фотосинтетический аппарат растений приводит к снижению роста растений и уменьшению продукции биомассы, что имеет существенное экологическое и агрономическое значение (Jaјoo, 2017).

Мониторинговые исследования и исследования связанные с изучением влияния ПАУ на растения проводятся как на сельскохозяйственных видах растений, так и на дикорастущей растительности (Tao et al., 2004; Tian et al., 2018; Fedorenko et al., 2021; Sushkova et al., 2021a; Сушкова и др., 2020). Накапливаясь в дикорастущей растительности, а также на территории пастбищ ПАУ вовлекаются в пищевые цепи, что может негативно сказываться на домашнем скоте. Поступление ПАУ с пищей является основным источником воздействия на человека (Mumtaz et al., 1996; Phillips, 1999; Falco et al., 2005). Хотя данные исследований на животных показывают, что различные ПАУ могут быть связаны с различными негативными последствиями для здоровья (IARC, 1987; Mumtaz et al., 1996). Martí-Cid с

коллегами (2008) проанализировав пищу из 12 городов Каталонии на наличие ПАУ, пришел к выводу, что взрослый мужчина потребляет с пищей в день около 12 мкг/кг ПАУ, что может негативно сказываться на здоровье. Канцерогенные ПАУ оказывают влияние на частоту онкологических заболеваний, преимущественно поражая лёгкие и желудок. Канцерогенные ПАУ вносят существенный вклад в этиологию онкологических заболеваний человека, преимущественно поражая органы дыхания (лёгкие) и пищеварительного тракта (желудок). Эпидемиологические и экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что основным путём индукции злокачественных новообразований под действием ПАУ является локальное воздействие на ткани, непосредственно контактирующие с поллютантом (IARC, 1987; Maciejczyk et al., 2023).

1.3. Методы ремедиации почв, загрязненных полициклическими ароматическими углеводородами

Загрязнение поллютантами на определенных территориях обычно зависит от типа их использования. Поступление ПАУ в компоненты окружающей среды непосредственно связано с комплексом антропогенных процессов и видов деятельности. К числу ключевых источников относятся: добыча, транспортировка и переработка органического топлива, что сопровождается как плановыми выбросами, так и аварийными разливами, интенсивное воздействие автотранспорта и железнодорожного транспорта, функционирование объектов топливно-энергетического комплекса, деятельность нефтехимических производств, а также производство строительных материалов (Yunker et al., 2012; Цибарт и Геннадиев, 2013; Kurpusamy et al., 2017). Рост численности населения закономерно ведет к интенсификации промышленного производства, что приводит как к увеличению антропогенной нагрузки, так и комплексному единовременному воздействию множества источников загрязнения на компоненты ландшафтов,

вследствие чего проявляются эффекты загрязнения территорий, как промышленных, так и сельскохозяйственных.

Загрязнение ПАУ привлекает особое внимание исследователей по нескольким причинам (Cachada et al., 2012; Peng et al., 2013; Abakumov et al., 2015; Sushkova et al., 2018, 2020a; Dudnikova et al., 2023). Во-первых, основные источники этих соединений, включая транспортные средства и объекты топливно-энергетического комплекса, имеют широкое распространение. Во-вторых, загрязнение ПАУ фиксируется в почвах любых ландшафтов, включая отдалённые районы мира (Abakumov et al., 2015). В-третьих, высокая устойчивость данных веществ к деградации в почвенной среде позволяет использовать их в качестве индикаторов длительности и интенсивности антропогенного воздействия. Наряду с острым и хроническим токсическим действием на живые организмы, ПАУ характеризуются способностью вызывать серьёзные мутагенные, тератогенные и канцерогенные эффекты (Schwarzbauer, Jovančićević, 2018). В связи с этим актуальной задачей современной экологии и почвоведения является разработка и внедрение специализированных методов и подходов к ремедиации почв, загрязнённых ПАУ. Такие методы должны обеспечивать не только снижение суммарного содержания поллютантов, но и, в первую очередь, уменьшение их биодоступности и токсического потенциала.

К настоящему времени, благодаря развитию природоохранных технологий, накоплен значительный опыт в области ремедиации почв, подвергшихся загрязнению как неорганическими, так и органическими веществами. Предложенные методы, как известно, различаются по целому ряду ключевых параметров: лежащему в их основе механизму, эффективности очистки, экономическим издержкам и, что немаловажно, степени антропогенного воздействия на саму почвенную среду. Применительно к почвам, загрязнённым ПАУ, принято выделять три основные группы методов - физические, химические и биологические (Kurpusamy et al., 2017; Lawal,

2017; Sakshi et al., 2019). К физическим методам относятся: экстракция органическими растворителями, термическая десорбция, микроволновой нагрев, а также электрокинетические методы. Химические методы включают реагентное окисление, а также фотокаталитическую деградацию. Биологические методы представлены микробной биоремедиацией, компостированием, фиторемедиацией, а также их комбинациями и др.

Выбор конкретного подхода или их сочетания определяется комплексом факторов: типом и концентрацией ПАУ (молекулярная масса, количество колец, гидрофобность), физико-химическими свойствами почвы (гранулометрический состав, содержание органического вещества, pH), гидрогеологическими условиями, наличием сопутствующих поллютантов (тяжёлых металлов, хлорированных соединений), а также анализом экологических и экономических рисков, связанных с возможными побочными эффектами (Khodadoust et al., 2000). Физические и химические методы традиционно рассматриваются как высокоэффективные, обеспечивающие быстрое снижение концентрации ПАУ в почве. Однако они характеризуются значительной энергоёмкостью, высокой стоимостью, необходимостью выемки и перемещения больших объёмов грунта, а также потенциальной возможностью образования вторичных, более токсичных продуктов трансформации (Huang et al., 2012; Cameselle, Gouveia, 2018). В связи с этим в последние десятилетия наблюдается устойчивый тренд в сторону разработки и внедрения биологических методов и их комбинаций с физико-химическими подходами, что позволяет достигать оптимального баланса между эффективностью, экономической целесообразностью и экологической безопасностью. Основным биологическим методом удаления ПАУ из почв - биоремедиация, которая включает использование живых организмов (микроорганизмов, растений, грибов) для деградации, трансформации или иммобилизации ПАУ. Следует подчеркнуть, что лидирующие позиции среди методов очистки почв от ПАУ в настоящее время по-прежнему занимают

фиторемедиация, основанная на применении высших растений-аккумуляторов, и микробиологическая ремедиация, которая использует бактерии-деструкторы (Azubuike et al., 2016; Guo et al., 2017; Fuentes et al., 2018). Это объясняется низкой стоимостью биологических методов по сравнению с физико-химическими; их гибкостью и возможностью применения *in situ* (непосредственно на месте загрязнения без выемки и перемещения больших объёмов почвы); а также широким диапазоном климатических условий, типов почв, а также уровней загрязнения, для которых могут быть адаптированы данные подходы (Peer et al., 2005). Кроме того, биоремедиация, в отличие от деструктивных физико-химических методов, может приводить к полной минерализации ПАУ до экологически безопасных конечных продуктов (углекислый газ, вода, биомасса), а не просто к переносу загрязнителя из одной фазы в другую. В то же время, эффективность биоремедиации не является постоянной величиной: она существенно зависит от качества проведённых работ (предварительное изучение микробного сообщества, подбор эффективных штаммов-деструкторов, оптимизация условий - pH, влажности, температуры, внесение питательных добавок), а также от правильного выбора конкретной технологии. Кроме того, методы биоремедиации достаточно трудоёмки, требуют длительного времени от нескольких месяцев до нескольких лет для достижения целевых показателей очистки, а также в основном используются для сельскохозяйственных земель, где уровень загрязнения не является высоким (Paudyn et al., 2008).

Фиторемедиация - один из наиболее экологически безопасных методов биологической очистки почв, загрязнённых органическими поллютантами. Данный подход основывается на естественных физиолого-биохимических способностях растений, как правило, отдельных специфических видов-гипераккумуляторов или толерантных видов, непосредственно накапливать токсические соединения в своих тканях и метаболически трансформировать

их с участием внутриклеточных ферментов. Кроме того, растения способны косвенно оказывать влияние на биологические свойства почв, в частности на активность метаболизма и структурно-функциональные особенности ризосферного микробного сообщества - зоны почвы, находящейся под непосредственным влиянием корневых экссудатов. Выделяемые корнями экссудаты служат дополнительным источником углерода и энергии для ризобактерий и микоризных грибов, стимулируя их рост и активность, что, в свою очередь, приводит к усилению деградации ПАУ за счёт явлений кометаболизма и синергизма между растением и ризосферными микроорганизмами (Lyu et al., 2014). К числу бесспорных преимуществ фиторемедиационного подхода относится хорошо проработанная теоретическая база, прозрачность задействованных механизмов и детальная изученность прикладных аспектов технологии (Schwitzer et al., 2002; Cristaldi et al., 2017). Практическое применение данного метода давно освоено частными экологическими компаниями в США и Канаде, которые на протяжении многих лет успешно реализуют проекты по восстановлению загрязнённых территорий с использованием растений (Sharma, Pandey, 2014). Отличительной особенностью фиторемедиации является минимальная потребность в квалифицированном сопровождении и возможность её проведения в течение длительного времени без существенных дополнительных затрат. Кроме того, растительная биомасса, накопленная в процессе очистки загрязнённых ПАУ почв, не подлежит обязательной утилизации как отход, а может быть вовлечена во вторичный оборот в качестве возобновляемого сырья для производства биотоплива или получения энергии (Dastyar et al., 2019; Yuan et al., 2019). Дополнительные перспективы открывает использование генетически модифицированных растений, созданных для усиления деструкции конкретных поллютантов, однако потенциальные экологические риски, связанные с их применением, требуют тщательной оценки в каждом конкретном случае (Burges et al., 2017).

В научной литературе накоплен значительный объём данных, свидетельствующих о том, что внесение компоста является одним из перспективных направлений рекультивации почв, загрязнённых органическими и неорганическими поллютантами (Huang et al., 2008; Alburquerque et al., 2009; Fernandez et al., 2009; Gandolfi et al., 2010; Huang et al., 2010; Yu et al., 2011; Zeng et al., 2011; Chen M. et al., 2015). Компост, как источник органического вещества и гуминовых соединений, способствует улучшению агрохимических свойств почв, стимулирует развитие аборигенной микробиоты и повышает её деградационный потенциал в отношении стойких органических ксенобиотиков. Тем не менее, широкое практическое применение компостирования при очистке ПАУ-загрязнённых почв сдерживается рядом нерешённых вопросов, требующих дополнительного изучения. Минерализуясь, органическое вещество, входящее в состав компоста способно вызывать изменения pH почвенной среды, что, в свою очередь, неизбежно сказывается на биодоступности загрязнителей и их миграционной способности (Clemente et al., 2006). Несмотря на то, что отдельные микроорганизмы-деструкторы уже выделены, а механизмы их действия детально охарактеризованы, процессы трансформации и динамика микробных сообществ в компостированных ПАУ-загрязнённых почвах остаются, тем не менее, недостаточно изученными (Di Gennaro et al., 2009). Более того, практически вне поля зрения исследователей остаются процессы межкомпонентного взаимодействия между различными классами загрязняющих веществ при внесении компоста, что также требует дальнейшего изучения.

Помимо традиционных методов биологической очистки загрязнённых грунтов, широкое применение находят физические способы рекультивации, среди которых наиболее доступным и технологически простым является термическая обработка, в частности прокаливание почвы (Wang et al., 2018). К числу основных преимуществ данного метода относятся высокая

производительность, оперативность реализации и технологическая доступность, что делает его особенно привлекательным для оперативного восстановления небольших по площади участков при экстренном восстановлении небольших участков при ликвидации последствий аварийных разливов и техногенных аварий. Быстрота выполнения работ и минимальные требования к специальному оборудованию позволяют применять этот метод в условиях ограниченного времени и ресурсов, что особенно важно при возникновении чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера. Однако на сегодняшний день высокая эффективность данного метода доказана главным образом при удалении ртутьсодержащих отходов, тогда как его применимость для деструкции ПАУ остаётся недостаточно изученной. Эффективность удаления ПАУ требует проведения дополнительных экспериментальных исследований, включающих оценку влияния различных типов почв, концентраций загрязнителей и режимов обработки на степень деградации этих стойких органических соединений (Chang, Yen, 2006; Taube et al., 2008; Busto et al., 2011). И вопрос состоит в том, может ли эта технология также использоваться для детоксикации ПАУ в почвах и требует дальнейших исследований, поскольку температура играет важную роль в удалении ПАУ (Wang et al., 2018). Показано, что оптимальная температура удаления нафталина составляла 500 °С, вместе с тем, для флуорантена составила не менее 700 °С, при этом время прокаливания не оказывало значительного влияния. В целом при прокаливании при 700 °С в течение 0,5 ч, эффективность удаления исследованных загрязнителей составила 96,95%, 98,41%, 98,49% и 98,04% (Wang et al., 2006).

Особого внимания заслуживают подходы, основанные на внесении различных мелиорантов. В частности, применение минеральных сорбентов, включая глинистые минералы, является эффективным методом для ремедиации почв, загрязнённых ПАУ. Основной принцип действия

минеральных добавок заключается в их способности к сорбции и, как следствие, к стабилизации загрязняющих веществ (Saeedi et al., 2018).

К числу других перспективных, но пока ещё ограниченно распространённых методов восстановления почв, загрязнённых ПАУ, относятся применение углеродных наноструктурных материалов (Rasheed et al., 2019), ультразвуковое воздействие (Shrestha et al., 2009) и некоторые другие подходы.

Таким образом, несмотря на существование значительного числа потенциально применимых методов восстановления почв, загрязнённых органическими веществами, реальная эффективность при ремедиации достигается лишь ограниченным кругом подходов. Следовательно, выбор конкретного направления при проведении мероприятий по восстановлению таких почв должен основываться на детальном анализе изучаемых объектов. Кроме того, ряд аспектов, связанных с возможными рисками и отсроченными последствиями реализации той или иной стратегии, нуждается в дальнейшем изучении.

1.4. Биочар как способ ремедиации почвенных экосистем в условиях техногенного загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами

В последние годы значительную популярность в решении проблемы загрязнения деградированных почв приобрело развитие устойчивых (ресурсосберегающих) технологий (Prior, 2016; Hou et al., 2017; Song et al., 2018). Переход к моделям устойчивого развития может быть реализован путём использования органических отходов в качестве вторичного сырья (Li et al., 2017; Wang et al., 2017) для получения биосорбента - биочара, образующегося в процессе карбонизации. Такой подход позволяет одновременно снизить нагрузку, связанную с утилизацией отходов, и уменьшить уровень загрязнения почв. Биочар представляет собой пористый углеродистый материал с высокой

степенью ароматизации и устойчивостью к деградации, образующийся в результате термического разложения органического сырья в бескислородных условиях (Rangabhashiyam, Balasubramanian, 2019). По сравнению с коммерческим активированным углём, биочар зарекомендовал себя как высокоэффективный и экономически выгодный сорбент для различных загрязняющих веществ (Rangabhashiyam and Balasubramanian, 2019). Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам - высокой сорбционной ёмкости, развитой удельной поверхности, микропористой структуре и способности к ионному обмену - биочар может быть успешно использован для восстановления почв, загрязнённых как органическими, так и неорганическими поллютантами (Shakoor et al., 2020).

К числу основных видов сырья, используемых для производства биочара, относятся отходы переработки сельскохозяйственных культур, твёрдые бытовые отходы, а также навоз, образующийся в животноводстве (Amalina et al., 2022a). Данные отходы относятся как к лигноцеллюлозной, так и к нелигноцеллюлозной биомассе. Лигноцеллюлозная биомасса является хорошим биоресурсом растительных и животных компонентов, включая сельскохозяйственные и древесные отходы, энергетические культуры и твердые бытовые отходы (Krishnan et al., 2021). Нелигноцеллюлозные биомассы, такие как осадки сточных вод и отходы животноводства, из-за сложных и разнообразных компонентов в их составе создают значительные препятствия для использования и утилизации (Grobela et al., 2019). Нелигноцеллюлозная биомасса наносит огромный вред биологической системе, чем лигноцеллюлозная биомасса, из-за более высоких концентраций в составе тяжелых металлов и гетероатомов, таких как азот, фосфор и сера (Senthil, Lee, 2021). Токсичные металлы в нелигноцеллюлозной биомассе могут растворяться в воде, что приводит к загрязнению и накоплению в пищевых цепях (Zhou et al., 2020).

Основными компонентами лигноцеллюлозной биомассы являются целлюлоза (25-50%), гемицеллюлоза (15-40%) и лигнин (10-40%) (Dhyani, Bhaskar, 2018; Li et al., 2020). Целлюлоза является основным структурным элементом клеточной стенки растений, поскольку она обеспечивает прочность клеток и определяет их форму. Гемицеллюлоза и лигнин являются вторым и третьим по распространенности полимерами в лигноцеллюлозной биомассе (Singh et al., 2021). Эти три полимера в первую очередь ответственны за изменение физико-химических свойств биомассы в процессе пиролиза. При этом пиролиз данных полимеров химически различается в зависимости от типа биомассы. Целлюлоза и гемицеллюлоза разрушаются быстрее, чем лигнин, в более коротком диапазоне температуры (Li et al., 2020). Кроме того, биомасса содержит неорганические химические вещества и органические экстрактивные вещества. Неорганические химические вещества, составляющие менее 10% биомассы по весу, в ходе пиролиза превращаются в золу. При нагревании биомассы до 160 °C первым удаляемым компонентом является свободная и связанная вода. Термическая деградация биомассы начинается с улетучивания экстрактивных веществ при температуре 220 °C (Huang et al., 2020). Гемицеллюлоза является второстепенным стабильным полимером и разлагается при температуре от 220 до 315 °C. Целлюлоза высоко полимеризуется и демонстрирует повышенную термостабильность. Она разлагается при температуре от 315 до 400 °C. Лигнин является наиболее сложным элементом для пиролиза из-за его обширного диапазона температуры разложения от 160 до 900 °C (Kandanelli et al., 2018).

Свойства биосорбента, на которые сильно влияют источник исходного сырья и условия пиролиза, используемые для его получения (Tanveer et al., 2018; Kameyama et al., 2019), имеют решающее значение для удаления загрязняющих веществ. Параметры пиролиза такие как скорость нагрева, время выдержки и особенно температура (Saadat et al., 2018; Tomczyk et al., 2020) оказывают влияние на качество получаемого биочара. Например,

полностью карбонизированный биочар, полученный при температуре пиролиза более 500 °С, проявляет более сильную адсорбционную способность по отношению к органическим загрязняющим веществам. Данное свойство присуще сорбенту за счет пониженного количества лабильного органического углерода, а также высокой площади поверхности и количества макро, микро и мезопор. В сравнение, биочар, изготовленный при низких температурах пиролиза до 500 °С может быть охарактеризован меньшими показателями пористости и большим количеством лабильного углерода. Данный слабокарбонизированный биочар характеризуется большим числом кислород содержащих функциональных групп и может быть прекрасным сорбентом при ремедиации слабо загрязненных почв (Panahi et al., 2020). В исследовании Zeng с коллегами (2015) авторы изучали характеристики биосорбента, полученного из древесины бука при температуре пиролиза 600-2000 °С и скорости нагрева 5-450 °С. Авторы выявили, что снижение скорости нагрева и повышение температуры приводит к формированию более карбонизированной структуры биочара. При этом с увеличением скорости нагрева объем пор и площадь поверхности сначала увеличиваются, а затем уменьшаются (Zeng et al., 2015). Показано (Aboulkas et al., 2017), что выход биочара отрицательно коррелирует с температурой, но почти не зависит от скорости нагрева. В работе (Hodgson et al., 2016) обнаружено, что увеличение времени пиролиза (со 120 мин до 360 мин) приводило к снижению образования общего углерода, но увеличивало содержание связанного углерода. Л. Луо с соавторами (Luo et al., 2015) установили, что время нагрева мало повлияло на состав функциональных групп биочара.

Биочар, полученный из древесных и сельскохозяйственных отходов, имеет большую площадь поверхности, чем биочар, полученный из твердых бытовых отходов, навоза и помета (Amalina et al., 2022b). В исследованиях (Liu N. et al., 2015a) были изучены физико-химические свойства биочара, полученного из стеблей сои, кукурузы и риса, а также птичьего помета,

коровьего и свиного, в результате которых было установлено, что объем пор и pH каждого биочара сильно различались в зависимости от используемого сырья. Сырье с высоким содержанием лигнина способствует образованию биочара с высоким содержанием связанного углерода, высокой удельной поверхностью и хорошей ароматической структурой (Jiang et al., 2020). Биомасса, богатая целлюлозой, способствует образованию графитоподобного биочара (Sieben et al., 2016). Кроме того, высокое содержание золы в сырье препятствует образованию ароматического углерода, что приводит к снижению стабильности биочара. Высокое содержание минералов также приводит к высоким значениям pH и низкой пористости биочара, поскольку зола в биочаре может блокировать доступ к микропорам (Wang J., Wang S., 2019).

По данным Продовольственной и сельскохозяйственной Организации Объединенных Наций (FAO, 2023), за период с 2000г. по 2021г. производство основных сельскохозяйственных культур в мире выросло на 54%, достигнув 9,5 млрд тонн. Выращивание зерновых культур, в том числе пшеницы, риса, кукурузы и ячменя, является ведущей отраслью растениеводства каждой страны и в целом играет ключевую роль в развитии национальной экономики и обеспечении продовольственной безопасности. На их долю приходится более половины всех посевных площадей мирового земледелия, а объем мировой торговли зерном за 2022/23г. составил 477 млн. тонн и имеет неуклонную тенденцию к росту (FAO, 2023).

Повышение урожайности сельскохозяйственных культур привело к увеличению количества пожнивных остатков на полях. Так, во всем мире ежегодно производится от 800 до 1000 млн тонн соломы риса, примерно 354 млн. тонн соломы пшеницы, 203 млн. тонн соломы кукурузы и 142 млн. тонн соломы ячменя (Awogbemi, Von Kallon, 2023). Поэтому возникает острая необходимость рационального решения проблемы утилизации отходов растениеводства с одновременным получением продуктов с улучшенными

характеристиками. Несмотря на то, что растительные остатки считаются возобновляемым и богатым углеродом сырьем для получения различных материалов, топлива и энергии, традиционные методы их утилизации, облегчающие обработку почвы в дальнейшем, приводят к значительному загрязнению воздуха и потере питательных веществ (OanH et al., 2018; Chungcharoen, Srisang, 2020; Alhazmi, Loy, 2021). Следует отметить, что в каждом регионе, специализирующемся на выращивании и производстве той или иной сельскохозяйственной продукции, образуется огромное количество отходов, оказывающее негативное воздействие на окружающую среду. Поскольку количество образующихся пожнивных остатков, их состав и свойства различны, необходимо разрабатывать и применять соответствующие способы утилизации для каждого отхода отдельно. Для Ростовской области выгодным является получение биочара из лузги подсолнечника. Так как в Ростовской области одной из основных культур, которая занимает 1/3 всех посевных площадей является подсолнечник. В следствии чего происходит накопление лузги подсолнечника до 300 тыс. тонн в год (Бурачевская и др., 2021). Биочар, получаемый из лузги подсолнечника, обладает рядом преимуществ, а именно имеет развитую систему пор и обладает высокой площадью поверхности, а также имеет в своем составе различные функциональные группы, что делает такой биочар эффективным сорбентом для ремедиации загрязнённых почв (Sushkova et al., 2021b). В связи с тем, что в Ростовской области имеются многотоннажные запасы отходов переработки подсолнечника, то в данном исследовании использованный биочар был изготовлен из лузги подсолнечника.

1.5. Микроорганизмы-деструкторы полициклических ароматических углеводородов и их роль в биоремедиации загрязненных почв

Практически во всех компонентах природных экосистем ПАУ могут подвергаться разнообразным физическим и химическим превращениям, включая фотохимическое окисление на поверхности почвы и листьев, гидролиз в водной среде, а также сорбционно-десорбционные процессы, влияющие на их подвижность и доступность. Однако основным механизмом самоочищения почв, водных сред, а также растительных и животных организмов от ПАУ и других органических ксенобиотиков считается именно биodeградация - процесс ферментативной трансформации, ведущий к деструкции ароматических колец и образованию менее токсичных или полностью минерализованных продуктов (Ровинский и др., 1988).

Способностью к трансформации и деструкции ПАУ обладают представители почти всех царств живых организмов, включая бактерии, как аэробные, так и анаэробные, грибы, в том числе базидиомицет, водоросли, высшие растения - ферментативные системы детоксикации ксенобиотиков, и, в ограниченной степени, некоторые группы беспозвоночных животных через симбиотическую микрофлору кишечника. Однако метаболические пути, ферментативные системы и конечные продукты деградации существенно различаются между этими таксономическими группами, что обусловлено разной эволюционной историей и биохимической специализацией организмов-деструкторов (Овчинникова, 2011; Турковская и др. 2018). Это разнообразие усложняет экотоксикологическую оценку загрязнённых сред, поскольку некоторые интермедиаты, например, хиноны, эпоксиды, могут обладать более высокой токсичностью и мутагенностью, чем исходные ПАУ.

Почвенные микробные сообщества состоят из разнообразных по функциям, таксономической принадлежности, количеству и разнообразию микроорганизмов, включающих бактерий, грибов, одноклеточных эукариот и архей (Maier et al., 2009; Kamal et al., 2010). Состав сообществ микроорганизмов определяется множеством факторов, таких как уровень кислорода, температура, климат, pH, тип растительности, межмикробные

взаимодействия, концентрации тех или иных веществ, а также предшествующий характер землепользования и агротехнических мероприятий (Chernov, Zhelezova, 2020). Стохастические процессы, например колебания факторов окружающей среды, диффузия веществ, всплески активности определенных функциональных групп микроорганизмов и взаимодействия разных видов между собой также влияют на структуру микробного сообщества (Liébana et al., 2018). Взаимодействие детерминированных и случайных процессов внутри микробных сообществ приводит к расслоению гомогенного микробного сообщества на экологические ниши, занимающие определенное место в преобразовании вещества и энергии (Baran, 2015).

Одним из наиболее значимых факторов внешней среды, способных существенно влиять на структуру микробного сообщества, является загрязнение, то есть попадание в среду веществ определенной химической или функциональной природы в ксенобиотических для человека растений или микроорганизмов концентрациях. Было показано, что загрязняющие вещества, такие как ПАУ и многие другие сокращают видовое разнообразие, создавая селективное преимущество одних групп микроорганизмов в сравнении с другими (Valverde, 2021; Mapelli, 2022). Помимо изменения состава микробного сообщества, поллютанты также могут влиять на его метаболическую активность. Исследования показывают, что попадание в среду поллютантов в ксенобиотических для микробного сообщества концентрациях приводит к изменениям в паттернах экспрессии генов у разных видов микроорганизмов (Wang, Shao, 2021; Xu et al., 2022), в том числе генов деструкции ПАУ (Springael, Top, 2004). Наконец, важно отметить, что вне зависимости от природы поллютанта, загрязнение часто способствует развитию устойчивости к антимикробным препаратам в микробной популяции вследствие явления кросс-резистентности (Xu et al., 2022). Помимо непосредственного воздействия на микробные популяции, загрязняющие

вещества также оказывают косвенный эффект, изменяя параметры окружающей среды, например, изменяя уровень pH или влажности в среде. Подвергаясь длительному воздействию поллютантов, микробное сообщество неизбежно перестраивается, что практически всегда сопровождается сокращением его биоразнообразия, а это, в свою очередь, закономерно приводит к нарушению функциональной целостности почв и ухудшению их экологического состояния (Delegan et al., 2022; Yang et al., 2022).

Тем не менее, микробные сообщества нарушенных экосистем обычно не вымирают полностью, а в той или иной степени изменяются и адаптируются к новым условиям (Hoostal, 2008; Gómez et al., 2016). Высокая скорость репродукции большинства микроорганизмов, простое устройство клеток, метаболическая пластичность, децентрализация и многокомпонентность позволяют микробному сообществу, как единому целому, сохранять высокий адаптивный потенциал в отношении негативных воздействий высокой интенсивности. Многие виды в неблагоприятных условиях не исчезают из сообщества, а сохраняются в виде высокоустойчивых форм, таких как споры и покоящиеся формы (Puspita et al., 2012), создавая «банк разнообразия», обогащающий сообщество в момент возникновения подходящих условий (Lynch, 2015). Наконец, горизонтальный перенос генов от живых или мертвых клеток, плазмид и вирусов позволяет сообществу сохранять и наследовать определенные признаки без привязки к конкретным таксонам, геномам и клеткам (Springael, Top, 2004; Brito, 2021).

Хотя известны основные механизмы, способствующие адаптации микроорганизмов к упомянутым видам загрязнения - использование в качестве источника углерода в случае ПАУ - динамика процессов мало изучена для разных типов экосистем (Griffiths, Philippot, 2013). Кроме того, неизвестны пределы способности микробного сообщества выживать и приходить к новому равновесию в зависимости от интенсивности и продолжительности нагрузки, а также степень, в которой параллельно

развивается устойчивость к другим важным с точки зрения здравоохранения факторам, например, к антибиотикам. Наконец, с фундаментальной и прикладной сторон интересно и то, способны ли техногенно-преобразованные системы возвращаться к прежнему или к сходному с ненарушенными уровнем видового разнообразия и стабильности микробного сообщества.

В связи с вышесказанным, особое значение представляют экосистемы с экстремальной техногенной нагрузкой, где те или иные поллютанты представлены в количествах, которые нигде более не встречаются. Изучение данных экосистем современными методами, такими как разнообразные подходы метагеномики и метатранскриптомики, метаболомный анализ, использование ДНК-чипов и отслеживание молекул, меченых изотопами основных биогенных элементов, могут помочь ответить на данные вопросы.

Бактерии осуществляют метаболизм ПАУ преимущественно с участием оксигеназ, что приводит к образованию разнообразных промежуточных продуктов. Эти метаболиты способны к дальнейшим превращениям вплоть до полной минерализации до воды и диоксида углерода - как с помощью ферментных систем того же организма, так и при участии других компонентов биоценоза, включая грибы и растения. бактериями осуществляется под действием внутриклеточных ферментов после поступления молекул загрязнителя в клетку. Благодаря гидрофобной природе и относительно небольшим размерам молекул низкомолекулярных ПАУ, они способны свободно проникать через бактериальные клеточные стенки и биомембраны. Основным механизмом такого проникновения, согласно современным представлениям, является пассивная диффузия, движущей силой которой служит градиент концентрации поллютанта между внешней средой и цитозолем. Вместе с тем, для некоторых представителей ПАУ (особенно высокомолекулярных) и отдельных штаммов бактерий не исключается существование систем активного транспорта, обеспечивающих

энергозависимый перенос этих соединений через мембрану, хотя данный механизм изучен в меньшей степени (Бабошин, Головлева, 2012).

Наиболее активно бактериальная деградация ПАУ протекает в аэробных условиях, где ключевую роль играют оксигеназы - ферменты, катализирующие включение атомов кислорода в ароматическую структуру. Метаболический путь аэробной деградации включает несколько последовательных этапов. На первом этапе под действием диоксигеназ происходит дигидроксилирование ароматического кольца с образованием *цис*-дигидродиола - соединения, содержащего две гидроксильные группы в *цис*-конфигурации. Образовавшийся *цис*-дигидродиол затем подвергается дегидрированию (обычно с участием дегидрогеназ) с образованием диольного производного, в котором ароматическая структура одного из колец восстанавливается. Второй этап включает расщепление ароматического кольца диоксигеназами дециклизующего типа, которое может осуществляться по одному из двух путей: экстрадиольному (расщепление между одним гидроксильрованным и соседним негидроксильрованным атомами углерода) и интрадиольному (расщепление между атомами углерода, несущими гидроксильные группы). В результате образуются дикарбоновые или монокарбоновые ароматические кислоты. На заключительном этапе эти соединения трансформируются в катехолы (1,2-дигидроксибензолы). Катехолы, в свою очередь, расщепляются специфическими диоксигеназами по *орто*-пути (с разрывом связи между атомами углерода, несущими гидроксильные группы) или *мета*-пути (с разрывом связи между одним гидроксильрованным и соседним атомом углерода), в результате чего образуются промежуточные метаболиты, входящие в цикл трикарбоновых кислот, что обеспечивает полную минерализацию ПАУ до углекислого газа и воды. (Боронин и др., 1995; Бабошин и Головлева, 2012; Ghosal et al., 2016; Турковская и др. 2018).

Ферментативный аппарат бактерий, участвующий в окислении ПАУ (например, нафталина и фенантрена), может функционировать как конститутивно (постоянно, независимо от присутствия субстрата), так и индуцибельно - активируясь в присутствии ПАУ или их метаболитов (Измалкова, 2004, Турковская и др. 2018). Гены, ответственные за утилизацию ПАУ, могут быть локализованы как на плазмидах (внехромосомных генетических элементах, способных к горизонтальному переносу между штаммами), так и в хромосоме (Funtikova et al., 2023). На сегодняшний день пути бактериальной трансформации ПАУ изучены достаточно подробно. Показано существование множества альтернативных механизмов деградации, приводящих к образованию разнообразных метаболитов (Боронин и др., 1995; Seo et al., 2009; Бабошин и Головлева, 2012; Ghosal et al., 2016, Турковская и др. 2018, Deegan et al., 2022). Тем не менее, в литературе постоянно появляются новые сообщения о дополнительных путях трансформации, что свидетельствует о высокой адаптивной пластичности бактериального метаболизма и необходимости дальнейших исследований в этой области.

Основной механизм детоксикации почв при внесении биочаров состоит в прочной сорбции полиаренов по средству π - π взаимодействий с ароматическими доменами поверхности ремедианта (Sharma, 2022). Благодаря обширному поровому пространству биочара происходит увеличение микробиологической активности почв, так как поры являются благоприятной средой для роста и развития микробных сообществ (Schnee et al., 2016). В том числе наблюдается повышение микробиологической активности аборигенных ПАУ-деструкторов при внесении сорбента в загрязненную почву Liu L. et al., 2015). Для усиления эффективности биочара по отношению к деструкции органических поллютантов проводят его инокуляцию штаммами или консорциумом штаммов, способных к биodeградации ПАУ. Ремедиация загрязненных почв с использованием сорбента, инокулированного бактериями-деструкторами полиаренов, выделенными из аборигенной

микрофлоры наиболее целесообразна ввиду их приспособленности к условиям среды и типу загрязнения. При этом наиболее изученными являются штаммы аэробных бактерий (Brzeszcz, Kaszycki, 2018). С учетом комплексности проблемы восстановления почв, загрязненных ПАУ и секвестрации парниковых газов требуется поиск штаммов-деструкторов ПАУ, усиливающих секвестрацию парниковых газов, адаптированных к анаэробным условиям среды.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объект исследования

2.1.1. Мониторинг техногенно-нарушенных почв Ростовской области

Для достижения поставленной цели было заложено 10 стационарных площадок мониторинга, расположенных в пределах двух импактных зон. Первая расположена в зоне влияния Новочеркасской ГРЭС - крупнейшего предприятия топливно-энергетического комплекса России, являющегося основным источником техногенной эмиссии ПАУ в данном районе. В пределах данной зоны было заложено 4 мониторинговые площадки, ориентированные в северо-западном направлении от источника эмиссии, что соответствует розе преобладающих ветров и обеспечивает максимальную аэрогенную нагрузку: Площадка 1н - на расстоянии 1,6 км к северо-западу (СЗ) от НчГРЭС; Площадка 2н - на расстоянии 6,9 км к СЗ; Площадка 3н - на расстоянии 15,0 км к СЗ; Площадка 4н - на расстоянии 20,0 км к СЗ. Почвенный покров исследованных территорий представлен, главным образом, черноземами обыкновенными (Haplic Chernozem по WRB, 2022) и, на площадке 2н, лугово-черноземной почвой (Stagnic Chernozems по WRB, 2022; чернозем гидрометаморфизованный по Классификации почв России, 2004). Почвы характеризуются близкими физико-химическими свойствами, детально описанными в таблице 1. В ходе геоботанических экспедиций установлено, что на площадках мониторинга доминируют многолетние травянистые растения. Основными доминантными видами растений в растительном покрове были: полынь австрийская (*Artemisia austriaca* Jack.), мятлик луговой (*Poa pratensis* L.) и пырей ползучий (*Elytrigia repens* L.). Выбор данных видов обусловлен их повсеместным распространением и потенциальной способностью к аккумуляции загрязнителей.

Вторая зона исследований расположена в пойме реки Северский Донец, на территории бывшего озера Атаманское, которое в период с 1950 по 1990 гг.

функционировало как резервуар-накопитель (шламохранилище) жидких и твёрдых отходов химического комбината «Каменскхимволокно». Длительное техногенное воздействие привело к формированию устойчивого очага загрязнения почв. В пределах бывшего шламонакопителя было заложено 4 мониторинговые площадки (Рисунок 1, 2). Почвенный покров представлен техногенно-трансформированными почвами - хемоземами (Spolic Technosols по WRB, 2022), характеризующимися высоким содержанием поллютантов. Согласно результатам предварительных исследований, почвы мониторинговых площадок 2а-5а характеризуются высоким уровнем техногенного загрязнения поллютантами органической природы. По классификации и диагностике почв России (2004) данные почвы отнесены к хемоземам - техногенно-трансформированным образованиям, формирующимся в условиях длительного поступления химических загрязнителей. Физико-химические свойства изученных хемоземов представлены в таблице 1. В условиях многолетнего химического прессинга неоднородность физических и химических свойств хемоземов, а также процессы переотложения техногенных илов приводят к формированию «захороненных» очагов загрязнения - локальных зон с экстремально высокими концентрациями токсикантов, локализованных на разных глубинах почвенного профиля (Приваленко и др., 2003). Растительный покров исследуемой территории представлен луговой сукцессией, находящейся на «климаксовой» стадии развития. На всех мониторинговых площадках (2а-5а) монодоминантным видом выступает тростник южный (*Phragmites australis* Cav.), который выполняет функцию ценозообразователя и определяет структурно-функциональную организацию фитоценоза (Minkina et al., 2018).

Для оценки уровня загрязнения почв различных импактных зон были заложены площадки мониторинга на территории, характеризующейся охранным режимом почв или испытывающих минимальную техногенную нагрузку, которые были выбраны в качестве объекта сравнения:

1) Территория особо охраняемой природной территории (ООПТ) Персиановской заповедной степи. Данная территория представляет собой уникальный природный объект, на котором в течение длительного времени сохраняется естественное состояние степного биогеоценоза. Отличительной особенностью Персиановской заповедной степи по сравнению с другими степными экосистемами Приазовья и юга России является полное отсутствие антропогенной нагрузки любого типа. На территории ООПТ на протяжении десятилетий исключены любые формы хозяйственной деятельности, включая сенокосение и заготовку трав, выпас сельскохозяйственных животных, распашку земель и сельскохозяйственную обработку почвы, а также поступление промышленных эмиссий от стационарных и передвижных источников загрязнения. Благодаря этому Персиановская заповедная степь сохраняет свои естественные физико-химические свойства, ненарушенную структуру почвенного профиля и природное таксономическое разнообразие растительного покрова. Данное обстоятельство позволяет рассматривать Персиановскую заповедную степь в качестве модельной территории, репрезентативной для оценки регионального геохимического и геоботанического фона. Целинная растительность ООПТ отличается высоким флористическим разнообразием: видовой состав насчитывает 166 видов сосудистых растений, относящихся к различным экологическим группам. Такое разнообразие и отсутствие антропогенной трансформации обеспечивают возможность использования данного участка в качестве геоботанического фона при проведении сравнительных исследований техногенно-нарушенных территорий. Почва данного участка, представленная черноземом обыкновенным карбонатным (Таблица 1), была выбрана в качестве фоновой при описании почв импактной зоны НчГРЭС.

2) Площадка мониторинга № 1а, представленная лугово-черноземной почвой, была выбрана в качестве фоновой для оценки уровня загрязнения при сравнении почв импактной зоны природного отстойника химических отходов

- оз. Атаманское. Мониторинговый участок находится на границе пашни в 265 м от поселка Филипенков и представляет собой пойменный луг с сомкнутым богатым травостоем. Преобладающая ассоциация *Elytrigetum - Artemissiosum* представлена 15 видами растений из 5 семейств. Видовой состав данной площадки включает: доминанты: пырей ползучий (*Elytrigia repens*), амброзия полыннолистная (*Ambrosia artemisiifolia*), полынь австрийская (*Artemisia austriaca* Jacq.). Дополнительно с площадки мониторинга №2н импактной зоны НЧГРЭС был отобран тростник южный (*Phragmites australis* Cav.). Отбор почвенных и растительных образцов осуществляли в соответствии с требованиями нормативных документов: ГОСТ 17.4.3.01-2017.

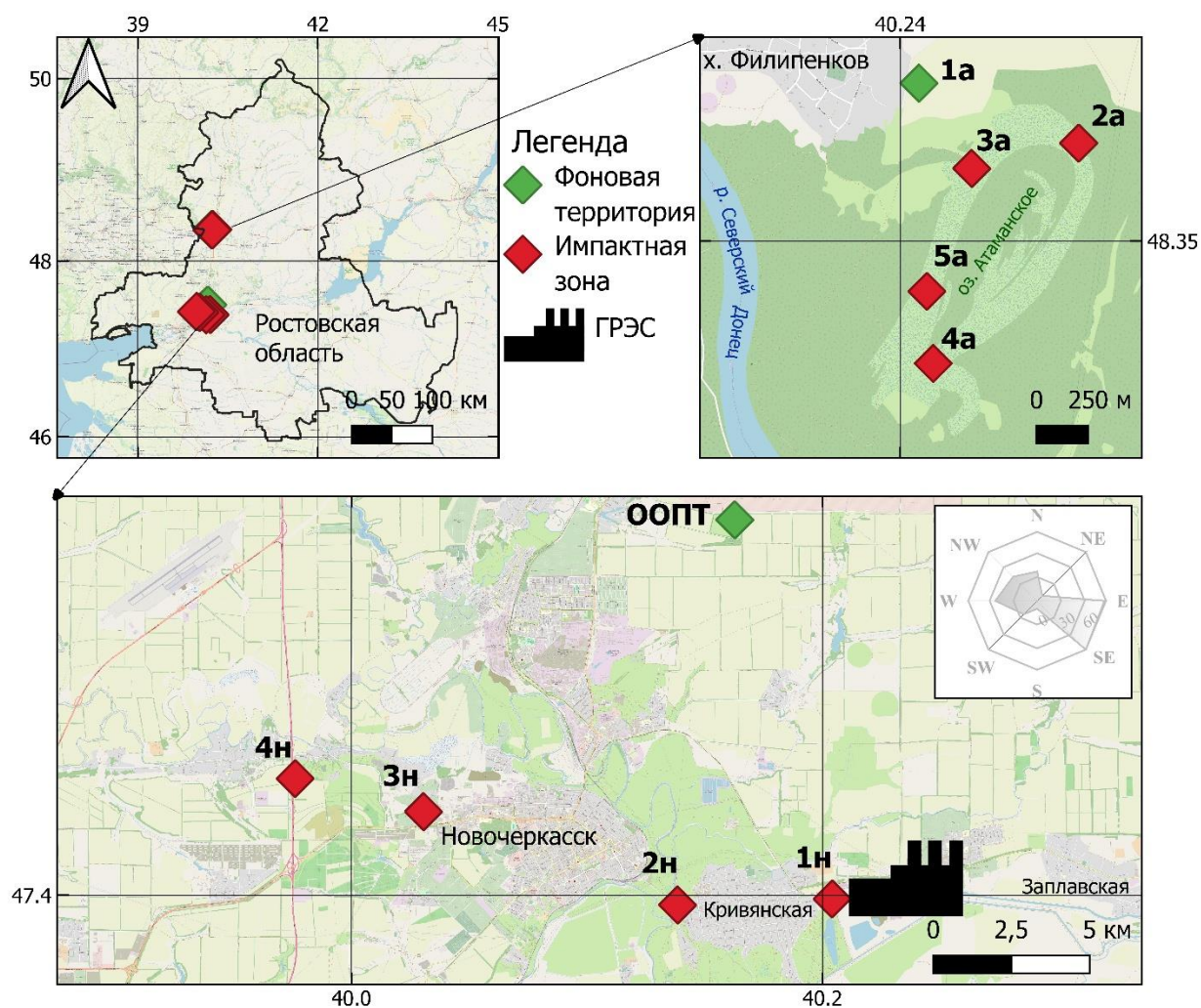


Рисунок 1 - Картосхема расположения площадок мониторинга

А



Б



Рисунок 2 - Площадка мониторинга импактной зоны бывшего шламонакопителя (А) и НчГРЭС (Б)

Свойства почв площадок мониторинга представлены в таблице 1. Импактная зона ГРЭС, а также фоновых территорий ООПТ и площадки мониторинга 1а характеризуются тяжелосуглинистыми почвами с нейтральной и слабощелочной рН. Почвы площадок мониторинга импактной зоны бывшего шламонакопителя являются преимущественно средними суглинками с кислой рН.

Таблица 1 - Свойства почв площадок мониторинга исследуемых территорий

№ площа дки	Физ. глина, %	Ил, %	Гумус, %	рН	СаСО ₃ , %	ГМС	Тип почвы
1	2	3	4	5	6	7	8
ООПТ «Персиановская заповедная степь»							
ООПТ	57,4±2,8	31,3±1,9	4,4±0,2	7,8±0,01	0,9±0,05	тяжелосуг линистый	чернозем обыкновенный карбонатный
Импактная зона НчГРЭС							
1н	58,4±3,5	31,2±1,9	4,4±0,3	7,4±0,01	0,9±0,05	тяжелосуг линистый	чернозем обыкновенный карбонатный
2н	56,2±3,1	32,9±2,0	4,7±0,3	7,9±0,01	0,9±0,05	тяжелосуг линистый	лугово- черноземная
3н	55,3±2,7	26,5±1,3	3,9±0,2	7,9±0,01	0,8±0,05	тяжелосуг линистый	чернозем обыкновенный карбонатный

Продолжение таблицы 1

4н	53,5±2,6	26,7±1,6	3,9±0,3	7,7±0,01	0,7±0,05	тяжелосуглинистый	чернозем обыкновенный карбонатный
Удаленная от шламонакопителя площадка мониторинга							
1а	53,1±2,6	32,4±1,9	3,5±0,2	7,7±0,01	1,7±0,10	тяжелосуглинистый	лугово-черноземная
Импактная зона бывшего шламонакопителя							
2а	37,6±2,2	16,4±1,0	3,1±0,2	4,0±0,01	0,1±0,01	среднесуглинистый	Хемозем
3а	38,4±2,3	11,2±0,7	2,8±0,2	3,4±0,01	0,1±0,01	среднесуглинистый	Хемозем
4а	52,1±3,1	23,0±1,4	4,4±0,3	7,7±0,01	1,1±0,08	тяжелосуглинистый	Хемозем
5а	31,2±1,9	9,6±0,5	6,2±0,4	4,4±0,01	0,04±0,01	легкосуглинистый	Хемозем

2.1.2. Модельный эксперимент по снижению содержания ПАУ в почве

С целью изучения воздействия штаммов-деструкторов на скорость разложения ПАУ в почвах был заложен модельный вегетационный эксперимент на хемоземе оз. Атаманское, отобранного с площадки мониторинга 3а. Для эксперимента были выбраны пластиковые сосуды. Во всех сосудах установлена дренажная система. Каждый сосуд был заполнен 2 кг предварительно очищенной от различных включений, просеянной через сито с диаметром отверстий 3мм почвы. В качестве ремедиантов в хемозем были внесены биочар из шелухи подсолнечника, полученный при температуре пиролиза 700 °С в дозе 5%, ПАУ-деградирующие бактерии *Rhodococcus erythropolis* и *Pseudomonas putida* в дозе 10¹⁰ КОЕ/кг, а также совместно биочар и микроорганизмы (Таблица 2, Рисунок 3). Данный консорциум бактерий для внесения в модельный эксперимент был выбран на основании представленности бактерий в исследуемом хемоземе, что свидетельствует об их адаптации к условиям длительного загрязнения ПАУ. *Rhodococcus erythropolis* эффективно деградирует высокомолекулярные ПАУ и продуцирует биосурфактанты, повышающие биодоступность гидрофобных

поллютантов, а *Pseudomonas putida* специализируется на утилизации низкомолекулярных ПАУ. При совместном культивировании штаммы демонстрируют синергический эффект: псевдомонады метаболизируют низкомолекулярные ПАУ, а родококки дорасщепляют промежуточные метаболиты и высокомолекулярные соединения, предотвращая накопление токсичных интермедиатов. Это взаимодополняющее действие позволяет консорциуму утилизировать поллютанты с разной молекулярной массой и кольчатостью более полно и быстро по сравнению с монокультурами. Кроме того, оба рода являются экологически безопасными и адаптированными к почвенным условиям, что минимизирует риски при их внесении в окружающую среду.

Таблица 2 - Схема модельного эксперимента

№	Наименование
1	Контроль (незагрязненная почва) (а)
2	Хемозем (б)
3	Хемозем + Бактерии (в)
4	Хемозем + Биочар 5% (г)
5	Хемозем + Бактерии + Биочар 5% (д)

Для выделения ПАУ-деградирующих микроорганизмов готовили накопительную (обогащённую) культуру. С этой целью навеску почвы вносили в жидкую минеральную среду, содержащую ПАУ в качестве единственного источника углерода и энергии. В шейкере-инкубаторе Innova 40R (New Brunswick Scientific, США) проводили культивацию микроорганизмов при температуре 30 °С и постоянном перемешивании (170 об/мин) в течение 7 суток. Выбранный режим культивирования обеспечивал равномерное распределение питательных веществ и растворённого кислорода в жидкой среде, что создавало оптимальные условия для роста и метаболической активности аэробных микроорганизмов-деструкторов. Постоянное перемешивание предотвращало седиментацию бактериальных

клеток и агрегацию биомассы, способствуя их равномерному доступу к субстрату. По завершении инкубационного периода накопительную культуру пересеивали на чашки Петри, содержащие агаризованную минеральную среду. В состав питательной среды дополнительно вносили нафталин, который выступал в качестве единственного источника углерода и энергии. Посевы инкубировали в термостате при температуре 30 °C в течение 7 суток. Все посевы выполняли в трёх биологических повторностях для обеспечения статистической достоверности результатов и минимизации случайных ошибок. Далее из однотипных изолированных колоний проводили выделение чистых культур ПАУ-деградирующих бактерий, которые в большом количестве выросли на чашках Петри. После этого, изолированные колонии вновь переносили на жидкую среду Эванса с ПАУ в качестве единственного источника углерода для исключения роста за счет присутствующих в агаре примесей (Pulikova et al., 2025).

Идентификацию выделенных бактериальных штаммов, обладающих способностью к деградации ПАУ, осуществляли с использованием комплексного подхода, сочетающего генотипические и фенотипические методы анализа. Такая комбинированная стратегия позволяет достичь высокой точности и надёжности таксономического определения, минимизировать ошибки, связанные с использованием какого-либо одного метода, и установить филогенетическое положение штаммов вплоть до рода, а часто и до вида (Korshunov et al., 2014). Генотипическая идентификация проходила в несколько этапов. Первый этап включал в себя выделение геномной ДНК. На втором этапе была проведена амплификация фрагмента гена 16S рРНК с использованием универсальных праймеров. Фенотипическая идентификация выполнялась методом MALDI-TOF масс-спектрометрии (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry), а способность к деструкции ПАУ определялась по способности к росту на среде Эванса с использованием в качестве единственного источника углерода

нафталина, фенантрена и пирена (Pulikova et al., 2025). Выбранные штаммы демонстрировали способность к росту на всех трех ПАУ. Штаммы микроорганизмов выращивались на мясо-пептонном агаре с добавлением дрожжевого экстракта, после чего их биомасса смывалась стерильной водой, плотность культуры определялась с помощью денситометра. Показания денситометра для каждого штамма контролировались с помощью калибровочной прямой методом посева. Расчетная доза бактерий разводилась в объеме воды, достаточном для доведения почвы вегетационного сосуда до 60% полной влагоемкости. Биочар смешивался с воздушно-сухой почвой, после чего в вегетационные сосуды послойно вносилась почва и суспензия бактерий с помощью распылителя, что обеспечивало равномерное распределение микроорганизмов в вегетационном сосуде (Rajput et al., 2021). В качестве контрольных вариантов опыта использовалась незагрязненная лугово-черноземная почва, а также хемозем без ремедиантов. Инкубационный период биочара и бактерий в хемоземе составил 1 месяц, проходил при температуре +20-22 °С, естественном освещении и при постоянной поддержке в почве влажности, соответствующей наименьшей полевой влагоемкости. В подготовленные вегетационные сосуды производился посев 20 семян ярового ячменя сорта «Ратник» (*Hordeum sativum*). Никакой предварительной обработки семян не проводилось. Растения выращивались в течение 35 суток. Опыт заложен в 3-х кратной повторности.

Эксперимент проводился в однородной и гомогенизированной ростовой камере, где поддерживалась температура от 25 до $27 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Нормальное освещение обеспечивалось при надлежащих аэробных условиях и относительной влажности. Влажность 60% в соответствии с максимальной емкостью водного поля поддерживали дистиллированной водой в течение всего периода инкубации.

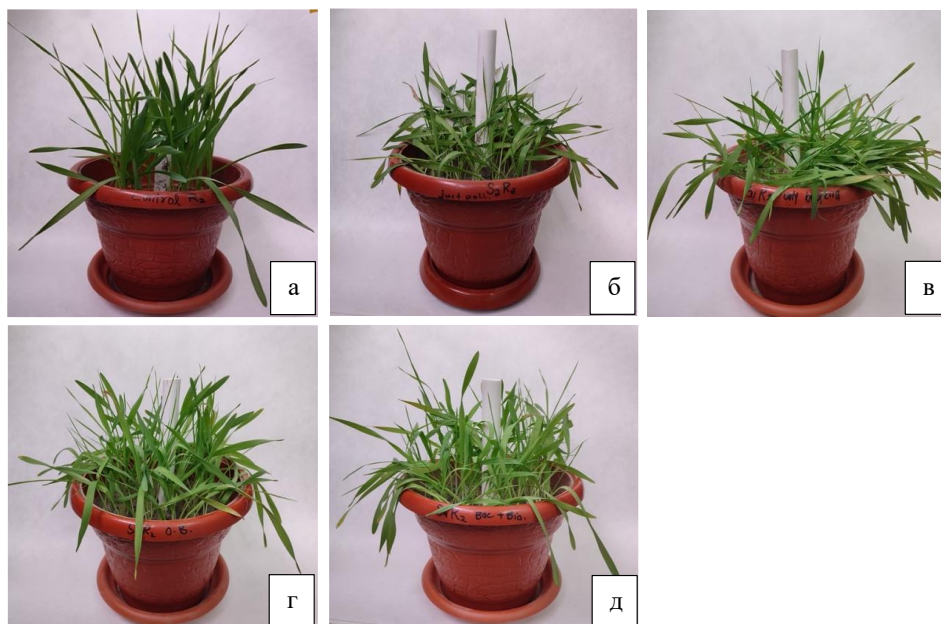


Рисунок 3 - Модельный эксперимент по биоремедиации почвы с помощью бактерий и биочара, где (а) Контроль, (б) Загрязненная почва, (в) Бактерии, (г) Биочар 5% и (д) Бактерии + Биочар 5%

2.2. Методы исследования

2.2.1. Анализ содержания ПАУ в почвах и растениях

Извлечение ПАУ из образцов почв и растений осуществляли экологически безопасным методом субкритической водной экстракции в динамических условиях. Экстракцию проводили с использованием оригинального экстракционного картриджа из нержавеющей стали (Патент на полезную модель РФ № 125490 от 06.04.2012 г. «Реактор для проведения реакций в среде субкритической воды»). Применение воды в субкритическом состоянии (температура выше точки кипения, но ниже критической, при повышенном давлении) позволяет существенно снизить диэлектрическую проницаемость растворителя, приближая её к характеристикам органических растворителей (ацетонитрила, метанола), что обеспечивает эффективную экстракцию гидрофобных органических загрязнителей без использования токсичных органических растворителей.

В серии работ (Sushkova et al., 2014, 2016, 2020b, 2024; Сушкова, 2022) были определены и оптимизированы параметры экстракции целевых поллютантов из почвенных и растительных матриц: температура экстракции составляла 250 °С, давление до 50 атм, а продолжительность 30 мин. В указанных условиях полнота извлечения ПАУ достигает 95% от их суммарного содержания в исследуемых образцах, что сопоставимо с эффективностью классических методов (соклет-экстракция, ультразвуковая экстракция), но при значительно меньших затратах времени (Сушкова, 2022).

Предварительно подготовленный почвенный или растительный образец доводили до воздушно-сухого состояния, измельчали в агатовой ступке и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм, после чего навеску массой $1,00 \pm 0,01$ г помещали в экстракционный картридж из нержавеющей стали (Sushkova et al., 2014). Картридж герметично закрывали с обеих сторон болтами и устанавливали в термостат, предварительно нагретый до рабочей температуры. Экстракцию проводили 30 минут с учётом времени выхода на режим при температуре 250 °С и давлении 70 атм. По завершению процесса экстракции картридж охлаждали, развинчивали и далее фильтровали содержимое до получения прозрачного водного экстракта. Полученный водный экстракт количественно переносили в делительную воронку объёмом 50 мл, добавляли 5 мл *n*-гексана квалификации «ч.д.а.» и интенсивно встряхивали на механическом встряхивателе в течение 15 минут для обеспечения перехода ПАУ из водной фазы в органическую. Процедуру разделения фаз повторяли трёхкратно с добавлением *n*-гексана. Объединённый гексановый экстракт пропускали через стеклянную воронку, заполненную безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), для удаления остаточной влаги, и собирали в чистую сухую круглодонную колбу. Экстракт упаривали досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани 40 °С. Сухой остаток растворяли в 1 мл ацетонитрила (осч) при непрерывном

перемешивании на магнитной мешалке в течение 30 минут для полной гомогенизации пробы (Сушкова, 2022).

Вследствие чрезвычайно высокой гетерогенности химической структуры ПАУ, а также сложности анализируемой матрицы (почва, растения), для идентификации и количественного определения полиаренов использовали комплекс высокоэффективных хроматографических методов, включающих масс-спектрометрическое детектирование. Анализ исследуемых образцов выполняли на системе высокоэффективной жидкостной хроматографии, оснащённой флуориметрическим детектором (Agilent Model 1260, Германия, 2015).

В исследуемых образцах почв и растений определяли следующие 12 приоритетных ПАУ (US EPA, 2008): нафталин, флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен, пирен, бенз(g,h,i)перилен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)антрацен, бенз(a)пирен, бенз(b)флуорантен, дибенз(a,h)антрацен.

2.2.2. Методы экстракции ДНК и секвенирование

Тотальная ДНК была выделена из почвенных образцов проводили с использованием набора FastDNA SPIN Kit for Soil (MP Biomedicals, Великобритания). Процесс экстракции проведен согласно стандартному протоколу, рекомендованному производителем. Полученные препараты ДНК характеризовались концентрацией, достигающей не менее 100 нг/мкл, что является достаточным для проведения последующих этапов анализа (Делеган, 2025). На следующем этапе выделенную геномную ДНК подвергали фрагментации ультразвуковым методом с использованием прибора Covaris S220. Данный подход обеспечивает получение равномерно фрагментированных молекул ДНК заданного размера, необходимых для приготовления библиотек. На приборе 2100 Bioanalyzer (Agilent) осуществляли контроль качества приготовленных библиотек с применением набора реагентов DNA High Sensitivity kit (Agilent). Количественную оценку

содержания ДНК в пробах проводили с помощью флуориметрического метода на приборе Qubit 2.0. Комплексное использование этих методов позволяет обеспечить высокое качество подготовки образцов для последующего высокопроизводительного секвенирования. Последовательность выделенной тотальной ДНК была получена методом шотган-секвенирования с использованием системы NextSeq 500 (Illumina). Количество прочтений не менее 90 млн рид на образец.

Информация об оборудовании, на котором выполняли анализ и обработку данных: CPU: 12 VCPU; RAM: 96 GB; GPU: NVIDIA GeForce 1080 Ti (12 GB VRAM); OS: Ubuntu Server 18.04.

Контроль качества и биоинформатическая обработка результатов секвенирования: полученные одноконцевые прочтения прошли контроль качества с помощью программы FastQC v.0.11.9. Адаптерные последовательности и нуклеотиды с качеством $Q < 20$ были удалены из прочтений Illumina инструментом Trimmomatic 0.39. Прочтения имеют длину 74-76 п.н., параметры фильтрации: LEADING:20 TRAILING:20 SLIDINGWINDOW:4:20 MINLEN:36.

При помощи программы BMTagger проводили удаление прочтений, которые соответствовали человеческой ДНК (Rotmistrovsky, Agarvala, 2011)

Выполняли функциональную аннотацию с помощью KEGG (October release 2018) (Kanehisa, 2000) и diamond version v2.0.13 (Buchfink et al., 2015), таксономическая классификация была выполнена с помощью kaiju version 1.7.3 (Menzel et al., 2016).

Сборку выполняли с помощью megahit ver. 1.2.9. Контиги короче 300 bP удаляли. Полноту использования сырых прочтений в сборке оценивали посредством картирования фильтрованных прочтений на сборку с помощью bowtie2 (very sensitive local), некартированные прочтения записывали и анализировали отдельно.

2.2.3. Метод получения биочара

В качестве сырья для получения биочара использовали лузгу подсолнечника (*Helianthus annuus L.*). Выбор данного субстрата обусловлен его высокой доступностью в Ростовской области - одном из крупнейших сельскохозяйственных регионов Российской Федерации, специализирующемся на выращивании масличных культур. Переработка подсолнечника на масло сопровождается образованием значительных объёмов отходов, что формирует многотоннажные запасы (десятки тысяч тонн в год). Экспериментальные образцы биочара получали пиролизом лузги подсолнечника в стальной реторте, помещённой в муфельную печь с программируемым температурным режимом, при температуре 700 °С, скорости нагрева 15 °С/мин и времени выдержки 15 минут биомассы.

Характеристику пористой структуры полученного биочара проводили на анализаторе удельной поверхности и размеров пор «ТОР 200 E2M2» (Altamira Instruments, Китай) с применением метода низкотемпературной адсорбции азота. Используя элементный анализатор CHNS-O (EMA502, Velp Scientifica, Италия), проводили определение содержания основных элементов - углерода, водорода, азота и кислорода - в составе полученного биочара. Удельную поверхность и параметры пористости рассчитывали по изотермам адсорбции азота, полученным в интервале равновесных давлений согласно многоточечной модели Брунауэра-Эммета-Теллера. При помощи метода нелокальной теории функционала плотности (Non-Local Density Functional Theory, NLDFT) рассчитывали распределение пор по размерам (Landers et al., 2013). Объём микропор (<2 нм), мезопор (2-50 нм) и макропор (>50 нм), в свою очередь, определяли используя уравнение Харкинса-Джура (Scherdel et al., 2010). Данный подход является наиболее корректным для анализа микропористых и мезопористых материалов, поскольку он учитывает не только геометрические параметры пор, но и специфику адсорбционного взаимодействия молекул газа-адсорбата со стенками пор на нанометровом

уровне. Площадь удельной поверхности сорбента, помимо методов низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, также была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss EVO-40 XVP) с использованием конфокальной микроскопии, оснащённой 3D-лазером (KEYENCE VK-9700 Generation II, Япония) (Таблица 3).

Площадь удельной поверхности биочара составляла 440 м²/г, а объем пор 0,81 см³/г. Определен элементный состав биочара и рассчитаны атомные отношения Н/С и О/С, которые составляли от 0,47 и 0,14, соответственно (Таблица 4).

Таблица 3 - Площадь поверхности образцов биочара из шелухи подсолнечника, полученной при помощи конфокальной микроскопии

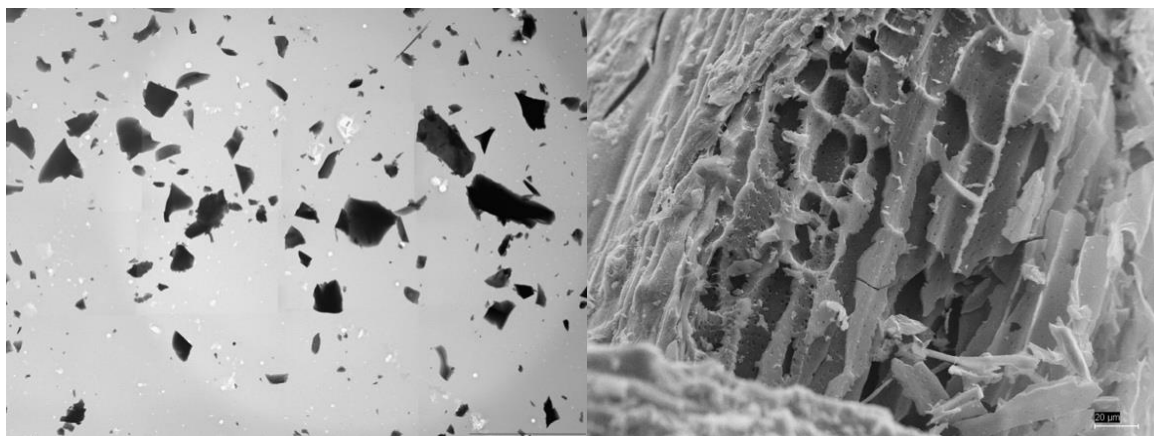
Биочар	Площадь измеряемого участка, μm ²	Интегральная площадь поверхности образца, μm ²	Отношение интегральной площади к измеряемой площади
700°C	99,990	597,439±41	5,975

Таблица 4 - Элементный состав, удельная площадь поверхности и пористость образцов биочара, изготовленного при 700 °С

Биочар	С	Н	Н	О	Н/С	О/С	(N+O)/C	SSA, м ² /г	V _{общ}	V _{микро}	V _{мезо}	V _{макро}
	%								см ³ /г			
700°С	71,1	2,5	2,8	13,5	0,47	0,14	0,17	440	0,81	0,37	0,12	0,32

Примечание: Н/С: атомное соотношение водорода и углерода. О/С: атомное отношение кислорода к углероду. (N+O)/C: атомное отношение суммы азота и кислорода к углероду. SSA: удельная поверхность (м²/г); общий объем пор (см³/г)

Структура биочара была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Изображение поверхности биочара, полученное с помощью ПЭМ, показало наличие различных пор, которые обеспечивают адсорбцию ПАУ в почве (Рисунок 4).



А

В

Рисунок 4 - Изображение биочара из подсолнечной шелухи, полученного при температуре пиролиза 700 °С.

А - TEM, В - SEM

2.2.4. Методы определения физиолого-биохимических и морфометрических параметров растений и почвенной микробиоты

Морфофизиологические характеристики ячменя ярового определяли на основе подсчёта и анализа параметров согласно общепринятым методикам (Церлинг, 1990). Параллельно проводили оценку влияния ПАУ на функциональную активность фотосинтетического аппарата растений, а именно - на максимальный квантовый выход ФСII.

С помощью ИФХ-флуориметрии был определен фотохимический квантовый выход ФС II (F_v/F_m) с использованием портативного флуориметра Diving-PAM (Гольцев и др., 2014). Для стабилизации функционального состояния реакционных центров фотосистемы II и обеспечения полного окисления первичного акцептора электронов (хинона Q_A) растительные образцы перед измерениями выдерживали в темноте в течение 30 минут. По истечении этого периода предварительно адаптированный к темноте лист помещали под световод портативного флуориметра Diving-PAM. С использованием программного обеспечения WinControl подавали измерительный свет импульсного характера, что позволяло регистрировать

лишь ту флуоресценцию, которая излучалась с частотой, соответствующей частоте подаваемых импульсов. Интенсивность измерительного света подбирали экспериментально: обычно она составляла от 0,2 до 1,0 мкмоль квантов·м⁻²·с⁻¹. Такой диапазон обеспечивал поддержание всех реакционных центров ФСII в «открытой» конфигурации, при которой хлорофилл *a* в реакционных центрах находится в окисленной форме и, следовательно, способен эффективно принимать энергию для последующего осуществления фотохимической реакции. При таком режиме освещения регистрировали минимальную флуоресценцию и обозначали ее как F_0 . После этого на лист подавали импульс насыщающего света интенсивностью 8000 мкмоль квантов·м⁻²·с⁻¹ длительностью 0,8 секунды. Под действием мощного светового импульса происходило «закрывание» реакционных центров, то есть полное восстановление первичного акцептора электронов (Гольцев и др., 2014). Вследствие этого энергия возбуждения, достигающая реакционных центров, оказывалась неспособной к утилизации в фотохимических реакциях, что приводило к её диссипации в форме флуоресцентного излучения, интенсивность которого закономерно возрастала до своего максимального значения, обозначаемого как F_m . На основании экспериментально определённых величин минимальной флуоресценции (F_0) и максимальной флуоресценции (F_m) хлорофилла *a* в темно-адаптированных образцах рассчитывали максимальный квантовый выход ФС II (F_v/F_m), используя следующую формулу:

$$Y = \frac{(F_m - F_0)}{F_m} \quad (1)$$

где F_m - максимальная флуоресценция хлорофилла *a*;

F_0 - минимальная флуоресценция хлорофилла *a*.

2.2.5. Расчетные методы

Для оценки устойчивости степных растений к загрязнению ПАУ были рассчитаны коэффициент накопления (КН) (2) и акропетальный коэффициент (АК) (3):

$$КН = \frac{C_{\text{корень}}}{C_{\text{почва}}} \quad (2)$$

где $C_{\text{корень}}$ - концентрация ПАУ в корне;

$C_{\text{почва}}$ - концентрация ПАУ в почве

$$АК = \frac{C_{\text{стебель}}}{C_{\text{корень}}} \quad (3)$$

где $C_{\text{стебель}}$ - концентрация ПАУ в стебле;

$C_{\text{корень}}$ - концентрация ПАУ в корне

Для изучения скорости разложения поллютантов в почве под влиянием биочара и микроорганизмов отдельно и совместно проведен расчет константы разложения (K_p) (4) и периода полуразложения (T_{50}) (5).

$$K_p = -\ln \left(\frac{C_t}{C_{\text{исх}}} \right) / t \quad (4)$$

где C_t - концентрация в момент отбора образцов модельного эксперимента;

t - время экспозиции;

$C_{\text{исх}}$ - исходная концентрация ПАУ в почве

$$T_{50} = 0,693/K_p \quad (5)$$

Общее уравнение множественной регрессии представлено формулой 6. Обозначения к формуле приведены с учетом логарифмирования данных по содержанию ПАУ в почве и корневой части растений.

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad (6)$$

Где, y - предсказанное значение содержания ПАУ в корневой части растений

b_0 - свободный член (пересечение) линии оценки;

b_1x_1 - угловой коэффициент, показывающий на сколько % увеличится y при росте x_1 на 1%;

b_2x_2 - угловой коэффициент, показывающий на сколько % увеличится y при росте x_2 на 1 единицу.

Статистическая обработка полученных результатов проведена с использованием программных пакетов Statistica 13, Sigmaplot 12 и Microsoft Excel 2021.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Результаты мониторинга ПАУ на техногенно-загрязненных территориях

Суммарное содержание ПАУ в фоновых почвах площадок, расположенных на удалении от импактных зон, составило 188 нг/г (ООПТ) и 357 нг/г (1а) (Таблица 5). Более 50% от суммарного содержания ПАУ относится к низкомолекулярным 2-х и 3-х кольчатым соединениям, что свидетельствует о природном происхождении ПАУ в почвах данных участков (Abdel-Shafy, Mansour, 2016; Chai et al., 2017). Можно выделить следующий убывающий ряд по содержанию ПАУ различной кольчатости в изученных почвах: 3-х > 4-х > 2-х > 5-ти > 6-ти кольчатые (Рисунок 5). Установлено, что наибольший вклад в суммарное содержание ПАУ вносят 2-х кольчатый нафталин, 3-х кольчатый фенантрен, составляющие группу широко распространённых, ПАУ природного происхождения и 4-х кольчатый пирен, происхождение которого может быть связано, как с природными, так и техногенными процессами (Tsibart, Gennadiev, 2013). Превышение ПДК БаП в почвах участков, расположенных на удалении от импактных зон, не выявлено, и, в целом, содержание наиболее опасных 5-ти и 6-ти кольчатых соединений ПАУ не превышает 20 - 25 нг/г (1а) (Таблица 5).

Суммарное содержание ПАУ в почвах импактной зоны НчГРЭС в 6-20 раз выше, чем в фоновой почве ООПТ и образует следующий убывающий ряд: 3840 нг/г (1н 1,6 км СЗ) > 1729 нг/г (2н 6,9 км СЗ) > 1515 нг/г (3н 15,0 км СЗ) > 1056 нг/г (4н 20,0 км СЗ) (Таблица 5). Характер распределения ПАУ в почвах соответствует пирогенно-угольной ассоциации поллютантов, так как в составе ПАУ преобладают соединения с 4-мя бензольными кольцами - 409-1355 нг/г, содержание которых убывает по мере удаления от НчГРЭС (Рисунок 5) (Kołtowski et al., 2016; Medunić et al., 2016). Помимо 4-х кольчатых соединений ПАУ, весомый вклад в суммарное содержание полиаренов вносят бенз(b)флуорантен, бенз(g,h,i)перилен и фенантрен (Таблица 5). Содержание

других соединений ПАУ не превышает 80 нг/г. Исключением стал БаП, содержание которого в почве площадки мониторинга 1н составляет 355 нг/г, что превышает ПДК в 18 раз. С удалением от источника загрязнения содержание БаП в почве снижается и соответствует 7,7, 3,5 и 2,5 ПДК БаП, соответственно (Таблица 5).

Таблица 5 - Содержание индивидуальных соединений ПАУ в почвах площадок мониторинга импактной зоны НчГРЭС и бывшего шламонакопителя

Наименование площадки мониторинга	2-х кольчатые	3-х кольчатые			4-х кольчатые			5-ти кольчатые				6-ти кольчатые	Сумма ПАУ
	нафталин	антрацен	флуорен	фенантрен	бенз(а)ант ацен	пирен	флуоранте н	бенз(б)флуо рантен	бенз(к)фл уорантен	бенз(а)пир ен	дибенз(а, h)антрацен	бенз(g, h, i) перилен	
Импактная зона НчГРЭС													
ООПТ	24,0±0,7	0,4±0,03	8,8±0,4	49,4±1,9	3,6±0,2	30,3±1,2	24,3±1,2	10,2±0,6	5,7±0,5	17,6±1,5	0,2±0,02	0,3±0,03	174,8
1н	25,0±1,3	28,9±1,7	13,7±0,6	667,4±40,0	311,2±18,7	470,4±23,5	573,4±37,4	401,6±21,9	138,4±7,5	354,9±20,6	189,2±12,9	622,3±47,7	3796,4
2н	30,0±1,2	32,7±1,6	23,0±1,4	217,4±13,0	164,7±11,5	198,6±14,7	248,2±16,2	263,8±14,4	70,9±4,6	154,1±9,1	70,5±4,8	353,2±26,4	1827,1
3н	26,0±1,8	22,6±0,9	15,9±0,6	150,5±9,0	91,3±5,4	253,0±19,2	245,8±13,3	181,6±11,8	56,1±3,0	69,9±6,1	37,0±2,6	264,6±17,8	1414,3
4н	25,7±1,5	24,5±1,2	8,5±0,5	123,5±6,2	63,2±4,1	175,2±9,9	170,2±9,2	125,7±7,8	38,8±1,94	48,4±2,3	25,6±1,9	183,2±8,8	1012,5
Импактная зона бывшего шламонакопителя													
1а	37,0±1,5	15,0±0,9	18,8±1,3	101,0±7,1	21,7±1,7	43,0±3,4	20,0±13,4	28,1±1,3	12,6±0,7	17,8±1,3	7,8±0,4	14,0±0,9	336,8
2а	137,8±11,0	81,9±3,3	117,1±5,9	378,7±18,9	79,7±4,8	599,5±37,8	208,4±11,6	577,2±26,3	292,4±16,5	223,3±13,1	413,2±23,4	521,1±33,4	3630,3
3а	276,4±19,3	52,9±2,1	127,0±7,6	360,8±14,4	218,3±15,3	426,0±19,4	302,5±19,8	1285,2±71,2	352,8±23,9	286,9±18,9	602,1±41,3	328,2±22,6	4619,1
4а	143,6±8,6	30,5±1,5	28,1±1,9	109,5±5,4	76,4±3,8	160,1±7,7	80,4±3,9	782,4±34,2	236,6±15,5	164,6±10,8	989,4±56,0	385,6±23,1	3187,2
5а	236,1±16,5	142,2±8,5	174,4±8,7	493,9±19,8	97,0±4,9	249,0±16,3	216,8±11,8	463,3±30,1	210,9±13,9	135,6±10,3	286,9±15,9	549,9±37,3	3256,0

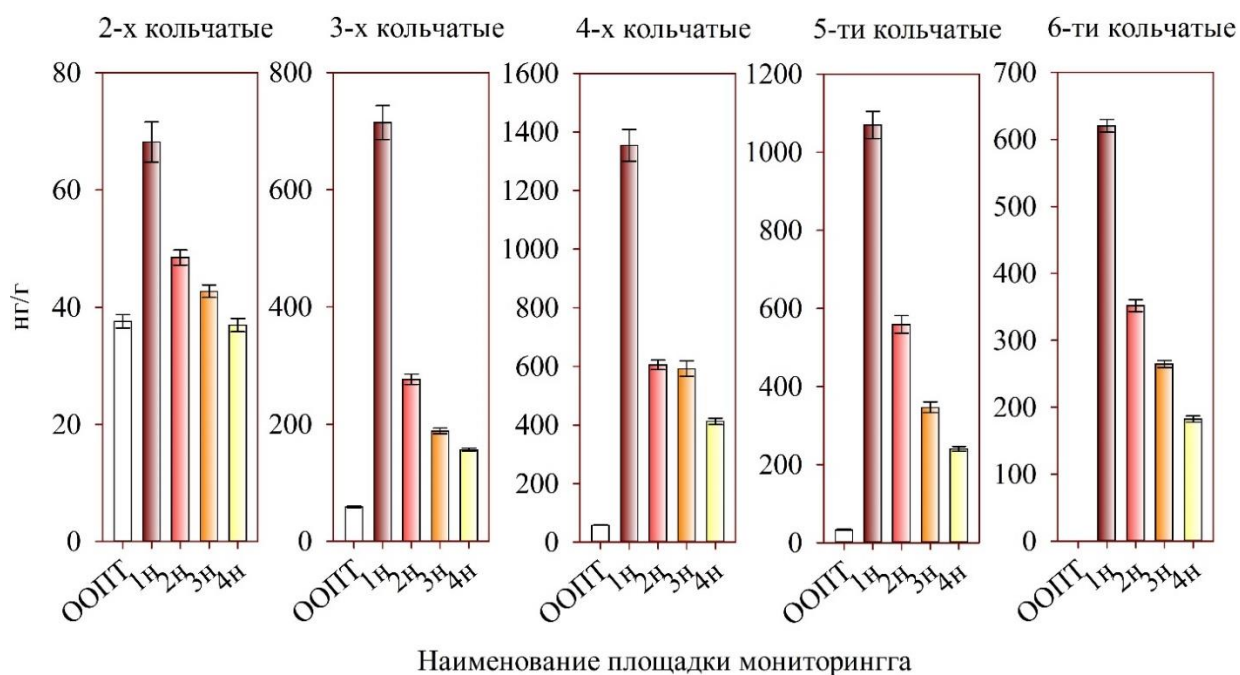


Рисунок 5 - Суммарное содержание ПАУ с одинаковым количеством колец в почвах площадок мониторинга импактной зоны НчГРЭС

Несмотря на прекращение использования территории оз. Атаманское в качестве накопителя жидких промышленных стоков более двух десятилетий назад, хемоземы данного природного отстойника химических отходов по-прежнему характеризуются крайне высоким содержанием ПАУ. Содержание ПАУ в хемоземах в 9-13 раз выше, чем в почве удаленного участка площадки мониторинга 1а. В составе ПАУ преобладают 5-ти кольчатые соединения (Рисунок 6), представленные преимущественно бенз(б)флуорантеном и дибенз(һ,а)антраценом (Таблица 5). Выявлено превышение ПДК БаП в 7,7-14,4 раза, что относит хемоземы согласно СанПиН 2.1.7.1287-03 к категории высоко опасных.

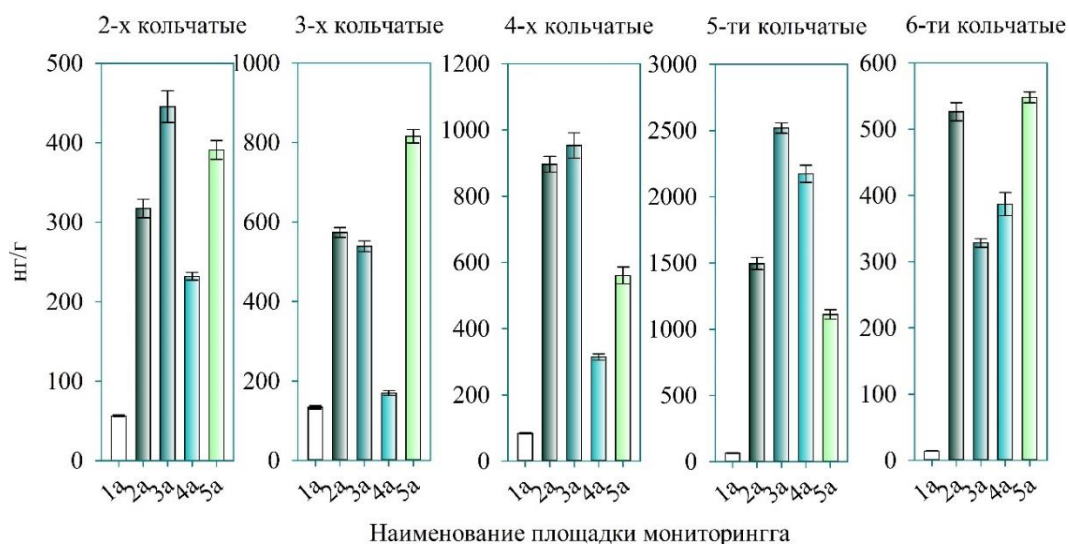


Рисунок 6 - Суммарное содержание ПАУ с одинаковым количеством бензольных колец в почвах площадок мониторинга импактной зоны бывшего шламонакопителя

Содержание поллютантов в растениях, произрастающих на целинном участке ООПТ и площадке мониторинга 1а, наблюдается преимущественно в их корневой части. Для различных частей растений характерно накопление 2-х кольчатых ПАУ, преимущественно, нафталина (20-23 нг/г), и 3-х кольчатых полиаренов, преимущественно, фенантрена (5-18 нг/г). Содержание 4-х кольчатых ПАУ не превышало 7 нг/г, а 5-ти и 6-ти кольчатых ПАУ - 1 нг/г (Рисунок 7).

Содержание ПАУ в растениях, произрастающих на территории импактных зон выше, чем в растениях фоновой территории (ООПТ 1а и). В целом, при условии одного и того же уровня загрязнения почв, по способности аккумулировать поллютанты растения располагаются в следующем убывающем ряду: полынь > пырей > мятлик > тростник.

Суммарное содержание ПАУ в корневой части растений импактной зоны НчГРЭС выше, чем в растениях ООПТ в 3,1-7,0 раз, и варьирует от 256-429 нг/г - для полыни, 167-255 нг/г - для злаковых (мятлика и пырея) (Таблица 6). Содержание поллютантов в надземной части растений ниже, чем в

корневой, и составляет 157-300 нг/г - для полыни, 48-115 нг/г - для мятлика и пырея (Таблица 7). Максимальные значения содержания ПАУ установлены для растений площадки мониторинга 1н (1,6 км СЗ), а минимальные - для площадки 4н (20,0 км СЗ). В целом, для всех видов растений импактной зоны НчГРЭС, характер накопления полиаренов соответствует следующему убывающему ряду: 4-х > 3-х > 2-х > 5-ти > 6-ти кольчатые ПАУ (Рисунок 7). При этом 70-82% от суммарного содержания полиаренов в различных частях растений приходится на флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен и фенантрен. Накопление остальных ПАУ корневой частью растений не достигает 30 нг/г, а надземной частью - составляет менее 10 нг/г (Таблица 6, 7).

Среди всех исследуемых видов степных растений наименьшее содержание ПАУ в корневой части отмечается для мятлика. Вероятнее всего, это обусловлено физиологическими особенностями его корневой системы. Наличие узловатого корневища и многочисленных придаточных корней способствует большему образованию корневых экссудатов по сравнению с другими видами, что стимулирует рост численности микроорганизмов ПАУ-деструкторов в ризосфере (Wood et al., 2016; Kumar et al., 2017; Kotoky, Pandey, 2018; Sasse et al., 2018).

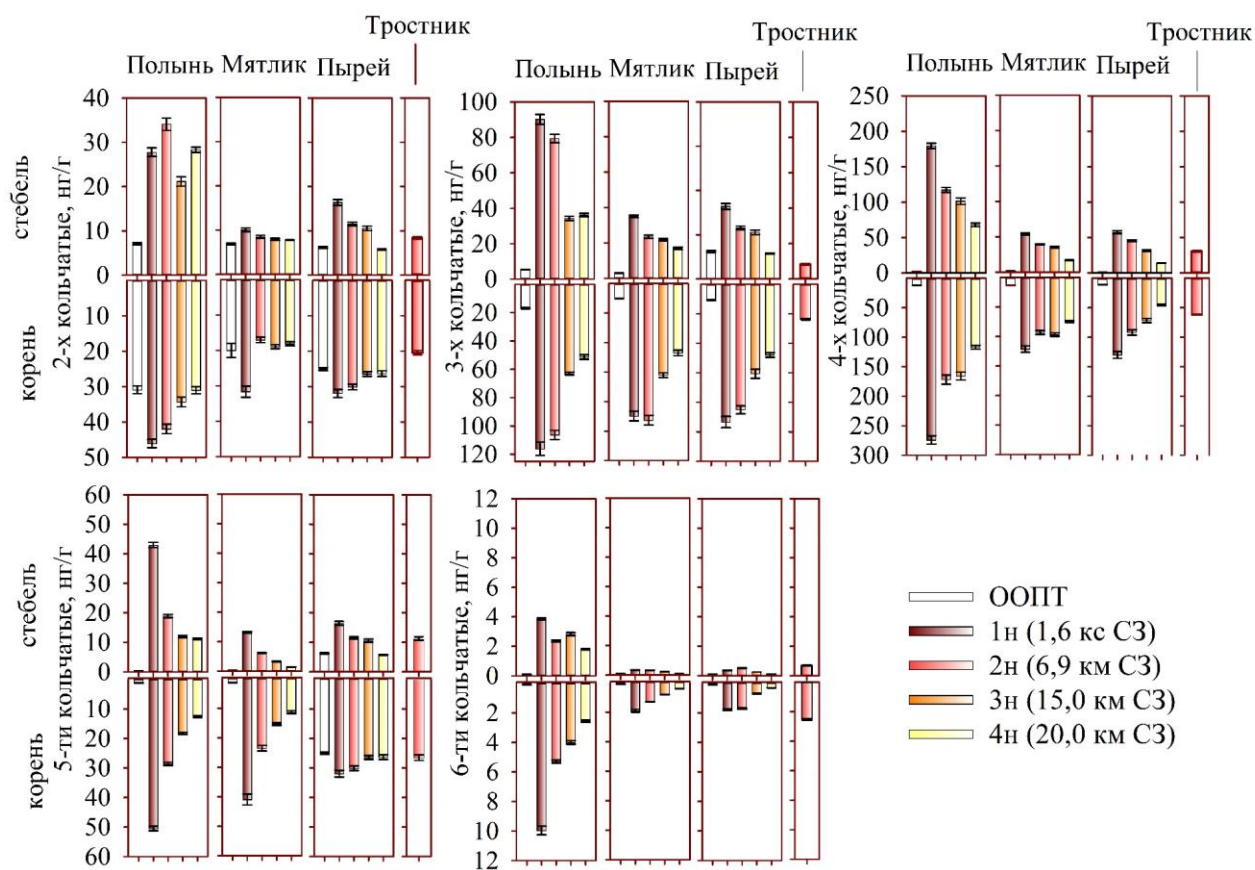


Рисунок 7 - Содержание ПАУ с одинаковым количеством колец в различных частях травянистых растений площадок мониторинга импактной зоны НЧГРЭС

Таблица 6 - Содержание индивидуальных соединений ПАУ в корневой части растений различных импактных зон

Наименование площадки мониторинга	2-х кольчатые	3-х кольчатые			4-х кольчатые			5-ти кольчатые				6-ти кольчатые	Сумма ПАУ
	нафталин	антрацен	Флуорен	Фенантрин	бенз(а)антрацен	пирен	флуорантен	бенз(б)флуорантен	бенз(к)флуорантен	бенз(а)пирен	дибенз(а,һ)антрацен	бенз(ɡ,һ,і)перилен	
Импактная зона НчГРЭС													
Полынь													
ООПТ	21,6±1,8	0,3±0,02	5,9±0,38	10,9±0,7	0,4±0,02	7,0±0,5	4,6±0,3	0,3±0,02	0,6±0,04	0,2±0,02	0,1±0,01	0,1±0,01	52,0
1н (2 км СЗ)	5,4±0,3	18,0±1,2	12,1±0,8	86,8±6,6	95,4±5,4	89,1±6,2	90,4±6,3	22,1±1,7	8,0±0,6	19,2±1,4	5,7±0,40	10,0±0,76	462,2
2н (6,9 км СЗ)	26,1±1,8	21,5±1,4	20,3±1,5	65,2±4,5	60,0±4,1	57,6±4,4	54,6±4,2	15,0±1,0	4,1±0,3	8,5±0,6	1,4±0,06	5,3±0,29	339,6
3н (15,0 км СЗ)	19,1±1,2	14,0±0,9	14,2±0,9	34,6±2,5	49,3±2,3	68,3±4,8	49,2±3,8	10,5±0,7	3,4±0,3	3,8±0,2	0,7±0,06	4,0±0,27	271,1
4н (20,0 км СЗ)	21,3±1,4	15,5±1	5,5±0,3	29,6±2,0	31,0±2,4	49,1±3,9	35,7±2,4	7,3±0,4	2,4±0,2	2,8±0,2	0,4±0,03	2,6±0,12	203,2
Мятлик													
ООПТ	22,8±1,5	0,2±0,01	5,0±0,2	4,9±0,4	0,7±0,6	6,7±0,5	5,6±0,4	0,3±0,02	0,6±0,04	0,3±0,02	0,1±0,01	0,1±0,01	47,3
1н (2 км СЗ)	15,6±0,9	8,4±0,6	5,6±0,3	76,8±5,9	41,6±2,7	47,0±3,3	32,3±2,3	18,9±1,2	6,4±0,5	14,9±0,9	3,8±0,17	1,9±0,10	273,2
2н (6,9 км СЗ)	9,9±0,7	9,0±0,6	14,3±1,0	69,6±5,3	35,5±2,7	35,7±2,5	22,9±1,6	12,7±0,9	3,3±0,2	6,8±0,5	1,3±0,06	1,3±0,09	222,3
3н (15,0 км СЗ)	6,9±0,4	11,8±0,8	4,5±0,3	45,2±2,9	32,0±2,1	33,5±1,9	32,0±2,2	8,9±0,7	2,8±0,2	3,2±0,3	3,0±0,26	0,8±	184,6
4н (20,0 км СЗ)	11,8±0,8	7,9±0,6	3,3±0,2	35,8±2,5	26,5±2,0	21,8±1,7	25,8±1,8	6,5±0,5	2,0±0,1	2,3±0,1	0,3±0,02	0,4±	144,4
Пырей													
ООПТ	21,1±1,2	0,2±0,01	5,5±0,3	4,9±0,4	0,4±0,03	6,1±0,4	4,6±0,3	0,3±0,02	0,6±0,03	0,3±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	44,2
1н (2 км СЗ)	25,5±1,7	5,0±0,3	8,9±0,6	80,1±5,9	40,5±2,8	40,3±2,8	48,8±3,7	20,1±0,9	6,9±0,3	16,7±1,2	3,8±0,32	1,8±0,12	298,4
2н (6,9 км СЗ)	15,7±0,7	5,2±0,3	22,3±1,6	58,7±4,1	29,6±2,0	32,5±2,5	29,8±2,1	14,8±0,8	3,7±0,2	7,4±0,5	1,2±0,08	1,7±0,13	222,6
3н (15,0 км СЗ)	16,9±1,0	6,7±0,5	11,8±0,8	42,1±2,9	14,6±0,7	27,8±2,1	29,5±1,5	10,0±0,6	3,1±0,1	3,5±0,3	0,6±0,04	0,7±0,04	167,3
4н (20,0 км СЗ)	19,2±1,3	4,8±0,4	5,6±0,4	38,3±1,7	8,8±0,7	18,5±1,0	18,7±1,1	7,3±0,4	2,3±0,2	2,5±0,2	0,4±0,02	0,3±0,02	126,7
Тростник													
3н (15,0 км СЗ)	13,0±0,7	5,0±0,3	3,8±0,2	15,1±1,1	11,9±0,8	25,3±1,9	24,6±1,7	16,3±1,1	1,7±0,1	1,2±0,05	7,4±0,51	1,3±0,09	126,6
Импактная зона бывшего шламонакопителя													
Тростник													
1а	22,6±1,4	3,5±0,26	3,4±0,2	17,7±1,2	2,5±0,1	3,5±0,2	1,0±0,05	0,8±0,06	1,0±0,05	0,5±0,04	0,6±0,04	0,1±0,01	57,2
2а	41,3±2,3	23,8±1,6	30,4±2,3	17,4±1,2	8,8±0,6	71,9±5,4	29,2±2,0	31,7±2,5	13,5±0,9	9,2±0,4	16,5±0,74	10,4±0,66	304,1
3а	91,2±5,9	15,9±1,2	34,3±2,6	65,5±3,1	15,3±1,2	55,4±3,8	39,3±2,4	70,7±5,4	16,2±1,1	11,8±0,9	21,7±1,61	5,9±0,32	443,2
4а	41,6±3,2	6,4±0,5	5,6±0,4	25,1±1,6	17,6±1,2	28,8±1,3	13,7±0,8	43,0±3,3	10,9±0,7	6,7±0,5	158,3±8,56	6,2±0,42	363,9
5а	63,7±4,2	34,1±2,5	38,4±3	24,0±1,4	16,5±0,7	37,4±2,6	41,2±2,7	25,5±1,9	9,7±0,7	5,6±0,3	5,7±0,24	7,7±0,58	309,5

Таблица 7 - Содержание индивидуальных соединений ПАУ в надземной части растений

Наименование площадки мониторинга	2-х кольчатые	3-х кольчатые			4-х кольчатые			5-ти кольчатые				6-ти кольчатые	Сумма ПАУ
	нафталин	антрацен	флуорен	фенантрин	бенз(а)антрацен	пирен	флуорантенин	бенз(б)флуорантен	бенз(к)флуорантенин	бенз(а)пирин	дибенз(а,х)антрацен	бенз(г,х,и)периленин	
Импактная зона НчГРЭС													
Польня													
ООПТ	4,8±0,3	0,1±0,01	1,8±0,1	3,6±0,3	0,1±0,01	1,2±0,1	0,8±0,06	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	12,9
1н (2 км СЗ)	4,5±0,3	9,8±0,7	11,4±0,9	69,0±4,6	73,1±5,8	61,1±4,9	44,1±1,8	18,4±1,37	6,0±0,42	17,7±1,04	2,4±0,16	3,8±0,26	321,3
2н (6,9 км СЗ)	21,5±1,4	10,9±0,8	17,6±1,3	51,4±3,6	46,5±3,7	38,5±3,1	32,2±2,2	9,6±0,84	2,7±0,21	6,4±0,51	0,7±0,06	2,4±0,12	240,4
3н (15,0 км СЗ)	9,6±0,7	5,9±0,4	7,1±0,5	21,6±1,5	26,8±1,9	52,0±3,9	22,2±1,6	7,0±0,51	2,2±0,15	2,5±0,20	0,5±0,04	2,9±0,21	160,3
4н (20,0 км СЗ)	19,1±1,2	7,6±0,5	3,5±0,2	25,0±2,0	12,1±0,9	40,3±2,6	16,3±1,3	6,8±0,49	2,1±0,15	2,0±0,16	0,3±0,02	1,8±0,15	136,9
Мятлик													
ООПТ	4,8±0,2	0,1±0,01	1,4±0,1	1,5±0,1	0,1±0,01	0,9±0,06	0,7±0,06	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	10,0
1н (2 км СЗ)	5,8±0,4	3,3±0,2	2,8±0,1	28,8±1,9	13,3±1,0	28,2±2,3	11,9±1,0	3,1±0,23	1,3±0,07	8,4±0,62	0,8±0,04	0,3±0,02	108,0
2н (6,9 км СЗ)	4,9±0,2	2,7±0,1	4,7±0,3	16,2±1,3	11,0±0,8	21,1±0,8	7,0±0,5	1,3±0,05	1,4±0,11	3,4±0,23	0,4±0,03	0,3±0,02	74,4
3н (15,0 км СЗ)	4,8±0,3	2,7±0,2	7,3±0,5	11,7±0,8	8,3±0,5	14,2±1,0	12,8±1,0	0,9±0,07	1,1±0,09	1,1±0,08	1,0±0,08	0,2±0,02	66,1
4н (20,0 км СЗ)	5,5±0,4	2,0±0,1	5,1±0,4	9,8±0,8	5,2±0,4	4,0±0,3	7,7±0,6	0,1±0,01	0,3±0,02	0,9±0,05	0,1±0,01	0,1±0,01	40,8
Пырей													
ООПТ	4,2±0,2	0,1±0,01	1,5±0,1	1,4±0,1	0,1±0,01	0,7±0,03	0,7±0,05	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	9,2
1н (2 км СЗ)	8,8±0,7	3,3±0,3	2,7±0,2	40,0±2,7	13,4±0,9	23,0±1,7	21,5±1,6	12,6±0,85	1,5±0,08	12,5±0,67	0,8±0,06	0,4±0,03	140,5
2н (6,9 км СЗ)	6,0±0,4	2,7±0,1	1,8±0,1	18,0±1,3	10,1±0,8	19,8±1,4	16,1±1,3	7,4±0,59	2,1±0,17	5,0±0,27	0,4±0,03	0,5±0,04	89,9
3н (15,0 км СЗ)	5,6±0,4	2,8±0,2	1,0±0,1	14,5±1,2	8,3±0,4	11,2±0,8	11,9±0,8	5,0±0,35	1,7±0,12	2,3±0,19	0,2±0,02	0,3±0,02	64,8
4н (20,0 км СЗ)	3,1±0,2	2,3±0,1	1,6±0,1	13,9±1,0	1,9±0,2	4,2±0,3	7,6±0,5	3,6±0,29	0,1±0,01	1,1±0,06	0,2±0,02	0,1±0,01	39,7
Тростник													
3н (15,0 км СЗ)	4,5±0,3	2,2±0,1	2,0±0,1	4,2±0,3	3,9±0,3	14,4±0,8	12,5±0,9	7,5±0,60	0,8±0,06	0,7±0,04	2,2±0,17	0,4±0,03	55,3
Импактная зона бывшего шламонакопителя													
Тростник													
1а	4,6±0,3	0,4±0,02	0,5±0,1	3,9±0,3	0,3±0,02	0,4±0,03	0,2±0,02	0,1±0,01	0,1±0,01	0,2±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	10,9
2а	8,1±0,6	5,2±0,4	9,3±0,7	4,5±0,3	1,6±0,1	25,8±1,5	8,0±0,5	5,7±0,46	2,7±0,22	2,7±0,19	3,3±0,26	0,1±0,01	77,0
3а	17,2±1,3	5,9±0,4	11,3±0,8	19,8±1,5	2,6±0,2	20,3±0,8	9,4±0,6	21,8±1,74	3,0±0,21	3,1±0,24	3,2±0,25	0,8±0,06	118,4
4а	14,1±0,9	1,5±0,1	2,1±0,2	5,1±0,4	3,5±0,2	7,1±0,6	2,9±0,2	5,3±0,37	1,5±0,08	0,4±0,02	52,8±3,01	1,9±0,1	98,2
5а	20,7±1,4	7,5±0,6	13,5±0,9	4,7±0,3	3,0±0,1	8,9±0,7	8,3±0,6	3,3±0,26	1,3±0,1	0,3±0,01	1,8±0,15	2,2±0,2	75,5

Тростник, произрастающий на территории импактной зоны НчГРЭС, (2н) накапливает ПАУ в меньшей степени, чем другие виды. При этом преобладает акропетальный тип распределения, что связано с поступлением поллютантов на поверхность тростника в составе аэрозолей. В то же время, в отсутствии аэротехногенного прессинга распределение загрязняющих веществ соответствует базипетальному (Рисунок 7).

В корневой части тростника, отобранного на территории бывшего шламонакопителя в местах отбора почвенных проб (2а-5а), суммарное содержание ПАУ в 2,5-5,9 раза выше, а в надземной части - в 3,4-8,4 раза выше, по сравнению с растениями фоновой площадки 1а. Экспериментально установлено, что, несмотря на существенно более высокий уровень загрязнения хемоземов ПАУ по сравнению с почвенным покровом импактной зоны Новочеркасской ГРЭС, содержание ПАУ в корневой системе тростника южного не превышает средних значений, зафиксированных для полыни, и варьирует в интервале 169-383 нг/г. В надземной части тростника содержание ПАУ составляет 43-106 нг/г, что сопоставимо с показателями, полученными для мятлика лугового и пырея ползучего (Рисунок 8). Распределение ПАУ в тканях тростника подчиняется следующей закономерности (в порядке убывания содержания): 4-кольчатые > 2-кольчатые > 3-кольчатые > 5-кольчатые > 6-кольчатые соединения. При этом отмечено преимущественное накопление поллютантов в корневой части растений. Установлено, что в корневой системе тростника южного происходит интенсивная аккумуляция как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных ПАУ. В корневой части по содержанию преобладают такие соединения как фенантрен и пирен, их содержание не превышает 70 нг/г, но наибольшее содержание среди исследуемых ПАУ отмечено для нафталина - 90 нг/г. Таким образом, показано преимущественное накопление фенантрена, пирена и нафталина в корневой части растений. Помимо этого, нафталин и пирен могут транслоцироваться в наземные вегетативные органы тростника и доминировать по содержанию в

данной части растений, где их содержание достигает 20 нг/г для нафталина и 27 нг/г для пирена. Остальные исследованные полиарены, включая флуорен, антрацен, бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен и другие высокомолекулярные соединения, содержатся в надземной части в значительно меньших количествах, не превышающих 10 нг/г. Выявленные различия в распределении ПАУ между корнями и надземными органами свидетельствуют о наличии у растений барьерных механизмов, ограничивающих акропетальную транслокацию гидрофобных органических поллютантов, при этом наиболее активно в надземную часть транспортируются нафталин и пирен, обладающие относительно более высокой подвижностью среди исследованных полиаренов (Рисунок 8).

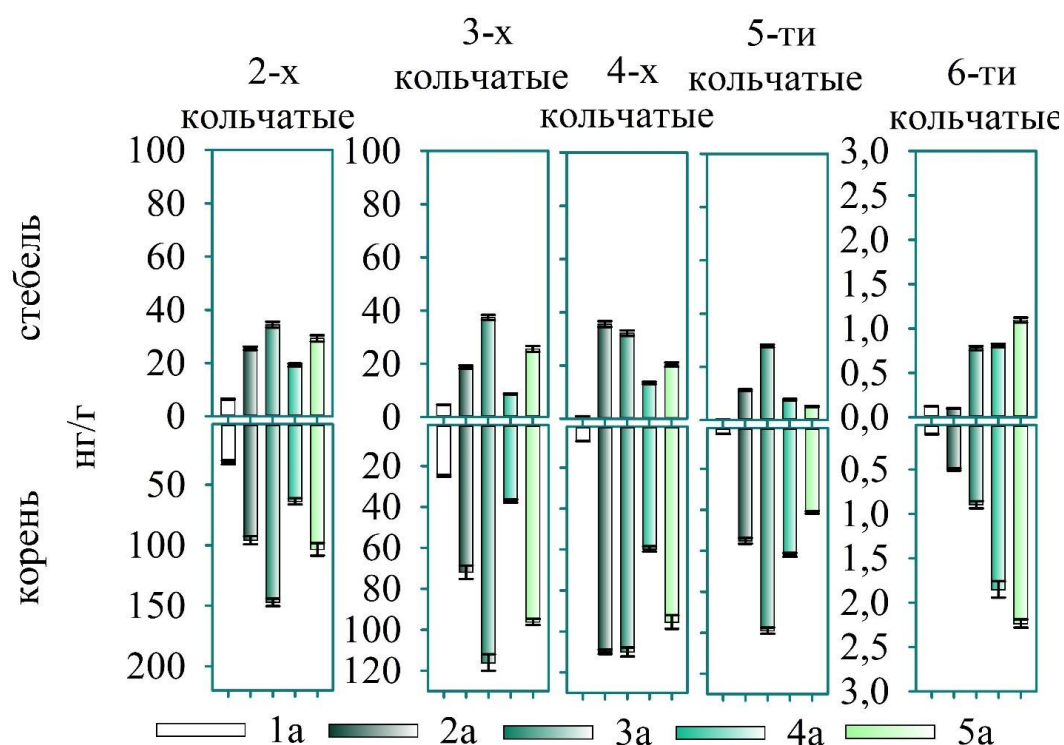


Рисунок 8 - Содержание ПАУ с одинаковым количеством колец в различных частях тростника площадок мониторинга импактной зоны бывшего шламонакопителя

По отношению к ПАУ у растений выражены барьерные механизмы. Защитные механизмы растений по отношению к ПАУ усиливаются с увеличением липофильности.

В независимости от уровня и характера загрязнения импактных зон, а также видовой принадлежности растений, величины КН и АК полиаренов были < 1 (Таблица 8, 9). Установлено, что с увеличением содержания ПАУ в почве значения коэффициента накопления и акропетального коэффициента закономерно снижаются. Данная зависимость свидетельствует о наличии у растений эффективных физиолого-биохимических барьерных механизмов, ограничивающих поступление полиаренов из ризосферы в корневую систему и последующую транслокацию поллютантов из корней в надземные вегетативные и генеративные органы. При высоком уровне загрязнения барьерная функция растений усиливается, что проявляется в снижении относительного накопления токсикантов в тканях.

С увеличением количества бензольных колец в молекуле ПАУ, липофильность углеводородов повышается (de Maagd et al., 1998; Lu et al., 2008), что также может являться ограничивающим фактором их миграции по пути почва-корень-стебель (Lamichhane et al., 2016; Singh et al., 2016; Zhang, Fan, 2016) и способствовать снижению величин КН и АК полиаренов растениями (Таблица 8, 9).

Таблица 8 - Коэффициент накопления (КН) ПАУ различными видами растений площадок мониторинга зоны НчГРЭС и бывшего шламонакопителя

Наименование площадки мониторинга	2-х кольчатые	3-х кольчатые			4-х кольчатые			5-ти кольчатые				6-ти кольчатые
	нафталин	антрацен	флуорен	фенантрен	бенз(а)антрацен	пирен	флуорантен	бенз(б)флуорантен	бенз(к)флуорантен	бенз(а)пирен	дибенз(а,һ)антрацен	бенз(ɡ,һ,і)перилен
Полынь												
ООПТ	0,90	0,65	0,67	0,22	0,10	0,23	0,19	0,100	0,100	0,110	0,001	0,001
1н (2 км СЗ)	0,21	0,62	0,88	0,13	0,31	0,19	0,16	0,001	0,006	0,004	0,007	0,002
2н (6,9 км СЗ)	0,87	0,66	0,88	0,30	0,36	0,40	0,26	0,004	0,008	0,003	0,011	0,004
3н (15,0 км СЗ)	0,74	0,62	0,89	0,23	0,94	0,28	0,46	0,003	0,011	0,011	0,014	0,005
4н (20,0 км СЗ)	0,83	0,63	0,64	0,24	0,83	0,21	0,42	0,009	0,013	0,012	0,012	0,005
Мятлик												
ООПТ	0,95	0,59	0,57	0,10	0,20	0,22	0,23	0,120	0,100	0,120	0,001	0,001
1н (2 км СЗ)	0,63	0,17	0,41	0,11	0,13	0,09	0,06	0,002	0,007	0,003	0,005	0,014
2н (6,9 км СЗ)	0,19	0,21	0,62	0,32	0,22	0,16	0,09	0,002	0,011	0,005	0,009	0,008
3н (15,0 км СЗ)	0,26	0,20	0,28	0,30	0,35	0,11	0,17	0,003	0,012	0,010	0,014	0,029
4н (20,0 км СЗ)	0,64	0,21	0,38	0,29	0,67	0,11	0,15	0,003	0,018	0,012	0,020	0,021
Пырей												
ООПТ	0,88	0,61	0,62	0,10	0,12	0,20	0,19	0,100	0,110	0,110	0,001	0,001
1н (2 км СЗ)	1,02	0,29	0,26	0,09	0,14	0,10	0,09	0,002	0,002	0,009	0,005	0,016
2н (6,9 км СЗ)	0,52	0,37	0,97	0,27	0,23	0,18	0,14	0,004	0,003	0,011	0,010	0,009
3н (15,0 км СЗ)	0,78	0,36	0,74	0,28	0,36	0,13	0,24	0,009	0,004	0,014	0,016	0,032
4н (20,0 км СЗ)	0,75	0,35	0,65	0,31	0,44	0,12	0,22	0,017	0,006	0,018	0,023	0,023
Тростник												
2н (6,9 км СЗ)	0,50	0,22	0,24	0,10	0,13	0,10	0,10	0,09	0,03	0,02	0,20	0,01
Тростник												
1а	0,61	0,23	0,18	0,17	0,12	0,08	0,05	0,028	0,079	0,028	0,077	0,009
2а	0,30	0,29	0,26	0,05	0,11	0,12	0,14	0,010	0,008	0,026	0,001	0,001
3а	0,33	0,30	0,27	0,18	0,07	0,13	0,13	0,004	0,003	0,003	0,001	0,003
4а	0,29	0,21	0,20	0,23	0,23	0,18	0,17	0,004	0,005	0,011	0,001	0,002
5а	0,27	0,24	0,22	0,05	0,17	0,15	0,19	0,011	0,012	0,010	0,002	0,002

Таблица 9 - Акропетальный коэффициент (АК) ПАУ различными видами растений импактной зоны НчГРЭС и бывшего шламонакопителя

Наименование площадки мониторинга	2-х кольчатые	3-х кольчатые			4-х кольчатые			5-ти кольчатые				6-ти кольчатые
	нафталин	антрацен	флуорен	фенантрен	бенз(а)антрацен	пирен	флуорантен	бенз(б)флуорантен	бенз(к)флуорантен	бенз(а)пирен	дибенз(а,н)антрацен	бенз(г,н,и)пирен
Полынь												
ООПТ	0,22	0,10	0,30	0,33	0,10	0,17	0,18	0,15	0,11	0,10	0,11	0,10
1н (2 км СЗ)	0,83	0,54	0,94	0,80	0,77	0,69	0,49	0,83	0,75	0,92	0,43	0,27
2н (6,9 км СЗ)	0,82	0,51	0,87	0,79	0,78	0,67	0,59	0,64	0,67	0,75	0,50	0,21
3н (15,0 км СЗ)	0,50	0,42	0,50	0,62	0,54	0,76	0,45	0,67	0,67	0,65	0,80	0,25
4н (20,0 км СЗ)	0,90	0,49	0,64	0,84	0,39	0,82	0,46	0,73	0,80	0,50	0,67	0,22
Мятлик												
ООПТ	0,21	0,11	0,28	0,30	0,14	0,13	0,13	0,11	0,10	0,11	0,10	0,10
1н (2 км СЗ)	0,23	0,40	0,47	0,38	0,32	0,60	0,37	0,17	0,21	0,56	0,20	0,05
2н (6,9 км СЗ)	0,12	0,30	0,34	0,23	0,31	0,59	0,31	0,10	0,41	0,50	0,29	0,20
3н (15,0 км СЗ)	0,15	0,23	0,16	0,26	0,26	0,42	0,40	0,10	0,39	0,33	0,33	0,04
4н (20,0 км СЗ)	0,15	0,25	0,27	0,27	0,20	0,18	0,30	0,08	0,14	0,40	0,22	0,10
Пырей												
ООПТ	0,20	0,10	0,27	0,29	0,12	0,12	0,15	0,12	0,13	0,10	0,10	0,10
1н (2 км СЗ)	0,34	0,66	0,80	0,50	0,33	0,57	0,44	0,63	0,22	0,75	0,22	0,07
2н (6,9 км СЗ)	0,38	0,52	0,57	0,31	0,34	0,61	0,54	0,50	0,57	0,68	0,33	0,52
3н (15,0 км СЗ)	0,33	0,42	0,43	0,34	0,57	0,40	0,40	0,50	0,55	0,65	0,40	0,05
4н (20,0 км СЗ)	0,16	0,48	0,49	0,36	0,22	0,23	0,41	0,50	0,14	0,44	0,40	0,13
Тростник												
2н (6,9 км СЗ)	0,34	0,45	0,52	0,28	0,33	0,57	0,51	0,46	0,50	0,60	0,30	0,27
Тростник												
1а	0,20	0,11	0,15	0,22	0,12	0,12	0,22	0,10	0,05	0,32	0,13	0,13
2а	0,20	0,22	0,31	0,26	0,18	0,36	0,27	0,18	0,20	0,30	0,20	0,09
3а	0,19	0,37	0,33	0,30	0,17	0,37	0,24	0,31	0,18	0,27	0,15	0,25
4а	0,34	0,23	0,37	0,20	0,20	0,25	0,21	0,12	0,14	0,06	0,33	0,07
5а	0,33	0,22	0,35	0,20	0,18	0,24	0,20	0,13	0,13	0,06	0,32	0,07

С использованием уравнения множественной линейной регрессии установлено, что накопление ПАУ в корневой части растений зависит от липофильности поллютанта и его содержания в почве (Рисунок 9).

Поскольку исходные экспериментальные данные не соответствовали закону нормального распределения, перед проведением регрессионного анализа все переменные были подвергнуты логарифмированию. Согласно полученному уравнению множественной регрессии (уравнение 10) в корневой части растений содержание ПАУ увеличивается на 0,7% при увеличении содержания ПАУ в почве на 1%, и уменьшается на 1,5% с увеличением коэффициента липофильности молекулы ПАУ на 1 единицу. Построенная модель описывает 55% наблюдаемой дисперсии экспериментальных данных ($R^2 = 0,55$) при общем числе наблюдений $n = 208$ и уровне статистической значимости $p < 0,001$, что свидетельствует о достоверности выявленных зависимостей.

$$y = 6,4 + 0,7 * x_1 - 1,5 * x_2 \quad (7)$$

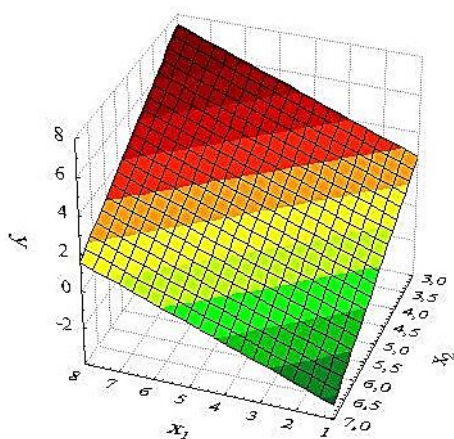


Рисунок 9 - Накопление поллютантов в корневой части растений в зависимости от липофильности молекул ПАУ и уровня загрязнения почвы
Примечание: y - $\ln$ содержания ПАУ в корне, x_1 - $\ln$ содержания ПАУ в почве, x_2 - коэффициент липофильности ПАУ

3.2. Способность микроорганизмов к разложению стойких высокотоксичных органических соединений и их устойчивости при разных техногенных нагрузках

Бактерии, выступающие в роли природных деструкторов ПАУ, играют ключевую роль в процессах самоочищения экосистем. Уникальная метаболическая гибкость позволяет им использовать эти устойчивые и токсичные соединения в качестве единственного источника углерода и энергии, полностью минерализуя их до безвредных продуктов. Это свойство обусловлено наличием у них специфических ферментных систем, способных расщеплять прочные ароматические кольца. Биоразнообразие таких микроорганизмов достаточно широко, однако доминирующее положение в природных средах, загрязненных ПАУ, занимают представители нескольких таксономических групп с высоким биотехнологическим потенциалом. К наиболее распространённым и активным деструкторам ПАУ относятся представители родов *Arthrobacter*, *Sphingomonas*, *Rhodococcus* и *Pseudomonas*.

Длительное время в методологии исследований, посвящённых биodeградации ПАУ в почвенных экосистемах, доминировал подход, сфокусированный на выделении и изучении чистых культур. Основной массив научных работ был направлен на всестороннюю оценку деградационного потенциала индивидуальных изолированных штаммов в строго контролируемых условиях *in vitro* (DeBruyn et al., 2012). Однако, как показала практика биоремедиации, высокая катаболическая активность, наблюдаемая у изолированных бактерий в отношении ПАУ в модельных лабораторных средах, далеко не всегда коррелирует с их эффективностью в нативных почвах. Нередко интродуцированные штаммы-деструкторы частично или полностью утрачивают свои деградационные свойства при попадании в реальную почвенную экосистему. Прежде всего, выделенные изоляты оказываются метаболически не подготовленными к тем лимитирующим факторам, которые отсутствовали в обогащенных лабораторных средах. В естественной среде они

сталкиваются с жестким неоптимальным соотношением биогенных элементов, что ограничивает синтез ключевых ферментов. Кроме того, специфика типов ПАУ в почве, находящихся в прочно сорбированном на гумусовой матрице состоянии, резко снижает их биодоступность. Наконец, критическим барьером становится неизбежное взаимодействие с аборигенными почвенными бактериями, которое выливается в трофическую конкуренцию. В связи с этим в последнее время фокус исследователей сместился в сторону изучения нативных бактериальных сообществ как целостных функциональных единиц, без разрушительного для их структуры искусственного выделения и селективного культивирования отдельных представителей. Почвенные микробные сообщества рассматриваются не как сумма компонентов, а как сложноорганизованные, эмерджентные системы, все элементы которых находятся в неразрывной сети метаболических и регуляторных взаимодействий.

Для рассмотрения и понимания метаболических процессов, являющихся основой для применения биоремедиации почв, необходимо рассматривать микробиом таких сред как единую систему, которая функционирует в режиме постоянного межвидового обмена метаболитами, энергией и генетической информацией. Такой системный подход позволяет не только оценить реальный деградационный потенциал сообщества в целом, но и выявить те механизмы, которые обеспечивают его устойчивость и адаптивную пластичность при изменении уровня техногенной нагрузки.

Для анализа были отобраны почвенные образцы с различной степенью загрязнения. Почвы близ Новочеркасской ГРЭС и на высохшем озере Атаманском наиболее сильно загрязнены ПАУ. Характеристика отобранных почвенных образцов, в которых проведен метагеномный скрининг генов, представлена в таблице 10.

Таблица 10 - Характеристика почвенных образцов, использованных в работе

Образец	Ф1 (фон)	4Н	3А	4А
Тип почвы	Чернозем обыкновенный	Чернозем обыкновенный	Хемозем	
Место отбора проб	Персиановская заповедная степь	НчГРЭС	о. Атаманское (шламонакопитель)	

В образцах был проведен поиск и оценка таксономического разнообразия генов, ответственных за катаболизм ПАУ. Для изучения генов катаболизма ПАУ в образцах была создана собственная база данных, содержащая информацию о 180 бактериальных родах, которые являются доминирующими представителями почвенной микрофлоры и у которых задокументирована и изучена на генном уровне способность утилизировать ПАУ в качестве единственного источника углерода и энергии.

Фильтрованные прочтения картировали на базы данных. Картированные прочтения записывали и анализировали отдельно. Визуализация выполнена с помощью Tablet. В качестве доминирующих принимали гены, которым соответствовало > 30 прочтений во всех образцах для ПАУ.

Количество исходных данных по каждому образцу, а также количество данных после проведенной фильтрации коротких прочтений представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Показатели исходных и фильтрованных прочтений

Образец	Ф1	4Н	3А	4А
Прочтений до фильтрации	92 191 436	79 329 568	81 473 469	78 824 132
Прочтений после фильтрации	89 087 928 (96,63%)	76 899 421 (96,94%)	78 538 817 (96,40%)	76 442 056 (96,98%)
Прочтений удалено	3 103 508 (3,37%)	2 430 147 (3,06%)	2 934 652 (3,60%)	2 382 076 (3,02%)

Представленность генов/оперонов катаболизма ПАУ в образцах. Наибольшее количество прочтений, соответствующих генам деструкции ПАУ, найденным во всех пробах, принадлежит родам *Azoarcus*, *Gordonia*, *Chromobacterium*, *Rhodococcus* и *Variovorax* (Таблица 11). Максимальное количество прочтений составило 463 и соответствует *Gordonia* в пробе 4А (Рисунок 10).

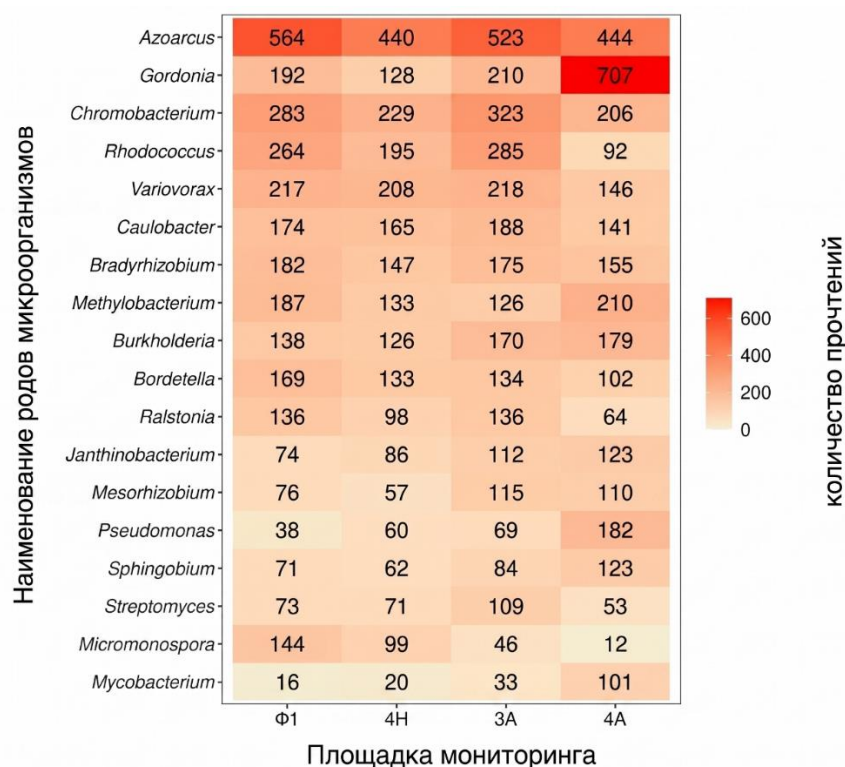


Рисунок 10 - Тепловая карта, показывающая количество прочтений, соответствующих генам/оперонам катаболизма ПАУ

Примечание: цветовая шкала от жёлтого до красного - количество прочтений от меньшего к большему

В целом, можно отметить, что в исследуемых почвах гены/опероны катаболизма ПАУ представлены достаточно схожим распределением по количеству прочтений. Доминируют прочтения *Azoarcus*, *Chromobacterium* и *Variovorax*, тогда как ожидаемым было бы увидеть среди доминирующих прочтения таких известных почвенных ПАУ-деструкторов, как *Pseudomonas*.

Выделяется площадка 4А, где отмечена высокая частота прочтений, ассоциированных с р. *Gordonia*.

Инициация микробной деградации ПАУ происходит под действием мультикомпонентных диоксигеназ либо реализуется через последовательное монооксигенирование ароматического кольца с образованием диолов, за которым следует дегидрогенирование двух соседних гидроксильированных атомов углерода. Продуктами первичного окисления нафталина фирмикутами являлись 1-нафтол, 2-нафтол и 2,3-дигидроксинафталин. Такие соединения как 1-нафтол и 2-нафтол были ранее описаны как интермедиаты кометаболизма других штаммов *Bacillus* (Cerniglia et al., 1984). Фенольные метаболиты - наиболее распространенные продукты окисления аренов, которые получаются при окислении ПАУ молекулярным кислородом под действием Р450 цитохром-зависимых монооксигеназ. Несколько необычным является одновременное появление дигидроксинафталиновых производных, так как они являются результатом изначально различных ферментативных реакций. Получение диолов катализируют диоксигеназы, которые вводят молекулярный кислород в кольцо. Сосуществование моно- и диоксигеназ описано ранее для нафталиндеградирующих *Mycobacterium* sp. (Kelley et al., 1990).

2,3-Дигидроксинафталин является нетипичным метаболитом, в отличие от хорошо изученного 1,2-дигидроксинафталина, который образуется в результате оксигенирования нафталина 1,2-диоксигеназой и последовательной реароматизации полученного дигидродиола (Jerina et al., 1971). В ранее проводимых работах не упоминалось о 2,3-дигидронафталине. Однако, способность мезофилов, например, почвенных псевдомонад, трансформировать это соединение научно обоснована, так как эти бактерии деградируют антрацен с образованием 2,3-дигидроксинафталина в качестве одного из метаболитов (Cerniglia, Heitkamp, 1989). Эти данные показывают, что почвенные псевдомонады, деградирующие нафталин и антрацен,

способны трансформировать их в 1,2-дигидроксинафталин и 2,3-дигидроксинафталин, соответственно.

Фенантрен окисляется по 1,2 или чаще по 3,4-позиции, давая цис-дигидродиолы. Последний вариант чаще осуществляется представителями *Pseudomonas*, *Sphingomonas* и *Nocardia*, продуктом реакции является 3,4-дигидроксифенантрен, который через мета-разрушение преобразуется в 1-гидрокси-2-нафтойную кислоту. Дальнейшие превращения 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты протекают по различным путям. Согласно одному из путей, используемых грамотрицательными бактериями *Pseudomonas*, *Sphingomonas* и *Burkholderia*, 1-гидрокси-2-нафтойная кислота окисляется в 1,2-дигидроксинафталин, который затем разлагается через нафталиновый путь до салициловой кислоты и катехола. Напротив, *Mycobacterium*, *Nocardioides* и *Micrococcus* используют путь через фталат, где 1-гидрокси-2-нафтойная кислота метаболизируется через о-фталевую до протокатехоевой кислоты. В образцах чернозёмных почв было обнаружено незначительное количество прочтений, соответствующих данному пути у перечисленных родов микроорганизмов.

Способность утилизировать ПАУ широко распространена у штаммов *Gordonia*. В основном эти штаммы утилизуют нафталин (Lin et al., 2012) и фенантрен (Mai et al. 2021), но есть также сведения о способности гордоний расти на пирене (Hu et al. 2021). Увеличение количества колец в ПАУ не предполагает необходимости использования другого типа реакций для их разрушения. Высокомолекулярные ПАУ расщепляются бактериями путём последовательного гидроксилирования и дальнейшего раскрытия колец (Bhatt et al. 2018).

Большинство гордоний-деструкторов ПАУ не идентифицированы до вида (Pizzul et al., 2006; Lin et al., 2012). Основной акцент работ на эту тему делается на физиолого-биохимических особенностях, спектре окисляемых субстратов и эффективности деградации (Pizzul et al., 2006; Vila et al., 2010;

Kurniati et al., 2016). Однако основной генетический механизм процесса катаболизма ПАУ гордониями всё же известен. Lin et al. (2012) использовали серию ПЦР с праймерами под отдельные участки нафталинового оперона (*nar*) штамма *Gordonia*, чтобы установить полную последовательность оперона и исследовать прилежащие области. Было выявлено, что этот оперон у гордоний похож на аналогичный участок у *Rhodococcus*. В целом, генетическая организация подобных катаболических путей довольно консервативна на уровне класса. Например, у гамма-протеобактерий (Huang et al. 2017) и бацилл (Annweiler et al. 2000) путь катаболизма ПАУ организован иначе.

Генный кластер *nar* у гордоний состоит из следующих элементов: рубредоксин, *NarR1* (*GntR*-подобный регулятор), *NarR2* (*XylR*-подобный регулятор), *Orf7* (функция не определена), *NarAa* и *NarAb* - субъединицы нафталин диоксигеназы, *NarB* - нафталин дигидродиол дегидрогеназа, *NarC* - гидратаза-альдолаза. Анализ последовательности региона, находящегося upstream гена *NarAa* выявил, что между предсказанными -10 и -35 участками промотора присутствует консервативный регион. Этот регион обнаружен также в некоторых родококках. Lin et al (2012) сделали предположение, что этот регион может быть вовлечён в регуляцию генов кластера *nar* при индукции нафталином. К настоящему времени это единственное известное предположение о регуляции катаболизма ПАУ в гордониях.

Процесс катаболизма фенантрена в штаммах *Gordonia* может осуществляться теми же ферментами, гены которых составляют оперон *nar*. Однако Mai et al. (Mai et al. 2021) предполагают, что метаболический путь деструкции фенантрена длиннее и в нём участвуют продукты генов *nidA* и *nidB* (диоксигеназы). После разрушения одного из крайних колец появляется метаболит 1,2-дигидроксинафталин, затем последовательно 1-нафтол, салицилат и катехол. Модель частично подтверждена обнаруженными метаболитами.

Среди бактерий в пробах Ф1, 4Н, 3А, 4А можно выделить 5 доминирующих филумов (Рисунок 11): *Acidobacteria*, *Actinobacteria*, *Chloroflexi*, *Firmicutes* и *Proteobacteria*. Наибольшую численность имеют актинобактерии, процент которых варьирует от 45% до 54%, что составляет половину от всего микробного разнообразия и обусловлено приспособленностью многих представителей данного типа к высокой антропогенной нагрузке. Вторым по доминированию филумом является *Proteobacteria* (24 - 31%), которые часто занимают доминантное положение в почвенных микробных сообществах. Таксономический бактериальный профиль во всех образцах, кроме 4А, относительно схож, в последнем наблюдается увеличение доли *Acidobacteria* до 14%, что скорее всего обусловлено слабокислой реакцией среды.

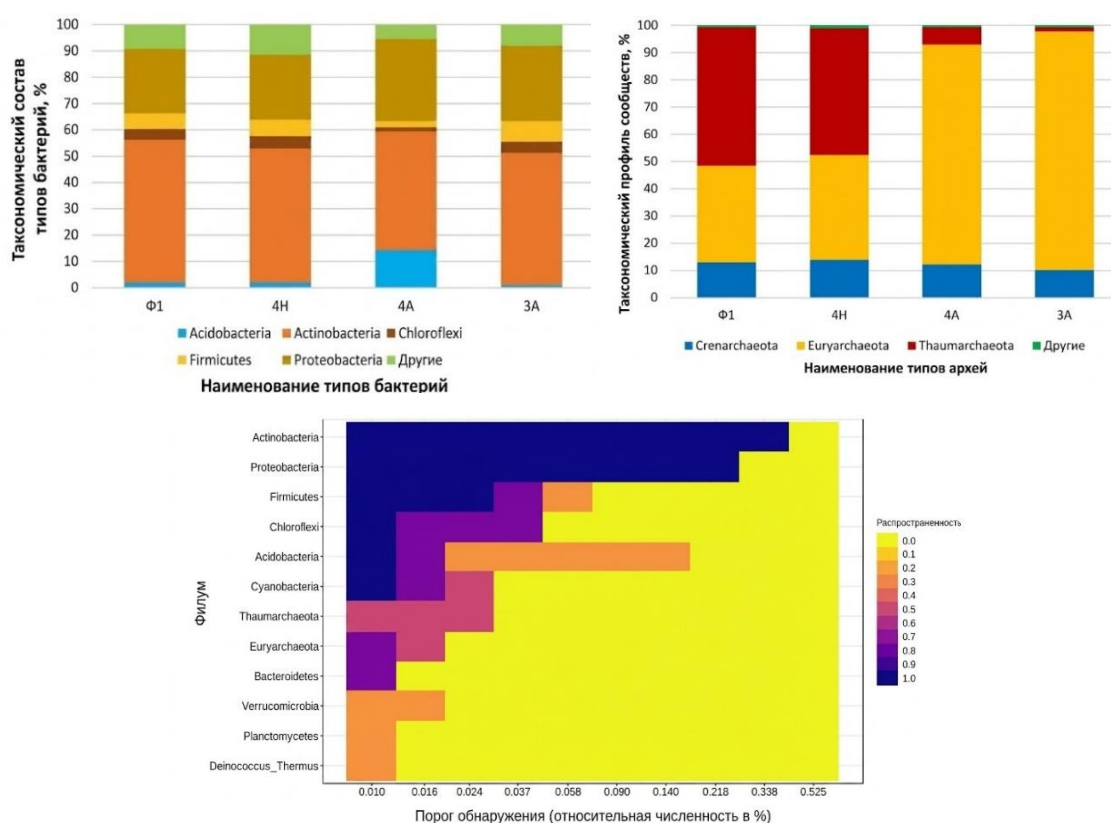


Рисунок 11 - Бактериальный и архейный профили сообществ изучаемых площадок мониторинга

Интересно отметить, что археи также присутствуют в сообществах загрязнённой и незагрязнённой почв примерно в одинаковой численности. Несмотря на то, что археи являются важной частью почвенных микробиомов, их метаболический потенциал по сравнению с бактериями изучен крайне слабо. Однако уже сейчас мы видим, что в загрязнённом образце, содержащем смесь тяжёлых ПАУ, архейная часть сообщества не угнетается. Среди архей доминируют 3 филума (Рисунок 11): *Crenarchaeota*, *Euryarchaeota* и *Thaumarchaeota*. Интересно отметить, что в пробах, отобранных на территории озера Атаманское, ~80% от всех архей составляют представители типа *Euryarchaeota* — это метаногенные археи, которые являются облигатными анаэробами. А вот на площадках 4Н и Ф1 ~50% составляют *Thaumarchaeota*, известные в том числе по способности к автотрофной нитрификации.

Сообщества площадок мониторинга 4Н, 4А и 3А характеризуются высоким микробным разнообразием, как и сообщество фоновой территории, что подтверждается и графиками рангового обилия видов (Rank abundance). Но если 4Н и Ф1 характеризуются выравненностью таксономического разнообразия, то в пробах 3А и 4А равное обилие видов не обнаружено. Построенный график таксономической структуры (Рисунок 12) прокариотных сообществ показывает, что в первой паре нельзя отметить явно доминирующее семейство, а вот во второй паре наоборот. В сообществе площадки мониторинга 4А преобладает доля семейства *Mycobacteriaceae* (36%), представители данной группы способны метаболизировать алифатические углеводороды и ПАУ, а последние являются основными загрязнителями изучаемой территории, что возможно и повлияло на распространение данных организмов (Peng et al., 2014). В образце 3А доминируют представители семейства *Conexibacteraceae* (15%), которые также обнаруживались другими группами исследователей в почвах, загрязненных ПАУ (Obi et al., 2017).

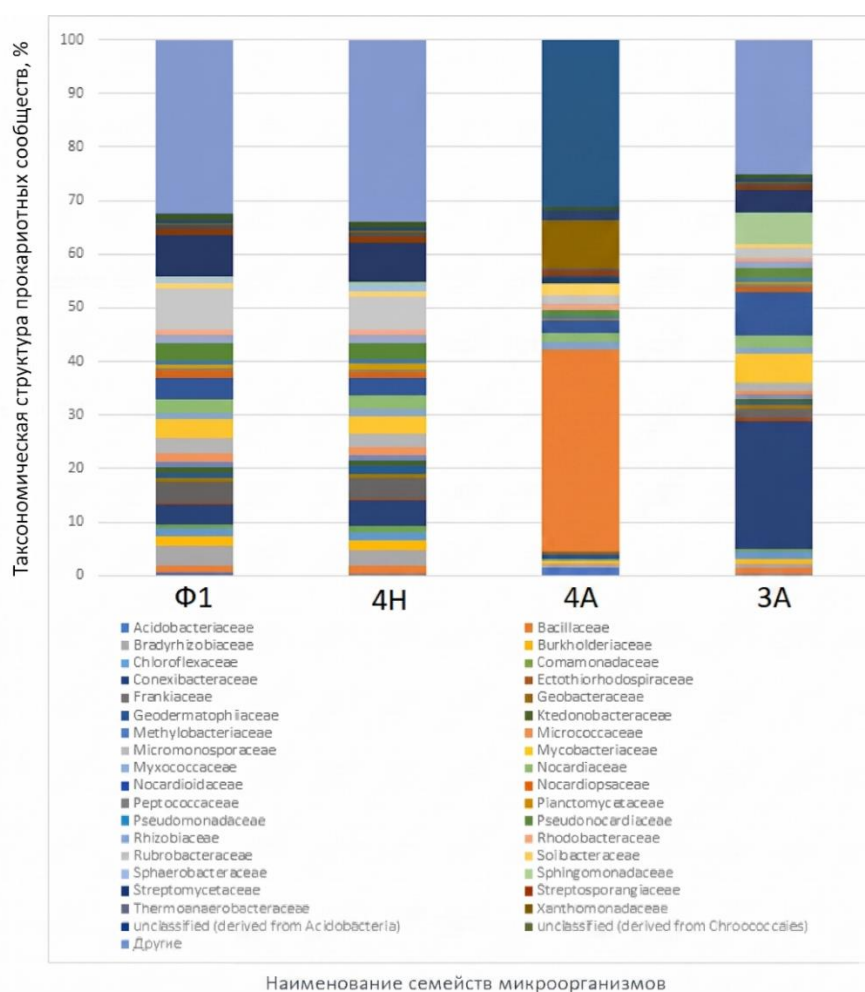


Рисунок 12 - Таксономическая структура (на уровне семейств) прокариотных сообществ изучаемых площадок мониторинга

Наибольшее количество прочтений, соответствующих генам деструкции ПАУ, найденным в четырех пробах, принадлежит роду *Azoarcus* и варьирует от 440 до 564. Максимальное количество прочтений составило 707 и соответствует *Gordonia* в пробе 4А. Из всех образцов минимальное количество прочтений генов деструкции ПАУ, обнаружено в пробе 4Н, их количество в сумме составило 2457, в трех других пробах среди анализируемых родов данное количество в среднем составляет 3068 прочтений.

В почвенных образцах Φ1, 4Н, 3А и 4А было определено нормализованное количество основных генов, которые ассоциированы с

катаболизмом ПАУ (Таблица 12). Полученные данные показали, что общее количество генов катаболизма ПАУ сопоставимо во всех пробах, независимо от уровня техногенной нагрузки на почву. Данный факт позволяет предположить, что как обилие самих генов деструкции ПАУ, так и численность микроорганизмов - носителей этих генов не находятся в прямой зависимости от присутствия поллютантов в почвенной среде. Даже в отсутствие загрязнения микробное сообщество сохраняет генетический потенциал, необходимый для деградации ПАУ, что может рассматриваться как эволюционно закреплённая адаптивная стратегия, обеспечивающая готовность к утилизации ксенобиотиков при их поступлении в экосистему. Таким образом, наличие загрязнителя не является обязательным условием для поддержания в почве генов катаболизма ПАУ на стабильном уровне.

Таблица 12 - Нормализованное количество основных генов катаболизма ПАУ в образцах

Номер площадк и мониторинга	Гены катаболизма ПАУ						Количество генов с присвоенным номером КО
	Rieske 2Fe-2S domain-containing protein	FAD dependent oxidoreductase	nahY (белок хемотаксиса)	nagA (нафталин диоксигеназа)	homogentisate 1,2-dioxygenase	nagG_1 (салицилат гидроксилаза)	
	КО 05710	КО 00111	КО 03406	КО 01443	КО 00451	КО 00499	
3А	7	15	4	11	6	7	13226
4А	11	6	5	4	5	2	8085
Ф1	12	16	6	12	5	4	14844
4Н	8	15	3	5	8	4	13322

Полные опероны, обеспечивающие катаболизм ПАУ, к настоящему времени охарактеризованы у представителей бактериальных родов: *Burkholderia*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Marinobacter*, *Azoarcus* и *Gordonia*. Кроме того, в научной литературе имеются сведения о наличии генных кластеров, участвующих в деградации ПАУ, у таких таксонов, как *Variovorax*,

Bradyrhizobium, *Albidiferax*, *Sphingobium* и *Ralstonia*. Наличие функционально полных оперонов свидетельствует о способности данных микроорганизмов к самостоятельной и полной деградации ПАУ, включая этапы гидроксилирования ароматических колец, их раскрытия и последующей минерализации промежуточных метаболитов до диоксида углерода и воды. Биохимические пути аэробной деградации ПАУ бактериями описаны достаточно подробно. Начальным этапом этого процесса является окисление ПАУ до дигидродиола. Затем дигидродиолы могут быть разрушены по орто- или мета-пути, давая такие метаболиты, как протокатехоаты и катехолы, которые затем преобразуются в интермедиаты цикла трикарбоновых кислот. В основном аэробный катаболизм ПАУ бактериями изучают на примере модельного двухкольцевого соединения - нафталина (Lee et al., 2019). Однако в ходе данного исследования было выявлено, что в проанализированных образцах преобладают соединения с бóльшим количеством колец. Такие соединения крайне устойчивы к бактериальной деградации. В связи с этим мы сосредоточились на изучении генетического потенциала микробного сообщества, позволяющего утилизировать эти соединения.

Способность микроорганизмов рода *Azoarcus* к утилизации ПАУ периодически упоминается в научной литературе (Benedek et al., 2020). Однако метаболические пути и генетическая организация процессов деградации ПАУ у представителей данного таксона остаются недостаточно изученными.

При выполнении настоящей работы проведён биоинформатический анализ геномных последовательностей штаммов *Azoarcus*, доступных в международной базе данных GenBank. В результате анализа идентифицировано 11 генов, задействованных в процессах деструкции нафталина. Выявлены последовательности, которые кодируют салицилат-5-гидроксилазу и нафталиндигидроксигеназу. Показано, что перечисленные гены организованы в два оперонных кластера, структурная организация которых

аналогична таковой у микроорганизмов рода *Pseudomonas*. Данное сходство указывает на эволюционную консервативность генетических систем, обеспечивающих утилизацию нафталина, и позволяет предполагать возможность горизонтального переноса этих генетических детерминант между различными таксономическими группами бактерий. При этом ген, ответственный за хемотаксис (*nahY*), является отдельно расположенным и не входит в состав оперонных кластеров. Обнаруженный генетический арсенал свидетельствует о наличии у *Azoarcus* функционально полноценной системы катаболизма нафталина, что делает данный род перспективным для использования в биоремедиационных технологиях.

В ходе метагеномного анализа исследованных почвенных образцов были идентифицированы прочтения, соответствующие генам, кодирующим у микроорганизмов рода *Variovorax* по две субъединицы салицилатгидроксилазы и нафталиндиоксигеназы. Отмечено, что у представителей данного таксона длина генов, которые вовлечены в катаболизм нафталина составляет более 7000 пар нуклеотидов. Полученные результаты свидетельствуют о наличии у бактерий рода *Variovorax* генетического потенциала, необходимого для деструкции нафталина по классическому метаболическому пути, который включает последовательное окисление исходного субстрата до салицилата с последующим расщеплением ароматического кольца. Вместе с тем следует отметить, что молекулярно-генетические механизмы, регуляция экспрессии и структурно-функциональная организация генов катаболизма ПАУ у *Variovorax* на настоящий момент изучены недостаточно полно и требуют дальнейших исследований.

Способность к биодеструкции трёхкольчатых ПАУ (фенантрена, антрацена, флуорена) обнаружена у широкого круга микроорганизмов, включая представителей различных таксономических групп (Bibi et al., 2018; Liu et al., 2019). В результате анализа сборок полных метагеномов

исследуемых почвенных образцов идентифицированы гены, входящие в состав фенантренового оперона *Novosphingobium*, а также гены, ответственные за катаболизм флуорена и протокатеховой кислоты. Установлено, что у бактерий рода *Sphingomonas* гены, обеспечивающие деградацию флуорена и метаболизм протокатеховой кислоты, организованы в составе оперона *fld*. Согласно данным Pinyakong с соавторами (2003), катаболический путь деградации флуорена у *Sphingomonas* включает последовательное преобразование исходного соединения во флуоренон, который затем метаболизируется через фталат до протокатеховой кислоты. Строение, организация и регуляция экспрессии оперона *fld* детально охарактеризованы (Pinyakong et al., 2003).

Отмечается, что у бактерий рода *Rhodococcus* предполагается иной путь катаболизма флуорена по сравнению с таковым у *Sphingomonas* (Wu et al., 2021). Согласно результатам, представленным Wang et al. (2019), деструкция флуорена у родококков инициируется гидроксилированием и последующим расщеплением одного из крайних ароматических колец, что напоминает механизм деградации дибензотиофена по пути Кодама (Wang et al., 2019). Однако, в отличие от пути Кодама, который приводит к образованию тупиковых метаболитов, предполагаемый путь расщепления флуорена у родококков является продуктивным и завершается образованием салицилата, который далее может вовлекаться в центральные метаболические пути. В ходе проведённого анализа литературных данных и баз нуклеотидных последовательностей (GenBank) не обнаружено информации о специфических генах, контролирующей данный альтернативный путь деградации флуорена. На основании этого выдвинуто предположение, что катаболизм флуорена у родококков может осуществляться под контролем генной системы *nar*, основная функция которой заключается в гидроксилировании нафталина по одному из ароматических колец. Вопрос о том, обеспечивает ли система *nar*

также деградацию флуорена, требует дополнительных экспериментальных и генетических исследований.

В ходе анализа метагеномных данных в числе генов, ассоциированных с катаболизмом антрацена, идентифицирован специфический ген, кодирующий антрон монооксигеназу. Известно, что преобразование антрацена через образование антрона является метаболической особенностью, характерной преимущественно для грибов, в частности для *Penicillium simplicissimum*. Согласно данным Jove с соавторами (2016), *P. Simplicissimum* окисляет антрацен до антрона, который затем последовательно трансформируется в антрахинон и фталат с последующим вовлечением в цикл трикарбоновых кислот. В настоящем исследовании обнаружена антрон монооксигеназа, принадлежащая бактериям рода *Streptomyces*. Установлено, что данный ген входит в состав оперона катаболизма антрацена, специфичного для *Streptomyces*. Данная информация расширяет представления о таксономическом распространении антронного пути деградации антрацена, показывая, что он не ограничивается только грибными организмами, но присутствует также у актинобактерий - одних из доминирующих представителей почвенной микробиоты.

Увеличение числа ароматических колец в молекуле ПАУ не требует принципиально иных типов реакций для их деструкции по сравнению с низкомолекулярными полиаренами. Используемые ферментные системы, включая моно- и диоксигеназы, дегидрогеназы и диоксигеназы раскрытия колец, являются универсальными. Следовательно, высокомолекулярные ПАУ с четырьмя и более бензольными кольцами расщепляются бактериями путём последовательного гидроксирования с последующим раскрытием ароматических колец, что продемонстрировано, например, для представителей рода *Bacillus* (Bhatt et al., 2018). При этом катаболизм осуществляется теми же ферментными системами, что и деградация более лёгких ПАУ. В результате метагеномного анализа микробных сообществ

чернозёмных почв выявлен обширный пул генов катаболизма ПАУ, характеризующийся значительным таксономическим разнообразием. Важно отметить, что качественный состав и количество этих генов оказались сопоставимыми в образцах как с высоким уровнем техногенного загрязнения, так и в фоновом образце. Полученные данные позволяют предположить, что плодородные чернозёмные почвы, обладающие высоким содержанием органического вещества и развитой микробной биомассой, служат естественным резервуаром генетического разнообразия, включая гены деградации ксенобиотиков. В отсутствие стрессового воздействия микробные сообщества поддерживают функционально избыточные генетические системы, которые в данный момент могут не экспрессироваться, но сохраняются в метагеноме как «генетический резерв». Такая стратегия принципиально отличается от поведения микробных сообществ в бедных или экстремальных условиях, где под давлением естественного отбора происходит редукция генома и утрата «избыточных» генетических систем для ускорения и упрощения метаболизма. Именно поэтому в незагрязнённой чернозёмной почве обнаруживается такое же количество и разнообразие генов катаболизма ПАУ, как и в загрязнённой. Такое генетическое разнообразие обеспечивает высокий адаптационный потенциал микробного сообщества: при поступлении ПАУ в почву в результате техногенной эмиссии происходит быстрая активация соответствующих генетических систем, что позволяет сообществу эффективно адаптироваться к загрязнению без угнетения его общей численности и функциональной активности.

3.3. Результаты модельного эксперимента

3.3.1. Содержание ПАУ в почве и растениях модельного эксперимента

В ходе проведённого модельного эксперимента была доказана высокая эффективность комплексного подхода к ремедиации хемозема, загрязнённого

ПАУ. Использование штаммов-деструкторов ПАУ совместно с биочаром, а также по отдельности, позволило установить закономерности снижения содержания ПАУ в почве в зависимости от применяемого ремедиационного агента.

В ходе проведённого модельного эксперимента установлено, что интродукция штаммов бактерий-деструкторов ПАУ в загрязнённую почву обеспечивает более эффективную деградацию данных соединений по сравнению с внесением одного лишь биочара, что подтверждает ведущую роль биотического компонента в процессах ремедиации. При этом максимальное снижение содержания ПАУ была достигнута в варианте, предполагающем совместное применение бактериального консорциума и биочара. Полученные данные свидетельствуют о наличии синергического взаимодействия между указанными ремедиационными агентами. В данном варианте опыта суммарное содержание 12 приоритетных ПАУ снизилось в 5,8 раза, а содержание бенз(а)пирена - в 6,0 раз по сравнению с исходно загрязнённым хемоземом (Рисунок 13, 14). При этом в варианте с комбинированным внесением ремедиантов период полуразложения БаП (T_{50}) снизился до 139 дней по сравнению с загрязненным хемоземом, в котором T_{50} БаП составил 2567 дней. Варианты «хемозем + бактерии» и «хемозем + биочар» также показали ускорение сроков деградации БаП до 172 и 187 дней, соответственно. Таким образом, совместное применение бактерий и биочара сокращает период полуразложения БаП в 19 раз по сравнению с естественной деградацией. Вследствие наиболее эффективного удаления поллютантов из хемозема при комбинированном внесении бактерий и биочара растения накапливали ПАУ в меньших количествах по сравнению с вариантами, где применялся только один из компонентов ремедиации. Содержание БаП в почве и его накопление в растительных тканях значительно снизились, однако полного восстановления до контрольных значений достигнуто не было (таблицы 11, 12). Это указывает на необходимость дальнейшей оптимизации

ремедиационного подхода, включая увеличение продолжительности эксперимента или повторное внесение ремедиационных агентов.

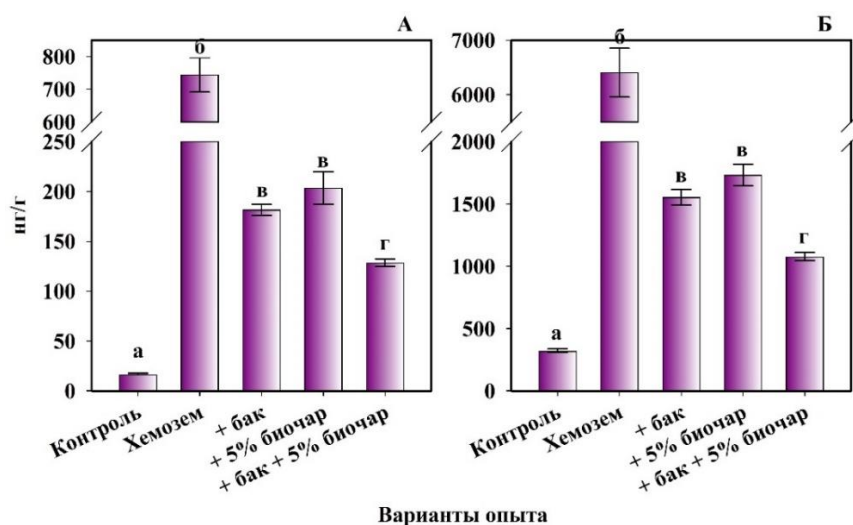


Рисунок 13 - Содержание БаП (А), суммарное содержание ПАУ в хемоземе (Б)

Примечание: буквами отмечены достоверные различия ($p < 0,05$), полученные в результате расчета критерия Стьюдента; бак - бактерии

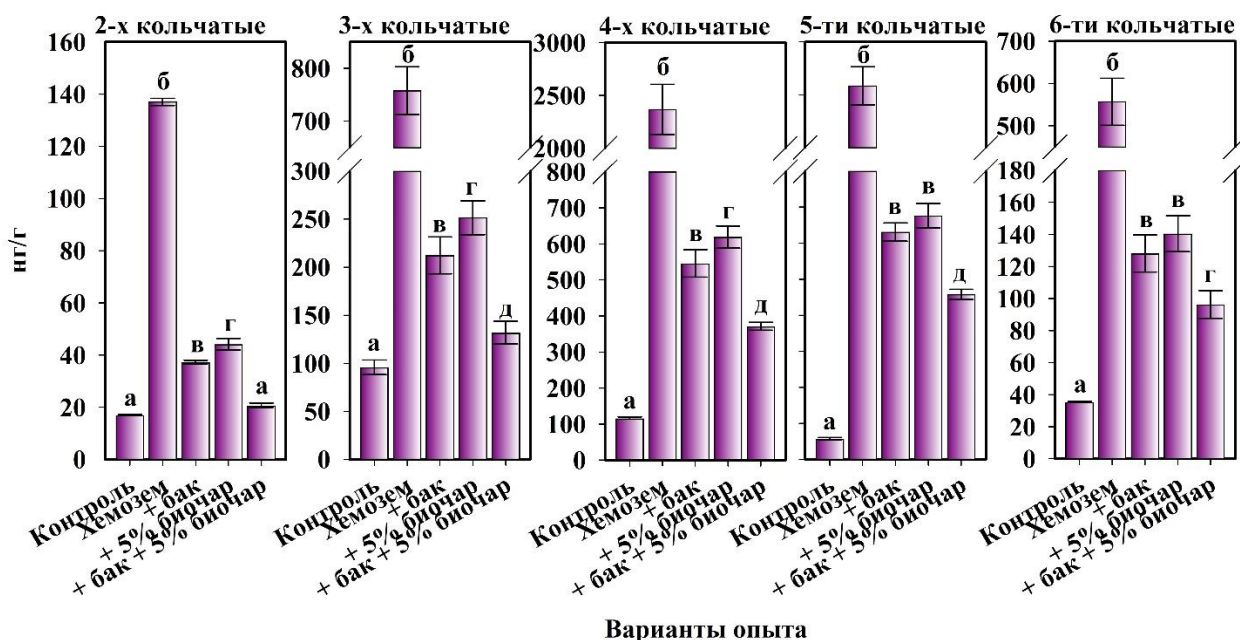


Рисунок 14 - Содержание ПАУ различной кольчатости в хемоземе

Примечание: буквами отмечены достоверные различия ($p < 0,05$), полученные в результате расчета критерия Стьюдента; бак - бактерии

Содержание БаП в корневой и вегетативной частях ячменя в контрольном варианте составило 1,5 нг/г и 1,1 нг/г, соответственно. Установлено среднее суммарное содержание 12 приоритетных ПАУ для контрольного варианта, которое не превышало 125 нг/г в корнях и 74 нг/г в стеблях (Таблица 13). В условиях загрязнённого хемозема, не подвергавшегося ремедиационному воздействию, зафиксировано возрастание уровня накопления поллютантов. Содержание БаП в корневой части растений достигало 85 нг/г, в стеблях - 41 нг/г, а общее содержание полиаренов увеличивалось до 954 нг/г и 568 нг/г, соответственно.

При раздельном внесении бактериальных штаммов-деструкторов и биочара наблюдалось снижение содержания ПАУ в растениях, однако наиболее значительный эффект был зафиксирован в варианте с их совместным применением. В условиях совместного внесения, содержание БаП в корневой системе ячменя сократилось до 28 нг/г, а в стеблях - до 15 нг/г; суммарное содержание 12 приоритетных ПАУ снизилось до 154 нг/г в корнях и до 62 нг/г в надземной части растений, соответственно. При этом полного восстановления до контрольных значений достигнуто не было, что указывает на сохранение остаточного загрязнения и наличие труднодоступных для деградации форм поллютантов, прочно сорбированных почвенным матриксом. Следовательно, необходима дальнейшая оптимизация ремедиационного подхода, включая корректировку доз вносимых ремедиантов, кратности их применения, а также увеличение продолжительности эксперимента для достижения полной детоксикации почвы (Таблица 13).

Таблица 13 - Суммарное содержание ПАУ и БаП в корневой и надземной частях ячменя, произрастающих на хемоземе

Варианты опыта	БаП		Сумма ПАУ	
	Корень	Стебель	Корень	Стебель
Контроль	1,5±0,1	1,1±0,1	125±5,6	74±3,6
Хемозем	85±3,0	41±1,7	954±50,1	568±45,5
Хемозем + бактерии	30±0,9	26±1,2	278±12,3	194±8,4
Хемозем + 5% биочар	35±2,3	25±1,2	301±14,7	206±6,3
Хемозем + бактерии + 5% биочар	28±1,0	15±0,5	154±6,5	62,3±2,8

Установлено, что значения коэффициента накопления (отношение содержания ПАУ в корне к содержанию в почве) для всех вариантов эксперимента не превышало единицы, что свидетельствует о наличии у растений эффективных физиолого-биохимических барьерных механизмов, ограничивающих поступление ПАУ из почвы в корневую систему. Полученные данные подтверждают, что основная масса поллютантов задерживается в почвенном матриксе или на поверхности корней и не вовлекается в активный транспорт по растительным тканям (Таблица 14). На загрязнённом хемоземе коэффициент накопления БаП составил 0,11, а коэффициент накопления суммы ПАУ - 0,15. При внесении бактерий и биочара наблюдалось некоторое увеличение коэффициента накопления (до 0,17-0,22), что, вероятно, связано с повышением биодоступности остаточных количеств поллютантов в процессе ремедиации.

Значения акропетального коэффициента для всех вариантов также были менее единицы, что указывает на преимущественную локализацию ПАУ в корневой системе и ограниченную транслокацию в надземные органы. На загрязнённом хемоземе акропетальный коэффициент для БаП составил 0,48, для суммы ПАУ - 0,60. Наиболее низкое значение акропетального коэффициента - 0,40 для суммы ПАУ, отмечено в варианте с совместным

внесением бактерий и биочара, что свидетельствует о наиболее эффективном ограничении поступления поллютантов в надземную часть растений при комплексной ремедиации (Таблица 14).

Таким образом, полученные данные подтверждают, что растения ячменя обладают барьерными механизмами, ограничивающими аккумуляцию и транслокацию ПАУ, а применение комплексной ремедиации способствует дополнительному снижению поступления поллютантов в надземные органы.

Таблица 14 - Акропетальный коэффициент (АК) и коэффициент накопления (КН) ПАУ, БаП в растениях ячменя, произрастающих на хемоземе

Варианты опыта	КН	АК	КН	АК
	БаП		Сумма ПАУ	
Контроль	0,09	0,73	0,39	0,59
Хемозем	0,11	0,48	0,15	0,60
Хемозем + бактерии	0,17	0,87	0,18	0,70
Хемозем + 5% биочар	0,17	0,71	0,17	0,68
Хемозем + бактерии + 5% биочар	0,22	0,54	0,14	0,40

3.3.2. Морфобиометрические параметры растений

С помощью однофакторного дисперсионного ANOVA были установлены значимые различия между морфо-биометрическими параметрами ячменя, произрастающего на почвах разных опытных вариантов (Таблица 15). Установлено, что длина корней и стеблей у ячменя контрольного варианта составляет 14,9 см и 30,4 см, соответственно (Рисунок 15). С помощью критерия Тьюки при уровне $p < 0,05$ было показано, что растения, растущие на хемоземах, имеют значительно меньшую длину корней и надземной части по сравнению с контрольным вариантом, со средней разницей 5,4 см и 5,8 см, соответственно. Используемые методы рекультивации снижают токсичность хемоземов. Наилучший результат достигается при внесении биочара в хемозем вместе с бактериями.

Таблица 15 - Влияние уровня загрязнения на морфо-биометрические параметры (длина корней и стебля).

Части растений	F	p
Длина корня	38,0	>0,00001
Длина стебля	190,6	>0,001

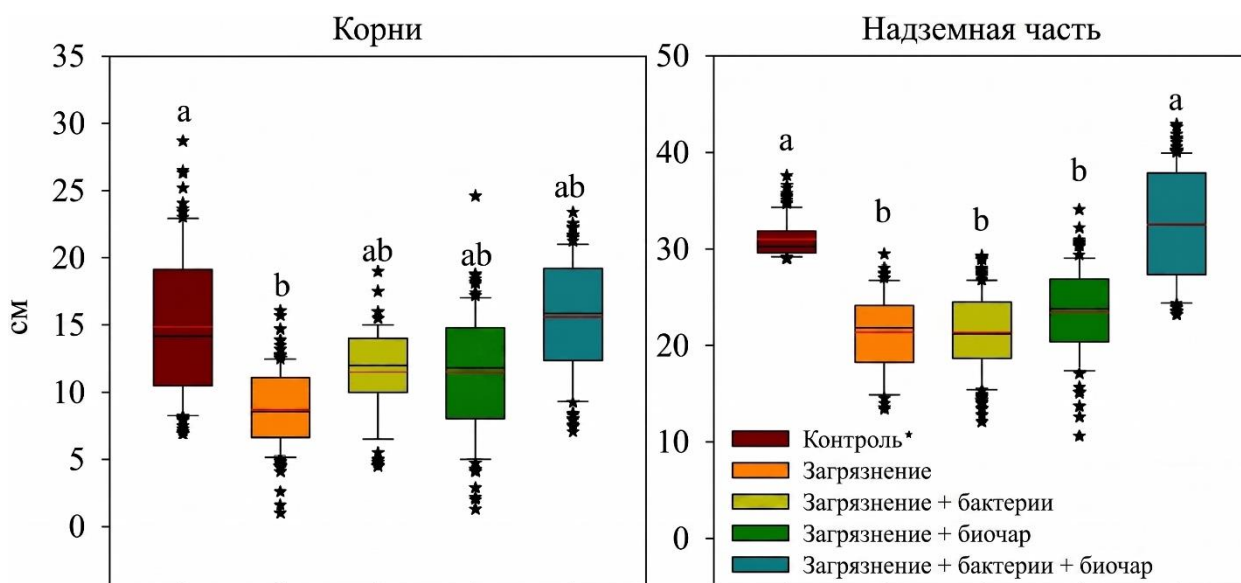


Рисунок 15 - Морфобиометрические показатели ячменя на различных вариантах опыта

Примечание: разные буквы указывают на значимые различия ($p < 0,05$), полученные в результате теста Тьюки - достоверно значимые различия (HSD)

3.3.3. Квантовый выход фотосистемы II растений модельного эксперимента

В первый период измерений (14-е сутки вегетации) у растений ячменя контрольного варианта максимальный квантовый выход ФС II (F_v/F_m) составил 0,81. Данное значение соответствует физиологической норме для высших растений и свидетельствует об отсутствии стрессового воздействия на фотосинтетический аппарат. В норме максимальный квантовый выход

фотосистемы II (F_v/F_m) для здоровых, не испытывающих стрессового воздействия высших растений составляет 0,80-0,85. Снижение данного показателя свидетельствует о нарушении первичных процессов фотосинтеза, в частности о повреждении реакционных центров фотосистемы II.

При произрастании ячменя на хемоземе, загрязнённом ПАУ, зафиксировано снижение максимального квантового выхода F_v/F_m по сравнению с контрольными растениями, выращенными на незагрязнённой почве. Данный факт свидетельствует о повреждении реакционных центров ФС II под действием ПАУ. Вероятными механизмами токсического действия ПАУ являются: индукция окислительного стресса с образованием активных форм кислорода, повреждение реакционного центра, нарушение транспорта электронов в тилакоидных мембранах хлоропластов, а также деградация фотосинтетических пигментов.

Применение ремедиационных агентов - биочара и бактериальных штаммов-деструкторов (как по отдельности, так и в комбинации) - способствовало увеличению максимального квантового выхода F_v/F_m до уровня, сопоставимого с контрольными значениями (Рисунок 16). Это указывает на восстановление функциональной активности ФС II и снижение токсического воздействия ПАУ на фотосинтетический аппарат растений. Наиболее выраженный положительный эффект отмечен в варианте с комбинированным внесением бактерий и биочара, что согласуется с данными о более эффективной деградации ПАУ в почве при комплексной ремедиации. Таким образом, показатель F_v/F_m может служить чувствительным биоиндикатором токсического действия ПАУ на растения и эффективности проводимых ремедиационных мероприятий.

На втором периоде (28-е сутки вегетации) зафиксировано снижение максимального квантового выхода ФС II (F_v/F_m) во всех экспериментальных вариантах. Наиболее выраженное падение показателя отмечено для варианта с загрязнением: значение F_v/F_m снизилось до 0,60. Данный факт

свидетельствует о прогрессирующем повреждении реакционных центров ФС II под действием длительного загрязнения ПАУ, что сопровождается нарушением первичных процессов фотосинтеза, снижением эффективности преобразования световой энергии и, как следствие, угнетением ростовых процессов растений.

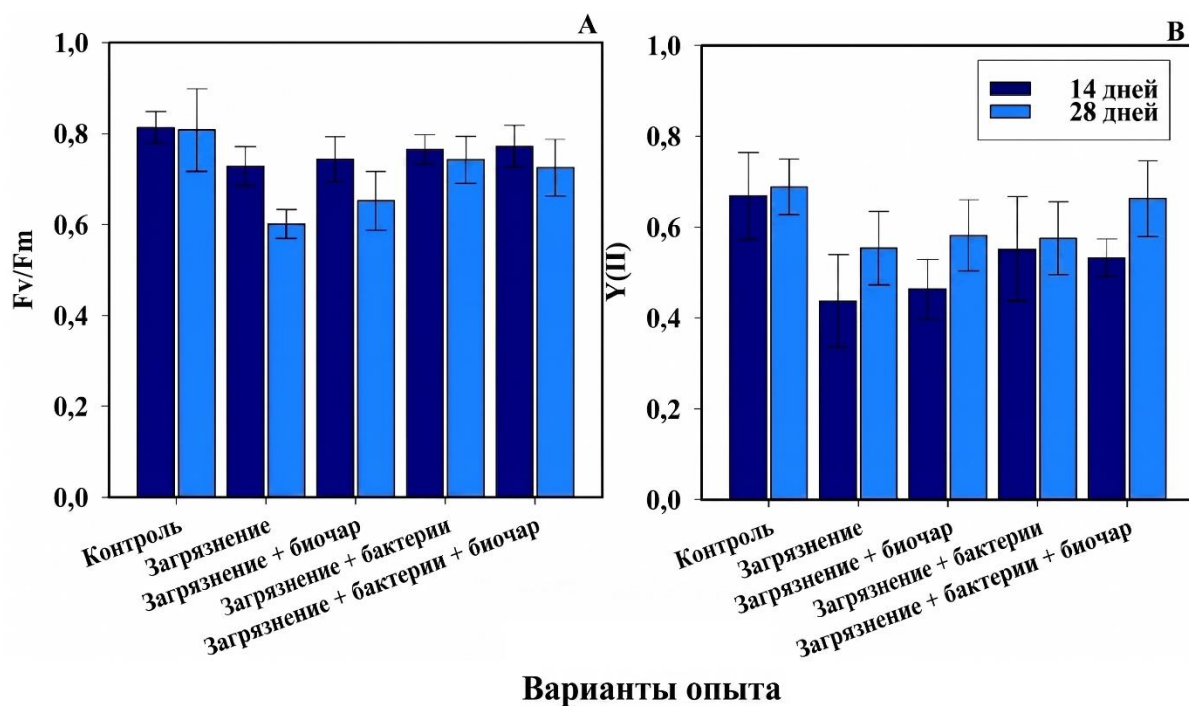


Рисунок 16 - Максимальный квантовый выход ФС II (А) и эффективный квантовый выход ФС II (В) растений модельного эксперимента

3.3.4. Количество и состав микроорганизмов в почве модельного эксперимента

Установлено, что в загрязнённом ПАУ хемоземе без проведения ремедиационных мероприятий численность микромицетов (плесневых грибов) оказалась наибольшей по сравнению с контрольным (фоновым) образцом. Данное наблюдение свидетельствует о высокой устойчивости или толерантности данной группы микроорганизмов к загрязнению ПАУ, а также об их способности использовать органические поллютанты в качестве дополнительного источника углерода.

При внесении в загрязнённую почву внешних бактериальных штаммов-деструкторов отмечено снижение численности микромицетов по сравнению с вариантом без ремедиации (Рисунок 17). Вероятно, это связано с конкурентными взаимоотношениями между вносимыми бактериями и автохтонной грибной микробиотой за питательные субстраты и экологические ниши.

При внесении биочара, а также при комбинированном внесении бактерий и биочара, количество микромицетов оставалось примерно на одинаковом уровне. Однако в варианте с внесением одного биочара численность микромицетов была выше, чем в варианте с комбинированным внесением бактерий и биочара. Предположительно, биочар оказывает благоприятное воздействие на почвенные микромицеты, создавая условия для их развития (улучшение аэрации, сорбция токсичных метаболитов, дополнительная пористая структура для колонизации). В то же время, добавление бактерий-деструкторов, по-видимому, ослабляет этот эффект за счёт межвидовой конкуренции. Полученные результаты указывают на необходимость учёта межмикробных взаимодействий при разработке комплексных ремедиационных стратегий.

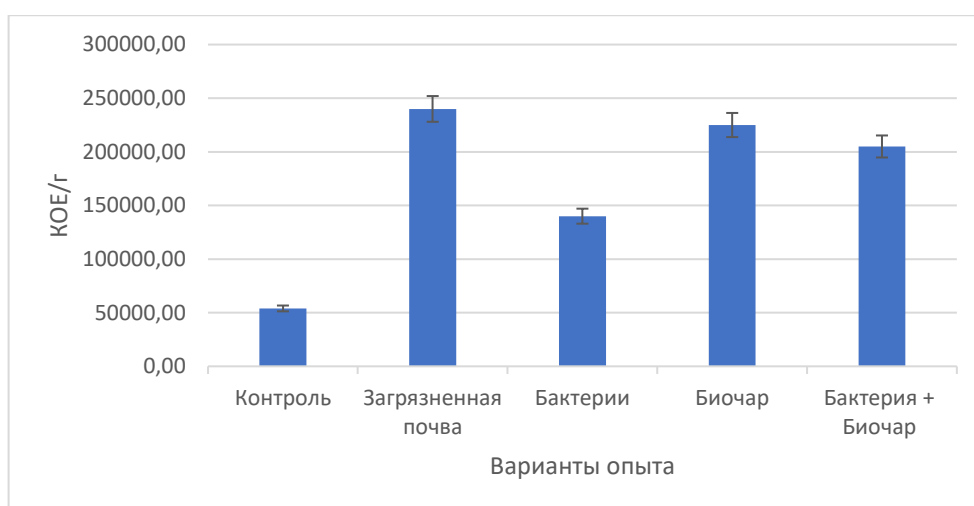


Рисунок 17 - Численность микромицетов (плесневых грибов) в хемоземе

При оценке численности колоний бактерий и актиномицетов во всех экспериментальных вариантах (Рисунок 18, 19) установлено, что их количество достоверно выше в образцах, обработанных бактериальными штаммами-деструкторами. Данный факт свидетельствует о том, что вносимые микроорганизмы не только сохраняют жизнеспособность в условиях загрязнённой почвы, но и активно размножаются, эффективно утилизируя ПАУ в качестве источника углерода и энергии. Полученные результаты подтверждают, что интродуцированные штаммы обладают конкурентным преимуществом перед аборигенной микробиотой в присутствии загрязнения ПАУ и действительно оказывают положительное влияние на процесс биоремедиации. Увеличение численности бактерий и актиномицетов в вариантах с внесением штаммов служит подтверждением их деградиационной активности.

В отличие от бактериальных штаммов, внесение биочара не привело к увеличению численности колоний бактерий и актиномицетов. Это может быть связано с тем, что биочар, обладая высокой сорбционной способностью и развитой пористой структурой, выполняет преимущественно функцию модификатора физико-химических свойств почвы: улучшает аэрацию, водоудерживающую способность, сорбирует токсичные метаболиты, однако не оказывает прямого стимулирующего действия на рост и размножение бактерий и актиномицетов в краткосрочной перспективе. Кроме того, положительное влияние биочара на микробиоту может проявляться опосредованно и требовать более длительного времени для детекции. Таким образом, основной вклад в увеличение численности бактерий и актиномицетов в процессе биоремедиации вносит инокуляция активных штаммов-деструкторов, тогда как биочар играет вспомогательную роль, создавая благоприятные условия для их развития.

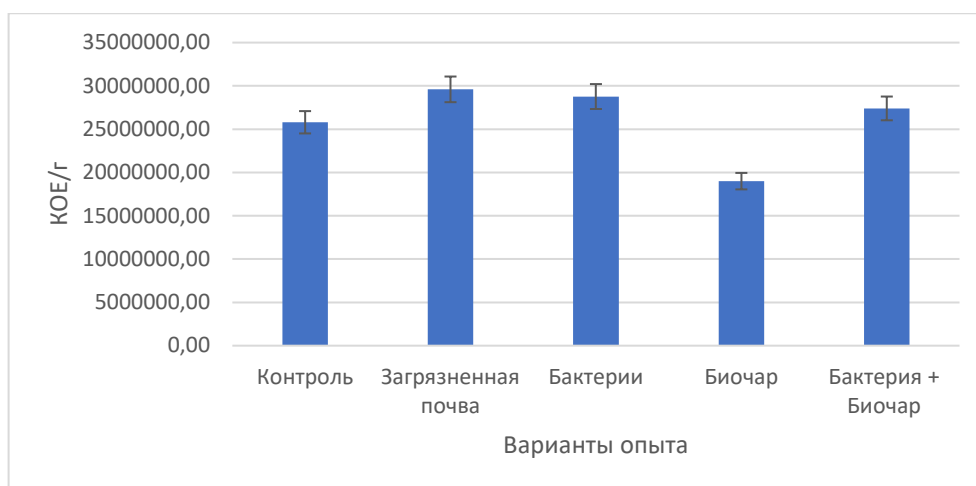


Рисунок 18 - Количество бактерий и актиномицетов в хемоземе

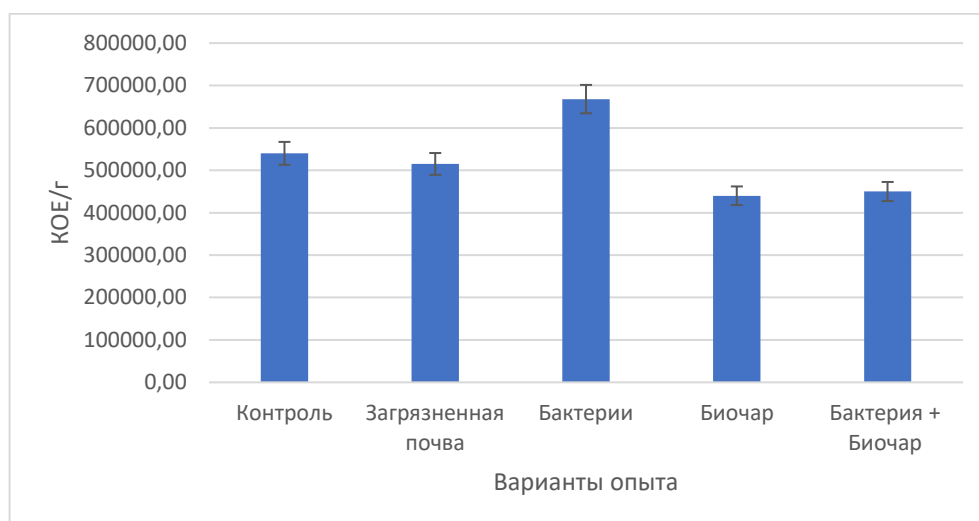


Рисунок 19 - Численность бактерий и актиномицетов, выросших на минеральной среде в хемоземе

Установлено, что при внесении химических окислителей в загрязнённую почву численность автохтонных микроорганизмов сначала снижается, а затем постепенно восстанавливается. В научной литературе существуют две основные точки зрения относительно воздействия химических окислителей на микробные сообщества. Согласно первой, химическое окисление создаёт неблагоприятные условия окружающей среды - изменяет рН и окислительно-восстановительный потенциал, что приводит к подавлению роста и функциональной активности автохтонных микроорганизмов. Вторая точка

зрения заключается в том, что после периода ингибирования может наблюдаться стимуляция микробной активности за счёт увеличения биодоступности органических субстратов.

Результаты изучения бактерий-деструкторов согласуются с данными других исследователей, которые наблюдали аналогичный эффект при проведении экспериментов не только на почвах, загрязнённых ПАУ, но и на почвах, загрязнённых нефтью, нефтепродуктами и дизельным топливом (Machado et al., 2020; Varjani, Upasani, 2019). Эти исследования подтверждают, что внесение бактериальных штаммов-деструкторов оказывает положительное влияние на биоремедиацию почвы, способствуя более активной деградации органических поллютантов.

ВЫВОДЫ

1. Состав, уровень содержания и пространственное распределение ПАУ в почвах различается в зависимости от типа техногенной нагрузки. В техногенно-нарушенных почвах импактой зоны Новочеркасской ГРЭС полиарены накапливаются преимущественно в 7 км по направлению преобладающих ветров доминируют 4-кольчатые соединения, а содержание БаП превышает ПДК до 17 раз. В хемоземах бывшего шламонакопителя содержание полиаренов превышает фоновые значения в 9-13 раз, в структуре загрязнения доминируют 5-кольчатые соединения.

2. Содержание ПАУ в растениях импактных зон, представленных видами *Artemisia austriaca* Jack., *Poa pratensis* L., *Elytrigia repens* L. и *Phragmites australis* Cav., выше фоновых значений в 3 - 12 раз. По способности к накоплению можно выстроить следующий убывающий ряд: полынь > пырей > мятлик > тростник. Аккумуляция поллютантов в растениях проходит по базипетальному типу. В импактных зонах суммарное содержание ПАУ в корнях варьирует от 203,2 нг/г до 462,2 нг/г, в стеблях от 136,9 нг/г до 321,3 нг/г. Наиболее устойчивым к загрязнению почв видом является *Phragmites australis* Cav. Для всех растений характерен убывающий ряд накопления: 4-кольчатые > 3-кольчатые > 2-кольчатые > 5-кольчатые > 6-кольчатые.

3. Защитные механизмы растений по отношению к поллютантам усиливаются с увеличением липофильности, о чем свидетельствуют уменьшение значений величин КН и АК, а также результаты многомерного линейного регрессионного анализа. В корневой части растений содержание ПАУ увеличивается на 0,7% при увеличении содержания ПАУ в почве на 1%, и уменьшается на 1,5% с увеличением коэффициента липофильности молекулы ПАУ на 1 единицу.

4. Микробные сообщества плодородных черноземных почв являются естественным резервуаром генетического разнообразия и поддерживают генно-оперонные системы деградации ПАУ, которые

сохраняются в метагеноме как «генетический резерв», что характерно в равной степени для техногенно-нарушенных и незагрязненных почв. В микробных сообществах черноземных почв обнаружен обширный пул генов катаболизма ПАУ, принадлежащих родам *Azoarcus*, *Gordonia*, *Chromobacterium*, *Rhodococcus* и *Variovorax*. Нормализованное количество этих генов сопоставимо в загрязненных и фоновых образцах, что позволяет сообществу быстро адаптироваться к загрязнителям.

5. Пути деградации ПАУ включают такие ферментные системы, как моно- и диоксигеназы, дегидрогеназы и диоксигеназы раскрытия колец, которые являются универсальными для низко и высокомолекулярных ПАУ. Выявлена специфичность деградации ПАУ изученными техногенно-нарушенными почвами с использованием гена, кодирующего антрон монооксигеназу, принадлежащую бактериям рода *Streptomyces*, которая входит в состав оперона катаболизма антрацена. Полученные данные расширяют представления о таксономическом распространении антронного пути деградации антрацена, как посредством метаболизма грибами, так и актинобактериями, одними из доминирующих представителей почвенной микробиоты.

6. Совместное внесение бактерий-деструкторов (*Rhodococcus erythropolis* и *Pseudomonas putida*) и биочара (5%) обеспечивает снижение суммарного содержания ПАУ в 5,8 раза, БаП - в 6,0 раз. Максимальная скорость снижения содержания БаП установлена для варианта «хемозем + бактерии + биочар» и составляет 139 дней, минимальная скорость снижения содержания БаП установлена для варианта «хемозем без ремедиации» и составляет 2567 дней. Вариант «хемозем + бактерии» и «хемозем + биочар» также показали ускорение сроков деградации БаП до 172 и 187 дней, соответственно. Совместное применение биочара с бактериями сокращает период полураспада БаП в 19 раз.

7. Комплексная ремедиация ПАУ-загрязненных техногенно-нарушенных почв с использованием биочаров и консорциума микроорганизмов-деструкторов полиаренов, способствует снижению количества микромицетов и повышению актиномицетов до уровня контрольных значений, наблюдается восстановление морфометрических и физиологических параметров *Hordeum sativum* до значений, характерных для растений, произрастающих на незагрязненной почве.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бабошин, М. А. Деградация полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) аэробными бактериями и ее кинетические аспекты / М. А. Бабошин, Л. А. Головлева // Микробиология. – 2012. – Т. 81. – №. 6. – С. 695–706.
2. Белых, Л. И. Распределение полициклических ароматических углеводородов в системе почва растение / Л. И. Белых // Почвоведение. – 2009. – №. 9. – С. 1083–1089.
3. Берлянд, М. Е. Прогноз и регулирование загрязнения атмосферы / М. Е. Берлянд. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1985. – 272 с.
4. Боронин, А. М. Биология плазмид бактерий рода *Pseudomonas* / А. М. Боронин, С. В. Балашов, В. Г. Грищенко, Е. В. Козлова, В. В. Кочетков, И. А. Кошелева, С. Л. Соколов. – Российский фонд фундаментальных исследований, 1995. – №. 95-04-12776.
5. Бурачевская, М. В. Влияние биочара на адсорбционную способность чернозема обыкновенного при загрязнении медью / М. В. Бурачевская, Т. М. Минкина, Т. В. Бауэр, В. И. Северина // Почва как связующее звено функционирования природных и антропогенно-преобразованных экосистем : материалы V Международной конференции, Иркутск, 23–29 августа 2021 г. – Иркутск : Издательство ИГУ, 2021. – С. 343–346.
6. Галиулин, Р. В. Особенности поведения стойких органических загрязнителей в системе атмосферные выпадения – растение / Р. В. Галиулин, В. Н. Башкин // Агрохимия. – 1999. – №. 12. – С. 69–77.
7. Геннадиев, А. Н. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / А. Н. Геннадиев, Ю. И. Пиковский. – Москва : Издательство Московского университета, 1996. – 105 с.
8. Геннадиев, А. Н. Факторы и особенности накопления пирогенных полициклических ароматических углеводородов в почвах заповедных и

антропогенно измененных территорий / А. Н. Геннадиев, А. С. Цибарт // Почвоведение. – 2013. – №. 1. – С. 32–40.

9. Геннадиев, А. Н. Формы и факторы накопления ПАУ в почвах при техногенном загрязнении (Московская область) / А. Н. Геннадиев, Ю. И. Пиковский, В. С. Чернявский // Почвоведение. – 2004. – №. 7. – С. 804–818.

10. ГН 1.1.725-98. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека : гигиенические нормативы : утверждены постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 23.12.1998 № 32. – Введ. 01.02.1999.

11. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны : гигиенические нормативы : утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27.04.2003 : введены в действие постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 30.04.2003 № 76 : зарегистрированы в Минюсте России 19.05.2003 № 4568. – Введ. 15.06.2003.

12. Гольцев, В. Н. Переменная и замедленная флуоресценция хлорофилла а – теоретические основы и практическое приложение в исследовании растений / В. Н. Гольцев, Х. М. Каладжи, М. А. Кузманова, С. И. Аллахвердиев. – Москва ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2014. – 220 с.

13. Горобцова, О. Н. Содержание 3, 4-бенз(а)пирена в растительности, расположенной в зоне влияния Новочеркасской ГРЭС / О. Н. Горобцова, О. Г. Назаренко, Т. М. Минкина, Н. И. Борисенко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2006. – №. 3. – С. 105–111.

14. ГОСТ 17.4.3.01-2017. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб = Nature protection. Soils. General requirement for sampling :

межгосударственный стандарт : введен 2019-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 12 с.

15. Делеган, Я. А. Генетические особенности и метаболический потенциал бактерий родов *Gordonia* и *Rhodococcus* – деструкторов стойких органических поллютантов : специальность 1.5.11 «Микробиология» : диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Делеган Янина Адальбертовна. – Пущино, 2025. – 282 с.

16. Джамбетова, П. М. Влияние нефтезагрязнений на морфологические и цитогенетические характеристики растений / П. М. Джамбетова, Н. В. Реутова, М. Н. Ситников // Экологическая генетика. – 2005. – Т. 3. – №. 4. – С. 5–10.

17. Дурмишидзе, С. В. Усвоение бенз(а)пирена корнями однолетних растений / С. В. Дурмишидзе, Т. В. Девдариани, Л. К. Кавтарадзе, Л. Ш. Кварцхава // Растения и химические канцерогены / под редакцией Э. И. Слепьяна. – Ленинград : Наука, 1979. – С. 87–88.

18. Ермаков, А. А. Сравнение альтернативных вариантов подготовки почвенных проб для оценки обеспеченности почв микроэлементами / А. А. Ермаков, Е. А. Карпова, В. А. Шохин, Ю. С. Парубец // Проблемы агрохимии и экологии. – 2012. – №. 3. – С. 52–55.

19. Измалкова, Т. Ю. Разнообразие генетических систем катаболизма нафталина штаммов флуоресцирующих псевдомонад : диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Т. Ю. Измалкова. – Пущино, 2004. – 129 с.

20. Калугина, О. В. Техногенное загрязнение сосновых лесов полициклическими ароматическими углеводородами / О. В. Калугина, Е. Н. Тараненко, Т. А. Михайлова, О. В. Шергина // Сибирский лесной журнал. – 2015. – №. 4. – С. 51–57.

21. Классификация и диагностика почв России / авторы и составители: Л. Л. Шишов, В. Д. Тонконогов, И. И. Лебедева, М. И. Герасимова. - Смоленск: Изд-во Ойкумена, 2004. - 342 с.

22. Лембик, Ж. Л. О некоторых природных факторах деструкции бенз(а)пирена в пресноводных водоемах / Ж. Л. Лембик // Канцерогенные вещества в окружающей среде. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1979. – С. 56–60.

23. Матвеев, С. Г. Построение детальных кинетических схем образования пятикольцевых ПАУ и их редуцирование для использования в современных САЕ пакетах / С. Г. Матвеев, И. В. Чечет // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика СП Королёва. – 2011. – №. 5. – С. 198.

24. Овчинникова, А. А. Взаимодействие микроорганизмов-деструкторов в ризосфере и ризоплане растений в присутствии углеводов нефти : специальность 03.01.06 «Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)» : диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Овчинникова Анастасия Алексеевна ; Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г. К. Скрыбина РАН. – Пущино, 2011. – 136 с.

25. Павлова, Н. А. Значение растворимости бенз(а)пирена в воде для перехода его из почвы в растения / Н. А. Павлова, И. Л. Доница // Растения и химические канцерогены / под редакцией Э. И. Слепяна. – Ленинград : Наука, 1979. – С. 99–100.

26. Патент № 125490 Российская Федерация, МПК В01J8/20. Реактор для проведения реакций в среде субкритической воды : № 2012113680 : заявл. 06.04.2012 : зарегистр. 10.03.2013 / С. Н. Борисенко, С. Н. Сушкова ; патентообладатель Южный федеральный университет.

27. Пенин, Р. Л. Полициклические ароматические углеводороды в речных отложениях как индикатор антропогенного воздействия на

окружающую среду / Р. Л. Пенин, А. Н. Геннадиев, Н. С. Касимов, И. С. Козин // Мониторинг фоновго загрязнения природной среды. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1991. – №. 7. – С. 192–203.

28. Приваленко, В. В. Экологические проблемы антропогенных ландшафтов Ростовской области. Т. 1. Экология г. Ростова-на-Дону / В. В. Приваленко, О. С. Безуглова. – Ростов-на-Дону : Издательство СКНЦ ВШ, 2003. – 290 с.

29. Растения и химические канцерогены / под редакцией Э. И. Слепяна. – Ленинград : Наука, 1979. – 208 с.

30. Ровинский, Ф. Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф. Я. Ровинский, Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1988. – 20 с.

31. Российский статистический ежегодник. 2018 : статистический сборник / Федеральная служба государственной статистики (Росстат). – Москва : Росстат, 2018. – 694 с.

32. СанПиН 1.2.2353-08. Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности : санитарно-эпидемиологические правила и нормативы : постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 21.04.2008 № 27. – Введ. 28.06.2008.

33. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы : санитарно-эпидемиологические правила и нормативы – Введ. 2003-04-17. – Москва : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 16 с.

34. Сушкова, С. Н. Закономерности аккумуляции, миграции и биodeградации полициклических ароматических углеводородов в почвах природных и антропогенных экосистем : специальность 1.5.19 «Почвоведение» : диссертация на соискание ученой степени доктора

биологических наук / Сушкова Светлана Николаевна. – Ростов-на-Дону, 2022. – 288 с.

35. Сушкова, С. Н. Накопление бенз[а]пирена в растениях разных видов и органогенном горизонте почв степных фитоценозов при техногенном загрязнении / С. Н. Сушкова, Е. В. Яковлева, Т. М. Минкина, Д. Н. Габов, Е. М. Антоненко, Т. С. Дудникова, А. И. Барбашев, Т. В. Минникова, С. И. Колесников, В. Д. Раджпут // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – №. 12. – С. 200–214.

36. Турковская, О. В. Деградационный потенциал растений и микроорганизмов в отношении полициклических ароматических углеводородов / О. В. Турковская, Н. Н. Позднякова, А. Ю. Муратова, Е. В. Дубровская, С. Н. Голубев // Биомика. – 2018. – Т. 10 – №. 2. – С. 193–201.

37. Турусов, В. С. Канцерогенное действие химических соединений / В. С. Турусов // Профилактическая токсикология : сборник учебно-методических материалов. – Москва : МРПТХВ, 1984. – С. 332–346.

38. Угрехелидзе, Д. Ш. Метаболизм экзогенных алканов и ароматических молекул в растениях / Д. Ш. Угрехелидзе. – Тбилиси : Мецниереба, 1976. – 136 с.

39. Церлинг, В. В. Диагностика питания сельскохозяйственных культур : справочник / В. В. Церлинг. – Москва : Агропромиздат, 1990. – 235 с.

40. Цибарт, А. С. Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) / А. С. Цибарт, А. Н. Геннадиев // Почвоведение. – 2013. – №. 7. – С. 788–802.

41. Черниченко, И. А. Некоторые данные о переходе бенз(а)пирена из почвы в растения / И. А. Черниченко, Н. А. Павлова, Т. А. Алексеева, Ю. И. Пиковский // Растения и химические канцерогены. – Ленинград : Наука, 1979. – С. 89–90.

42. Шабад, Л. М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде / Л. М. Шабад. – Москва : Медицина, 1973. – 300 с.
43. Яковлева, Е. В. Биоаккумуляция полициклических ароматических углеводородов в системе почва-растение / Е. В. Яковлева, В. А. Безносилов, Б. М. Кондратенко, Д. Н. Габов, М. И. Василевич // Агрохимия. – 2008. – №. 9. – С. 66–74.
44. Abakumov, E. V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in insular and coastal soils of the Russian Arctic / E. V. Abakumov, V. M. Tomashunas, E. D. Lodygin, D. N. Gabov, V. T. Sokolov, V. A. Krylenkov, I. Yu. Kirtsideli // Eurasian Soil Science. – 2015. – V. 48. – №. 12. – P. 1300–1305.
45. Abdel-Shafy, H. I. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation / H. I. Abdel-Shafy, M. S. M. Mansour // Egyptian Journal of Petroleum. – 2016. – V. 25. – №. 1. – P. 107–123.
46. Aboulkas, A. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: production and characterization of bio-oil and biochar / A. Aboulkas, H. Hammani, M. El Achaby, E. Bilal, A. Barakat, K. El harfi // Bioresour. Technol. – 2017. – V. 243. – P. 400–408.
47. Ajijah, N. Plant Growth-Promoting Bacteria (PGPB) with Biofilm-Forming Ability: A Multifaceted Agent for Sustainable Agriculture / N. Ajijah, A. Fiodor, A. K. Pandey, A. Rana, K. Pranaw // Diversity (Basel). – 2023. – P. 112. doi: 10.3390/d15010112
48. Aksmann, A. Intact anthracene inhibits photosynthesis in algal cells: a fluorescence induction study on *Chlamydomonas reinhardtii* cw92 strain / A. Aksmann, Z. Tukaj // Chemosphere. – 2008. – V. 74. – №. 1. – P. 26–32.
49. Alburquerque, J. A. Evaluation of “alperujo” composting based on organic matter degradation, humification and compost quality / J. A. Alburquerque, J. Gonzalez, G. Tortosa, G. A. Baddi, J. Cegarra // Biodegradation. – 2009. – V. 20. – P. 257–270.

50. Alhazmi, H. A review on environmental assessment of conversion of agriculture waste to bio-energy via different thermochemical routes: current and future trends / H. Alhazmi, A. C. M. Loy // *Bioresour Technol Rep.* – 2021. – V. 14. – P. 100682.
51. Altarawneh, M. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in thermal systems: a comprehensive mechanistic review / M. Altarawneh, L. Ali // *Energy & Fuels.* – 2024. – V. 38. – №. 22. – P. 21735–21792.
52. Amalina, F. A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability - a review / F. Amalina, A. Syukor, A. Razak, S. Krishnan, A. W. Zularisam, M. Nasrullah // *Clean. Mater.* – 2022b. – V. 3. – P. 100045.
53. Amalina, F. Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications - A review / F. Amalina, A. S. A. Razak, S. Krishnan, H. Sulaiman, A. W. Zularisam, M. Nasrullah // *Journal of Hazardous Materials Advances.* – 2022a. – V. 7. – P. 100134.
54. Annweiler, E. Naphthalene degradation and incorporation of naphthalene-derived carbon into biomass by the thermophile *Bacillus thermoleovorans* / E. Annweiler, H. H. Richnow, G. Antranikian, S. Hebenbrock, C. Garms, S. Franke, W. Francke, W. Michaelis // *Applied and Environmental Microbiology.* – 2000. – V. 66. – №. 2. – P. 518–523.
55. Antizar-Ladislao, B. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in an aged coal-tar-contaminated soil using different in-vessel composting approaches / B. Antizar-Ladislao, J. Lopez-Real, A. J. Beck // *Journal of hazardous materials.* – 2006. – V. 137. – №. 3. – P. 1583–1588.
56. Augusto, S. A step towards the use of biomonitors as estimators of atmospheric PAHs for regulatory purposes / S. Augusto, M. J. Pereira, C. Máguas, C. Branquinho // *Chemosphere.* – 2013. – V. 92. – №. 5. – P. 626–632.

57. Awogbemi, O. Application of biochar derived from crops residues for biofuel production / O. Awogbemi, D. V. Von Kallon // Fuel Communications. – 2023. – V. 15. – P. 100088.
58. Azubuike, C. C. Bioremediation techniques- classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects / C. C. Azubuike, C. B. Chikere, G. C. Okpokwasili // World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2016. – V. 32. – P. 180.
59. Baran, R. Exometabolite niche partitioning among sympatric soil bacteria / R. Baran, E. L. Brodie, J. Mayberry-Lewis, E. Hummel, U. N. Da Rocha, R. Chakraborty, T. R. Northen // Nature communications. – 2015. – V. 6. – №. 1. – P. 1–9.
60. Benedek, T. Aerobic and oxygen-limited naphthalene-amended enrichments induced the dominance of *Pseudomonas* spp. from a groundwater bacterial biofilm / T. Benedek, F. Szentgyörgyi, I. Szabó, M. Farkas, R. Duran, B. Kriszt, A. Táncsics // Applied microbiology and biotechnology. – 2020. – V. 104. – №. 13. – P. 6023–6043.
61. Berrojalbiz, N. Accumulation and cycling of polycyclic aromatic hydrocarbons in zooplankton / N. Berrojalbiz, S. Lacorte, A. Calbet, E. Saiz, C. Barata, J. Dachs // Environmental Science & Technology. – 2009. – V. 43. – №. 7. – P. 2295–2301.
62. Bhatt, K. K. Benzo (a) pyrene degradation pathway in *Bacillus subtilis* BMT4i (MTCC 9447) / K. K. Bhatt, M. K. Lily, G. Joshi, K. Dangwal // Turkish Journal of Biochemistry. – 2018. – V. 43. – №. 6. – P. 693–701.
63. Bibi, N. Anthracene biodegradation capacity of newly isolated rhizospheric bacteria *Bacillus cereus* S13 / N. Bibi, M. Hamayun, S. A. Khan, A. Iqbal, B. Islam, F. Shah, I. J. Lee // PLoS One. – 2018. – V. 13. – №. 8. – P. e0201620.

64. Brito, I. L. Examining horizontal gene transfer in microbial communities / I. L. Brito // *Nature Reviews Microbiology*. – 2021. – V. 19. – №. 7. – P. 442–453.
65. Brusseau, M. L. Chemical contaminants / M. L. Brusseau, J. F. Artiola // *Environmental and Pollution Science* / edited by M. L. Brusseau, I. L. Pepper, C. P. Gerba. – Academic Press, 2019. – P. 175–190.
66. Brzeszcz, J. Aerobic bacteria degrading both n-alkanes and aromatic hydrocarbons: an undervalued strategy for metabolic diversity and flexibility / J. Brzeszcz, P. Kaszycki // *Biodegradation*. – 2018. – V. 29. – P. 359–407.
67. Buchfink, B. Fast and sensitive protein alignment using DIAMOND / B. Buchfink, C. Xie, D. H. Huson // *Nature methods*. – 2015. – V. 12. – №. 1. – P. 59–60.
68. Burges, A. Ecosystem services and plant physiological status during endophyte-assisted phytoremediation of metal contaminated soil / A. Burges, L. Epelde, F. Blanco, J. M. Becerril, C. Garbisu // *Science of The Total Environment*. – 2017. – V. 584. – P. 329–338.
69. Busto, Y. Potential of thermal treatment for decontamination of mercury containing wastes from chlor-alkali industry / Y. Busto, X. Cabrera, F. M. G. Tack, M. G. Verloo // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 186. – P. 114–118.
70. Cachada, A. Sources of potentially toxic elements and organic pollutants in an urban area subjected to an industrial impact / A. Cachada, M. Pereira, E. Ferreira da Silva, A. Duarte // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2012. – V. 184. – P. 15–32.
71. Cameselle, C. Electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils / C. Cameselle, S. Gouveia // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2018. – V. 11. – P. 41–47.

72. Cave-Radet, A. Do Specialized Cells Play a Major Role in Organic Xenobiotic Detoxification in Higher Plants? / A. Cave-Radet, M. Rabhi, F. Gouttefangeas, A. El Amrani // *Front Plant Sci.* – 2020. – P. 1037.
73. Cerniglia, C. E. Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the aquatic environment / C. E. Cerniglia, M. A. Heitkamp // *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment* / edited by U. Varanasi. – Boca Raton : CRC Press, 1989. – P. 48–68.
74. Cerniglia, C. E. Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons / C. E. Cerniglia // *Adv. Appl. Microbiol.* – 1984. – V. 30. – P. 31–71.
75. Chai, C. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of vegetable greenhouses in Shandong China / C. Chai, Q. Cheng, J. Wu, L. Zeng, Q. Chen, X. Zhu, W. Ge // *Ecotoxicology and environmental safety.* – 2017. – V. 142. – P. 181–188.
76. Chang, T. On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology / T. Chang, J. Yen // *Journal of Hazardous Materials.* – 2006. – V. 128. – P. 208–217.
77. Chen, M. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs / M. Chen, P. Xu, G. Zeng, C. Yang, D. Huang, J. Zhang // *Biotechnology Advances.* – 2015. – V. 33. – P. 745–755.
78. Chen, Z.-X. Plant Uptake, Translocation, and Return of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons via Fine Root Branch Orders in a Subtropical Forest Ecosystem / Z.-X. Chen, H.-G. Ni, X. Jing, W.-J. Chang, J.-L. Sun, H. Zeng // *Chemosphere.* – 2015. – P. 192–200.
79. Chernov, T. I. The dynamics of soil microbial communities on different timescales: a review / T. I. Chernov, A. D. Zhelezova // *Eurasian Soil Science.* – 2020. – V. 53. – №. 5. – P. 643–652.

80. Chungcharoen, T. Preparation and characterization of fuel briquettes made from dual agricultural waste: cashew nut shells and areca nuts / T. Chungcharoen, N. Srisang // *J. Clean. Prod.* – 2020. – V. 256. – P. 120434.
81. Clemente, R. Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials / R. Clemente, A. Escolar, M. P. Bernal // *Bioresource Technology.* – 2006. – V. 97. – P. 1894–1901.
82. Considine, M. J. Oxygen and Reactive Oxygen Species-Dependent Regulation of Plant Growth and Development / M. J. Considine, C. H. Foyer // *Plant Physiol.* – 2021. – P. 79–92.
83. Cristaldi, A. Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review / A. Cristaldi, G. Oliveri Conti, E. H. Jho, P. Zuccarello, A. Grasso, C. Copat, M. Ferrante // *Environmental Technology & Innovation.* – 2017. – V. 8. – P. 309–326.
84. Cristale, J. Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil / J. Cristale, F. S. Silva, G. J. Zocolo, M. R. R. Marchi // *Environmental pollution.* – 2012. – V. 169. – P. 210–216.
85. Dastyar, W. Biofuel Production Using Thermochemical Conversion of Heavy Metal-Contaminated Biomass (HMCB) Harvested from Phytoextraction Process / W. Dastyar, A. Raheem, J. He, M. Zhao // *Chemical Engineering Journal.* – 2019. – V. 358. – P. 759–785.
86. de Maagd, P. G. J. Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: Aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants / P. G. J. de Maagd, D. T. E. ten Hulscher, H. van den Heuvel, A. Opperhuizen, D. T. Sijm // *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal.* – 1998. – V. 17. – №. 2. – P. 251–257.
87. De Nicola, F. Distribution of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in holm oak plant-soil system evaluated along urbanization gradients

/ F. De Nicola, D. Baldantoni, L. Sessa, F. Monaci, R. Bargagli, A. Alfani // *Chemosphere*. – 2015. – V. 134. – P. 91–97.

88. De Nicola, F. Evergreen or Deciduous Trees for Capturing PAHs from Ambient Air? A Case Study / F. De Nicola, E. C. Graña, P. L. Mahía, S. M. Lorenzo, D. P. Rodríguez, R. Retuerto, A. Carballeira, J. R. Aboal, Fernández, J. Á // *Environ. Pollut.* – 2017. – P. 276–284.

89. DeBruyn, J. M. Horizontal transfer of PAH catabolism genes in *Mycobacterium*: evidence from comparative genomics and isolated pyrene-degrading bacteria / J. M. DeBruyn, T. J. Mead, G. S. Sayler // *Environmental science & technology*. – 2012. – V. 46. – №. 1. – P. 99–106.

90. Delean, Y. Diversity and metabolic potential of a PAH-degrading bacterial consortium in technogenically contaminated haplic chernozem, Southern Russia / Y. Delean, S. Sushkova, T. Minkina, A. Filonov, Yu. Kocharovskaya, K. Demin, A. Gorovtsov, V. D. Rajput, I. Zamulina, T. Grigoryeva, T. Dudnikova, A. Barbashev, A. Maksimov // *Processes*. – 2022. – V. 10. – №. 12. – P. 2555.

91. Desalme, D. Challenges in Tracing the Fate and Effects of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition in Vascular Plants / D. Desalme, P. Binet, G. Chiapusio // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – P. 3967–3981.

92. Dhyani, V. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass / V. Dhyani, T. Bhaskar // *Renew Energy*. – 2018. – V. 129. – P. 695–716.

93. Di Gennaro, P. Dynamic changes in bacterial community structure and in naphthalene dioxygenase expression in vermicompost-amended PAH-contaminated soils / P. Di Gennaro, B. Moreno, E. Annoni, S. García-Rodríguez, G. Bestetti, E. Benitez // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 172. – P. 1464–1469.

94. Diamond, M. L. Exploring the planetary boundary for chemical pollution / M. L. Diamond, C. A. de Wit, S. Molander, M. Scheringer, T. Backhaus, R. Lohmann, C. Zetzsch // *Environment International*. – 2015. – V. 78. – P. 8–15.

95. Dudnikova, T. Main factors in polycyclic aromatic hydrocarbons accumulations in the long-term technogenic contaminated soil / T. Dudnikova, S. Sushkova, T. Minkina, A. Barbashev, C. S. S. Ferreira, E. Antonenko, G. Bakoeva // *Eurasian Journal of Soil Science*. – 2023. – V. 12. – №. 3. – P. 282–289.
96. Dudnikova, T. Profile distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal soils of the Lower Don and Taganrog Bay, Russia / T. Dudnikov, T. Minkina, S. Sushkova, A. Barbashev, E. Antonenko, E. Shuvaev, A. Nemtseva, A. Aleksey Maksimov, Y. Litvinov, D. Nevidomskaya, S. Mandzhieva, C. Gülser, R. Kızılkaya // *Eurasian Journal of Soil Science*. – 2024. – V. 13. – №. 2. – P. 111–124.
97. Dudnikova, T. S. Sorption and Desorption of Benzo [a] pyrene by Soils of the Taganrog Bay Coastal Zone, Russia / T. S. Dudnikova, T. M. Minkina, G. K. Vasilyeva, D. L. Pinsky, S. N. Sushkova, E. G. Shuvaev, A. A. Nemtseva // *Eurasian Soil Science*. – 2025. – V. 58. – №. 6. – P. 75.
98. Duxbury, C. L. Effects of simulated solar radiation on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by the duckweed *Lemna gibba* / C. L. Duxbury, D. G. Dixon, B. M. Greenberg // *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. – 1997. – V. 16. – №. 8. – P. 1739–1748.
99. Eisler, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates : a synoptic review / R. Eisler. – Laurel, MD : U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, 1987. – VIII, 81 p. – (Contaminant Hazard Reviews ; report 11 ; Biological Report 85(1.11)).
100. El Amrani, A. Omics” Insights into PAH Degradation toward Improved Green Remediation Biotechnologies / A. El Amrani, A.-S. Dumas, L. Y. Wick, E. Yergeau, R. Berthomé // *Environ. Sci. Technol.* – 2015. – P. 11281–11291. doi: 10.1021/acs.est.5b01740
101. El-Shahawi, M. S. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants / M. S. El-Shahawi, A. Hamza, A. S. Bashammakh, W. T. Al-Saggaf // *Talanta*. – 2010. – V. 80. – №. 5. – P. 1587–1597.

102. Falco, G. Health risks of dietary intake of environmental pollutants by elite sportsmen and sportswomen / G. Falco, A. Bocio, J. M. Llobet, J. L. Domingo // *Food and Chemical Toxicology*. – 2005. – V. 43. – №. 12. – P. 1713–1721.
103. FAO. World Food and Agriculture – Statistical Yearbook 2023 / Food and Agriculture Organization of the United Nations. – Rome : FAO, 2023. – URL: <https://doi.org/10.4060/cc8166en> (дата обращения: 10.10.2023).
104. Fedorenko, A. G. Effects of benzo [a] pyrene toxicity on morphology and ultrastructure of *Hordeum sativum* / A. G. Fedorenko, N. Chernikova, T. Minkina, S. Sushkova, T. Dudnikova, E. Antonenko, G. Fedorenko, T. Bauer, S. Mandzhieva, A. Barbashev // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2021. – V. 43. – №. 4. – P. 1551–1562.
105. Fernandez, J. M. Effects of composted and thermally dried sewage sludges on soil and soil humic acid properties / J. M. Fernandez, N. Senesi, C. Plaza, G. Brunetti, A. Polo // *Pedosphere*. – 2009. – V. 19. – P. 281–291.
106. Ferreira Azevedo, L. High molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbon (HMW-PAH) isomers: unveiling distinct toxic effects from cytotoxicity to oxidative stress-induced DNA damage / L. Ferreira Azevedo, C. Cristina de Souza Rocha, M. Cristina Oliveira Souza, A. Rita Thomazela Machado, P. Pícoli Devóz, B. Alves Rocha, L. Maria Greggí Antunes, F. J Uribe-Romo, A. D Campiglia, F. Barbosa Jr // *Archives of Toxicology*. – 2025. – V. 99. – №. 2. – P. 679–687.
107. Finkel, O. M. L Understanding and Exploiting Plant Beneficial Microbes / O. M. Finkel, G. Castrillo, S. Herrera Paredes, I. Salas Gonzalez, J. Dangl // *Curr. Opin Plant Biol.* – 2017. – P. 155–163.
108. Fuentes, M. S. Strategies for bioremediation of organic and inorganic pollutants / M. S. Fuentes, V. L. Colin, J. M. Saez, editors. – Boca Raton : CRC Press, 2018. – 304 p.
109. Funtikova, T. V. Bioremediation of oil-contaminated soil of the Republic of Kazakhstan using a new biopreparation / T. V. Funtikova, L. I.

Akhmetov, I. F. Puntus, P. A. Mikhailov, R. A. Appazov N. O. Narmanova, A. E. Filonov, I. P. Solyanikova // *Microorganisms*. – 2023. – V. 11. – №. 2. – P. 522.

110. Gandolfi, I. Influence of compost amendment on microbial community and ecotoxicity of hydrocarbon-contaminated soils / I. Gandolfi, M. Siculo, A. Franzetti, E. Fontanarosa, A. Santagostino, G. Bestetti // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101. – P. 568–575.

111. Gao, Y. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils / Y. Gao, L. Zhu // *Chemosphere*. – 2004. – V. 55. – №. 9. – P. 1169–1178.

112. Ge, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons suppress meiosis in primordial germ cells via the AHR signaling pathway / C. Ge, J. Ye, Q. Wang, C. Zhang, J.-M. Yang, G. Qian // *Toxicology letters*. – 2012. – V. 210. – №. 3. – P. 285–292.

113. Ghosal, D. Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review / D. Ghosal, S. Ghosh, T. K. Dutta, Y. Ahn // *Frontiers in Microbiology*. – 2016. – V. 7. – P. 1369.

114. Gómez, P. Local adaptation of a bacterium is as important as its presence in structuring a natural microbial community / P. Gómez, S. Paterson, L. De Meester, X. Liu, L. Lenzi, M. D. Sharma, A. Buckling // *Nature communications*. – 2016. – V. 7. – №.1. – P. 1–8.

115. Griffiths, B. S. Insights into the resistance and resilience of the soil microbial community / B. S. Griffiths, L. Philippot // *FEMS microbiology reviews*. – 2013. – V. 37. – №. 2. – P. 112–129.

116. Grobelak, A. General considerations on sludge disposal, industrial and municipal sludge / A. Grobelak, K. Czerwińska, A. Murtaś // *Ind. Municipal Sludge*. – 2019. – P. 135–153.

117. Guo, M. Microbial mechanisms controlling the rhizosphere effect of ryegrass on degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in an aged-

contaminated agricultural soil / M. Guo, Z. Gong, R. Miao, J. Rookes, D. Cahill, J. Zhuang // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2017. – V. 113. – P. 130–142.

118. Gworek, B. Comparison of PAHs Uptake by Selected Monocotyledones and Dicotyledones from Municipal and Industrial Sewage Sludge / B. Gworek, K. Klimczak, M. Kijeńska, D. Gozdowski // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2016. – P. 19461–19470.

119. Harms, H. H. Bioaccumulation and metabolic fate of sewage sludge derived organic xenobiotics in plants // *Science of the Total Environment*. – 1996. – V. 185. – №. 1–3. – P. 83–92.

120. Hodgson, E. Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks / E. Hodgson, A. Lewys-James, S. Rao Ravella, S. Thomas-Jones, W. Perkins, J. Gallagher // *Bioresour. Technol.* – 2016. – V. 214. – P. 574–581.

121. Hoostal, M. J. Local adaptation of microbial communities to heavy metal stress in polluted sediments of Lake Erie / M. J. Hoostal, M. G. Bidart-Bouzat, J. L. Bouzat // *FEMS microbiology ecology*. – 2008. – V. 65. – №. 1. – P. 156–168.

122. Hou, D. Incorporating life cycle assessment with health risk assessment to select the ‘greenest’ cleanup level for Pb contaminated soil / D. Hou, S. Qi, B. Zhao, M. Rigby, D. O'Connor // *J. Clean. Prod.* – 2017. – V. 162. – P. 1157–1168.

123. Hu, M. Preparation of binder-less activated char briquettes from pyrolysis of sewage sludge for liquid-phase adsorption of methylene blue / M. Hu, W. Deng, M. Hu, G. Chen, P. Zhou, Y. Zhou, Y. Su // *Journal of Environmental Management*. – 2021. – V. 299. – P. 113601.

124. Huang, D. Electrokinetic remediation and its combined technologies for removal of organic pollutants from contaminated soils / D. Huang, Q. Xu, J. Cheng, X. Lu, H. Zhang // *International journal of electrochemical science*. – 2012. – V. 7. – P. 4528–4544.

125. Huang, D.-L. Changes of microbial population structure related to lignin degradation during lignocellulosic waste composting / D.-L. Huang, G.-M.

Zeng, C.-L. Feng, S. Hu, C. Lai, M.-H. Zhao, F.-F. Su, L. Tang, H.-L. Liu // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101. – P. 4062–4067.

126. Huang, D.-L. Degradation of lead contaminated lignocellulosic waste by *Phanerochaete chrysosporium* and the reduction of lead toxicity / D.-L. Huang, G.-M. Zeng, C.-L. Feng, S. Hu, X.-Y. Jiang, L. Tang, F.-F. Su, Y. Zhang, W. Zeng, H.-L. Liu // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – V. 42. – P. 4946–4951.

127. Huang, H. Pyrolysis of water hyacinth biomass parts: bioenergy, gas emissions, and by- products using TG-FTIR and Py-GC /MS analyses / H. Huang, J. Liu, H. Liu, F. Evrendilek, M. Buyukada // *Energy Convers. Manage.* – 2020. – V. 207. – P. 112552.

128. Huang, H. The naphthalene catabolic protein NahG plays a key role in hexavalent chromium reduction in *Pseudomonas brassicacearum* LZ-4 / H. Huang, X. Tao, Y. Jiang, A. Khan, Q. Wu, X. Yu, X. Li // *Scientific reports*. – 2017. – V. 7. – №. 1. – P. 1–11.

129. Huang, S. Comparisons of three plant species in accumulating polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the atmosphere: a review / S. Huang, C. Dai, Y. Zhou, H. Peng, K. Yi, P. Qin, S. Luo, X. Zhang // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – V. 25. – №. 17. – P. 16548–16566.

130. Huang, X. D. A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils / X. D. Huang, Y. El-Alawi, D. M. Penrose, B. R. Glick, B. M. Greenberg // *Environmental pollution*. – 2004. – V. 130. – №. 3. – P. 465–476.

131. Huang, X. D. Mechanisms of photoinduced toxicity of photomodified anthracene to plants: inhibition of photosynthesis in the aquatic higher plant *Lemna gibba* (duckweed) / X. D. Huang, B. J. McConkey, T. S. Babu, B. M. Greenberg // *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. – 1997. – V. 16. – №. 8. – P. 1707–1715.

132. International Agency for Research on Cancer. Overall evaluations of carcinogenicity : an updating of IARC monographs, volumes 1–42 : IARC

Monographs Supplement 7 / International Agency for Research on Cancer. – Lyon : IARC, 1987. – 440 p.

133. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources. international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps / IUSS Working Group WRB. – 4th edition. – Vienna : International Union of Soil Sciences (IUSS), 2022. – 236 p.

134. Jajoo, A. Effects of environmental pollutants polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on photosynthetic processes / A. Jajoo // *Photosynthesis: structures, mechanisms, and applications*. – Cham : Springer International Publishing, 2017. – P. 249–259.

135. Jerina, D. M. Biochem. Biophys / D. M. Jerina, H. W. Daly, A. M. Jeffrey, Gibson D.T. cis-1, 2-Dihydroxy-1, 2-dihydronaphthalene: a bacterial metabolite from naphthalene // *Arch.* – 1971.

136. Jiang, C. Converting waste lignin into nano-biochar as a renewable substitute of carbon black for reinforcing styrene-butadiene rubber / C. Jiang, J. Bo, X. Xiao, S. Zhang, Z. Wang, G. Yan, Y. Wu, C. Wong, H. He // *Waste Manage. (Oxford)*. – 2020. – V. 102. – P. 732–742.

137. Jin, A. Distribution and transport of PAHs in soil profiles of different water irrigation areas in Beijing, China / A. Jin, J. He, S. Chen, G. Huang // *Environmental Science: Processes & Impacts*. – 2014. – V. 16. – №. 6. – P. 1526–1534.

138. Jové, P. Fungal biodegradation of anthracene-polluted cork: a comparative study / P. Jové, Olivella, M. À, S. Camarero, J. Caixach, C. Planas, L. Cano, F. X. De Las Heras // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. – 2016. – V. 51. – №. 1. – P. 70–77.

139. Kamal, S. Soil microbial diversity in relation to heavy metals / S. Kamal, R. Prasad, A. Varma // *Soil Heavy Metals* / edited by I. Sherameti, A. Varma. – Berlin : Springer, 2010. – P. 31–63.

140. Kameyama, K. The preliminary study of water-retention related properties of biochar produced from various feedstock at different pyrolysis temperatures / K. Kameyama, T. Miyamoto, Y. Iwata // *Materials (Basel)*. – 2019. – V. 11. – P. 12.
141. Kandanelli, R. Cost effective and practically viable oil spillage mitigation: comprehensive study with biochar / R. Kandanelli, L. Meesala, J. Kumar, C. S. K. Raju, V. C. R. Peddy, S. Gandham, P. Kumar // *Marine Pollution Bulletin*. – 2018. – V. 128. – P. 32–40.
142. Kanehisa, M. KEGG: kyoto encyclopedia of genes and genomes / M. Kanehisa, S. Goto // *Nucleic acids research*. – 2000. – V. 28. – №. 1. – P. 27–30.
143. Kaur, N. A Review of Germination and Early Growth as a Proxy for Plant Fitness under Petrogenic Contamination-Knowledge Gaps and Recommendations / N. Kaur, T. E. Erickson, A. S. Ball, M. H. Ryan // *Sci. Total Environ.* – 2017. – P. 728–744.
144. Kelley, L. Identification of metabolites from degradation of naphthalene by a *Mycobacterium* sp / L. Kelley, J. P. Freeman, C. E. Cerniglia // *Biodegradation*. – 1990. – V. 1. – P. 283–290.
145. Khodadoust, A. P. Removal of PAHs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations / A. P. Khodadoust, R. Bagchi, M. T. Suidan, R. C. Brenner, N. G. Sellers // *Journal of Hazardous Materials*. – 2000. – V. 80. – P. 159–174.
146. Kołtowski, M. Effect of activated carbon and biochars on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in different industrially contaminated soils / M. Kołtowski, I. Hilber, T. D. Bucheli, P. Oleszczuk // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. – V. 23. – №. 11. – P. 11058–11068.
147. Korshunov S.O. Comparison of biochemical and molecular genetic approaches for identification of environmental strains / S.O. Korshunov, A.V.

Gorovtsov, T.G. Faleeva, S.N. Gorbov, I.V. Kornienko // Microbiology. – 2014. – Vol. 83. – №. 4. – P. 376-380.

148. Kotoky, R. Plant-microbe symbiosis as an instrument for the mobilization and removal of heavy metals from contaminated soils-a realistic approach / R. Kotoky, P. Pandey // Current Biotechnology. – 2018. – V. 7. – №. 2. – P. 71–79.

149. Krauss, M. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) to earthworms in urban soils / M. Krauss, W. Wilcke, W. Zech // Environmental science & technology. – 2000. – V. 34. – №. 20. – P. 4335–4340.

150. Krishnan, S. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: an overview / S. Krishnan, N. S. Zulkapli, H. Kamyab, S. M. Taib, M. F. B. M. Din, Z. A. Majid, N. Othman // Environ. Technol. Innov. – 2021. – V. 22. – P. 101525.

151. Kumar, S. S. Phytoremediation and rhizoremediation: uptake, mobilization and sequestration of heavy metals by plants / S. S. Kumar, A. Kadier, S. K. Malyan, A. Ahmad, N. R. Bishnoi // Plant-microbe interactions in agro-ecological perspectives. – Singapore : Springer, 2017. – P. 367–394.

152. Kummerová, M. Evaluation of fluoranthene phytotoxicity in pea plants by Hill reaction and chlorophyll fluorescence / M. Kummerová, J. Krulová, S. Zezulka, J. Tríska // Chemosphere. – 2006. – V. 65. – №. 3. – P. 489–496.

153. Kuppusamy, S. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions / S. Kuppusamy, P. Thavamani, K. Venkateswarlu, Y. B. Lee, R. Naidu, M. Megharaj // Chemosphere. – 2017. – V. 168. – P. 944–968.

154. Kurniati, T. H. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by biosurfactant-producing bacteria *Gordonia cholesterolivorans* AMP 10 / T. H. Kurniati, I. Rusmana, A. Suryani, N. R. Mubarik // Biosaintifika: Journal of Biology & Biology Education. – 2016. – V. 8. – №. 3. – P. 336–343.

155. Kvesitadze, E. Mechanisms of Organic Contaminants Uptake and Degradation in Plants / E. Kvesitadze, T. Sadunishvili, G. Kvesitadze // World Acad. Sci. Eng. Technol. – 2009. – P. 458–468.
156. Lamichhane, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: a review / S. Lamichhane, K. B. Krishna, R. Sarukkalige // Chemosphere. – 2016. – V. 148. – P. 336–353.
157. Lammel, G. Polycyclic aromatic compounds in the atmosphere-a review identifying research needs / G. Lammel // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2015. – V. 35. – №. 2–4. – P. 316–329.
158. Landers, J. Density functional theory methods for characterization of porous materials / J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – V. 437. – P. 3–32.
159. Landlová, L. Composition and effects of inhalable size fractions of atmospheric aerosols in the polluted atmosphere: Part I. PAHs, PCBs and OCPs and the matrix chemical composition / L. Landlová, P. Čupr, J. Franců, J. Klánová, G. Lammel // Environmental Science and Pollution Research. – 2014. – V. 21. – №. 9. – P. 6188–6204.
160. Lawal, A. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review // Cogent Environmental Science. – 2017. – V. 3. – №. 1. – P. 1339841. doi: 10.1080/23311843.2017.1339841
161. Lee, B. K. Sources, distribution and toxicity of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter / B. K. Lee // Air Pollution. – London : IntechOpen, 2010. – P. 99–122.
162. Lee, Y. Biodegradation of naphthalene, BTEX, and aliphatic hydrocarbons by Paraburkholderia aromaticivorans BN5 isolated from petroleum-contaminated soil / Y. Lee, Y. Lee, C. O. Jeon // Scientific reports. – 2019. – V. 9. – №. 1. – P. 1–13.
163. Li, Y. Bioresource technology a critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass /

Y. Li, B. Xing, Y. Ding, X. Han, S. Wang // *Bioresour. Technol.* – 2020. – V. 312. – P. 123614.

164. Li, Z. Characterizing the mechanisms of lead immobilization via bioapatite and various clay minerals / Z. Li, L. Tang, Y. Zheng, D. Tian, M. Su, F. Zhang, S. Ma, S. Hu // *ACS Earth and Space Chemistry*. – 2017. – V. 1. – №. 3. – P. 152–157.

165. Liébana, R. M. Liébana R. Influence of deterministic and stochastic processes on microbial community assembly during aerobic granulation / R. Liébana, O. Modin, F. Persson, E. Szabó, M. Hermansson, B. Wilén // *bioRxiv*. – 2018. – P. 356303.

166. Lin, C. L. Characterization of *Gordonia* sp. strain CC-NAPH129–6 capable of naphthalene degradation / C. L. Lin, F. T. Shen, C. C. Tan, C. C. Huang, B. Y. Chen, A. B. Arun, C. C. Young // *Microbiological research*. – 2012. – V. 167. – №. 7. – P. 395–404.

167. Liu, L. Effect of biochar amendment on PAH dissipation and indigenous degradation bacteria in contaminated soil / L. Liu, P. Chen, M. Sun, G. Shen, G. Shang // *Journal of soils and sediments*. – 2015. – V. 15. – P. 313–322.

168. Liu, N. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study / N. Liu, A. B. Charrua, C.-H. Weng, X. Yuan, F. Ding // *Bioresour. Technol.* – 2015. – V. 198. – P. 55–62.

169. Liu, X. Compositional fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum plumaeformae* WILS.) from the northern slope of Nanling Mountains, South China / X. Liu, G. Zhang, K. C. Jones, X. Li, X. Peng, S. Qi // *Atmospheric Environment*. – 2005. – V. 39. – №. 30. – P. 5490–5499.

170. Liu, X. X. Biodegradation of phenanthrene and heavy metal removal by acid-tolerant *Burkholderia fungorum* FM-2 / X. X. Liu, X. Hu, Y. Cao, W. J. Pang, J. Y. Huang, P. Guo, L. Huang // *Frontiers in microbiology*. – 2019. – V. 10. – P. 408.

171. Lu, G. N. Estimation of n-octanol/water partition coefficients of polycyclic aromatic hydrocarbons by quantum chemical descriptors / G. N. Lu, X. Q. Tao, Z. Dang, X. Y. Yi, C. Yang // *Open Chemistry*. – 2008. – V. 6. – №. 2. – P. 310–318.
172. Luo, L. Properties of biomass-derived biochars: combined effects of operating conditions and biomass types / L. Luo, C. Xu, Z. Chen, S. Zhang // *Bioresour. Technol.* – 2015. – V. 192. – P. 83–89.
173. Lynch, M. D. J. Ecology and exploration of the rare biosphere / M. D. J. Lynch, J. D. Neufeld // *Nature Reviews Microbiology*. – 2015. – V. 13. – №. 4. – P. 217–229.
174. Lyu, Y. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Novosphingobium pentaromativorans* US6–1 / Y. Lyu, W. Zheng, T. Zheng, Y. Tian // *PLoS ONE*. – 2014. – V. 9. – №. 7. – P. e101438.
175. Machado T. S. Effects of homemade biosurfactant from *Bacillus methylotrophicus* on bioremediation efficiency of a clay soil contaminated with diesel oil / T. S. Machado, A. Decesaro, Â. C. Cappellaro, B. S. Machado, K. van Schaik Reginato, C. O. Reinehr, A. Thomé, L. M. Colla // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2020. – V. 201. – P. 110798.
176. Maciejczyk, M. Mutagenic and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food-occurrence, human health effects, and assessment methods of exposure / M. Maciejczyk, K. Tyrpień-Golder, B. Janoszka, B. Gierat, R. Muzyka // *Medycyna Środowiskowa*. – 2023. – V. 26. – №. 1–2. – P. 8–15.
177. Mai, Z. Biodegradation and metabolic pathway of phenanthrene by a newly isolated bacterium *Gordonia* sp. SCSIO19801 / Z. Mai, L. Wang, Q. Li, Y. Sun, S. Zhang // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. – 2021. – V. 585. – P. 42–47.
178. Maier, R. M. *Environmental Microbiology* / R. M. Maier, I. L. Pepper, C. P. Gerba. – 2nd ed. – London : Elsevier Academic Press, 2009. – 597 p.

179. Maliszewska-Kordybach, B. Sources, concentrations, fate and effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment. Part A: PAHs in air / B. Maliszewska-Kordybach // Polish journal of environmental studies. – 1999. – V. 8. – P. 131–136.
180. Mapelli, F. Pollution and edaphic factors shape bacterial community structure and functionality in historically contaminated soils / F. Mapelli, L. Vergani, E. Terzaghi, S. Zecchin, G. Raspa, R. Marasco, S. Borin // Microbiological Research. – 2022. – V. 263. – P. 127144.
181. Martí-Cid, R. Evolution of the dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in Catalonia, Spain / R. Martí-Cid, J. M. Llobet, V. Castell, J. L. Domingo // Food and Chemical Toxicology. – 2008. – V. 46. – №. 9. – P. 3163–3171.
182. McCrink-Goode, M. Pollution: a global threat / M. McCrink-Goode // Environment international. – 2014. – V. 68. – P. 162–170.
183. Medunić, G. Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhigh-organic-sulphur Raša coal combustion: Cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash / G. Medunić, M. Ahel, I. B. Mihalić, V. G. Srček, N. Kopjar, Fiket Ž, I. Mikac // Science of the Total Environment. – 2016. – V. 566. – P. 306–319.
184. Menzel, P. Fast and sensitive taxonomic classification for metagenomics with Kaiju / P. Menzel, K. L. Ng, A. Krogh // Nature communications. – 2016. – V. 7. – №. 1. – P. 1–9.
185. Microbial communication during bioremediation of polyaromatic hydrocarbons / P. Sharma // Systems Microbiology and Biomanufacturing. – 2022. – V. 2. – №. 3. – P. 430–444.
186. Minkina, T. Monitoring researches of the benzo[a]pyrene content in soils under the influence of the technogenic zone / T. Minkina, S. Sushkova, S. Mandzhieva, I. Tjurina, O. Filonova // Middle East Journal of Scientific Research. – 2013. – V. 17. – №. 1. – P. 44–49.

187. Minkina, T. Morphological and anatomical changes of *Phragmites australis* Cav. due to the uptake and accumulation of heavy metals from polluted soils / T. Minkina, G. Fedorenko, D. Nevidomskaya, A. Fedorenko, V. Chaplygin, S. Mandzhieva // *Science of the Total Environment*. – 2018. – V. 636. – P. 392–401.
188. Mumtaz, M. M. ATSDR evaluation of health effects of chemicals. IV. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): understanding a complex problem / M. M. Mumtaz, J. D. George, K. W. Gold, W. Cibulas, C. T. Derosa // *Toxicology and industrial health*. – 1996. – V. 12. – №. 6. – P. 742–971.
189. Oanh, N. T. K. Annual emissions of air toxics emitted from crop residue open burning in Southeast Asia over the period of 2010–2015 / N. T. K. Oanh, D. A. Permadi, P. K. Hopke, K. R. Smith, N. P. Dong, A. N. Dang // *Atmospheric Environment*. – 2018. – V. 187. – P. 163–173.
190. Obi, C. C. Structural dynamics of microbial communities in polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated tropical estuarine sediments undergoing simulated aerobic biotreatment / C. C. Obi, S. A. Adebuseye, O. O. Amund, E. O. Ugoji, M. O. Ilori, C. J. Hedman, W. J. Hickey // *Applied microbiology and biotechnology*. – 2017. – V. 101. – №. 10. – P. 4299–4314.
191. Oros, D. R. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in San Francisco Bay: a 10-year retrospective of monitoring in an urbanized estuary / D. R. Oros, J. R. Ross, R. B. Spies, T. Mumley // *Environmental Research*. – 2007. – V. 105. – №. 1. – P. 101–118.
192. Panahi, H. K. S. A comprehensive review of engineered biochar: production, characteristics, and environmental applications / H. K. S. Panahi, S. Panahi, M. Dehghani, Y. Sik, A. Nizami, B. Khoshnevisan, S. Shiung // *J. Clean. Prod.* – 2020. – V. 270. – P. 122462.
193. Partap, M. Phytoremediation toward Air Pollutants: Latest Status and Current Developments / M. Partap, D. Sharma, D. H N, A. Chandel, M. Thakur, VipashaVerma, B. Bhargava // *Air Pollution - Latest Status and Current Developments*. – 2023. – P. 111559.

194. Pashin, Y. V. Mutagenic and carcinogenic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons / Y. V. Pashin, L. M. Bakhitova // *Environmental Health Perspectives*. – 1979. – V. 30. – P. 185.
195. Paudyn, K. Remediation of hydrocarbon contaminated soils in the Canadian Arctic by landfarming / K. Paudyn, A. Rutter, R. K. Rowe, J. S. Poland // *Cold Regions Science and Technology*. – 2008. – V. 53. – P. 102–114.
196. Pearlman, R. S. Water solubilities of polynuclear aromatic and heteroaromatic compounds / R. S. Pearlman, S. H. Yalkowsky, S. Banerjee // *Journal of physical and chemical reference data*. – 1984. – V. 13. – №. 2. – P. 555–562.
197. Peer, W. A. Phytoremediation and hyperaccumulator plants / W. A. Peer, I. R. Baxter, E. L. Richards, J. L. Freeman, A. S. Murphy // *Molecular Biology of Metal Homeostasis and Detoxification*. Berlin, Heidelberg: Springer. – 2005. – P. 509–520.
198. Peng, C. Assessing the combined risks of PAHs and metals in urban soils by urbanization indicators / C. Peng, Z. Ouyang, M. Wang, W. Chen, X. Li, J. C. Crittenden // *Environmental Pollution*. – 2013. – V. 178. – P. 426–432.
199. Peng, R. Metabolic engineering of *Arabidopsis* for remediation of different polycyclic aromatic hydrocarbons using a hybrid bacterial dioxygenase complex / R. Peng, X. Fu, Y. Tian, W. Zhao, B. Zhu, J. Xu // *Metabolic Engineering*. – 2014. – V. 26. – P. 100–110.
200. Phillips, D. H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet / D. H. Phillips // *Mutation research/genetic toxicology and environmental mutagenesis*. – 1999. – V. 443. – №. 1–2. – P. 139–147.
201. Pinyakong, O. The unique aromatic catabolic genes in sphingomonads degrading polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / O. Pinyakong, H. Habe, T. Omori // *The Journal of general and applied microbiology*. – 2003. – V. 49. – №. 1. – P. 1–19.
202. Pizzul Characterization of selected actinomycetes degrading polyaromatic hydrocarbons in liquid culture and spiked soil / Pizzul, Leticia, María

del Pilar Castillo, and John Stenström // World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2006. – V. 22. – №. 7. – P. 745–752.

203. Prigioniero, A. Leaf surface functional traits influence particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons air pollution mitigation: insights from Mediterranean urban forests / A. Prigioniero, A. Postiglione, D. Zuzolo, Ü. Niinemets, M. Tartaglia, P. Scarano, M. Mercurio, C. Germinario, F. Izzo, M. Trifuoggi, M. Toscanesi, R. Sciarrillo, C. Guarino // Journal of Cleaner Production. – 2023. – V. 418. – P. 138158.

204. Prior, J. The norms, rules and motivational values driving sustainable remediation of contaminated environments: a study of implementation // Sci. Total Environ. – 2016. – V. 544. – P. 824–836.

205. Pulikova E.P. Synergistic interaction between nitrifying bacteria and *Enterobacter ludwigii* enhances PAHs biodegradation in coal mine dump soils / E.P. Pulikova, V.I. Kotsarev, K.A. Demin, E.G. Shuvaev, A.A. Nemtseva, A.V. Gorovtsov, S.N. Sushkova, T.M. Minkina // Journal of Environmental Management. – 2025. – Vol. 394. – P. 127601.

206. Puspita, I. D. Are uncultivated bacteria really uncultivable? / I. D. Puspita, Y. Kamagata, M. Tanaka, K. Asano, Nakatsu, C. HPuspita I. D // Microbes and environments. – 2012. – P. ME12092.

207. Rajput V.D. The influence of application of biochar and metal-tolerant bacteria in polluted soil on morpho-physiological and anatomical parameters of spring barley / V.D. Rajput, A.V. Gorovtsov, G.M. Fedorenko, T.M. Minkina, A.G. Fedorenko, V.S. Lysenko, S.S. Sushkova, S.S. Mandzhieva, M.A. Elinson // Environmental Geochemistry and Health. – 2021. – Vol. 43. – №. 4. – P. 1477-1489.

208. Rajput, V. Phylogenetic Analysis of Hyperaccumulator Plant Species for Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / V. Rajput, T. Minkina, I. Semenov, G. Klink, S. Tarigholizadeh, S. Sushkova // Environ. Geochem Health. – 2021. – P. 1629–1654.

209. Rangabhashiyam, S. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: performance, mechanism and wastewater application - a review / S. Rangabhashiyam, P. Balasubramanian // *Ind. Crops Products*. – 2019. – V. 128. – P. 405–423.
210. Rasheed, T. M.N. TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal / T. Rasheed, M. Adeel, F. Nabeel, M. Bilal, H. Iqbal // *Science of The Total Environment*. – 2019. – V. 688. – P. 299–311.
211. Rodríguez-Eugenio, N. Soil pollution: a hidden reality / N. Rodríguez-Eugenio, M. McLaughlin, D. Pennock ; Food and Agriculture Organization of the United Nations. – Rome : FAO, 2018. – 142 p.
212. Rotmistrovsky, K. BMTagger: Best Match Tagger for removing human reads from metagenomics datasets / K. Rotmistrovsky, R. Agarwala. – 2011. – URL: <ftp://ftp.ncbi.nlm.nih.gov/pub/agarwala/bmtagger/> (дата обращения: 12.01.2024).
213. Saadat, S. Enhanced removal of phosphate from aqueous solutions using a modified sludge derived biochar: comparative study of various modifying cations and RSM based optimization of pyrolysis parameters / S. Saadat, E. Raei, N. Talebbeydokhti // *J. Environ. Manage.* – 2018. – V. 225. – P. 75–83.
214. Saeedi, M. Desorption and mobility mechanisms of co-existing polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in clays and clay minerals / M. Saeedi, L. Y. Li, J. R. Grace // *Journal of environmental management*. – 2018. – V. 214. – P. 204–214.
215. Sakshi Polycyclic aromatic hydrocarbons: soil pollution and remediation / Sakshi, S. K. Singh, A. K. Haritash // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2019. – V. 16. – P. 6489–6512.
216. Sasse, J. Feed your friends: do plant exudates shape the root microbiome? / J. Sasse, E. Martinoia, T. Northen // *Trends in plant science*. – 2018. – V. 23. – №. 1. – P. 25–41.

217. Scherdel, C. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N₂-sorption data by DR-, BET-and t-plot / C. Scherdel, G. Reichenauer, M. Wiener // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – V. 132. – №. 3. – P. 572–575.
218. Schnee, L. S. Analysis of physical pore space characteristics of two pyrolytic biochars and potential as microhabitat / L. S. Schnee, S. Knauth, S. Hapca, W. Otten, T. Eickhorst // *Plant and Soil*. – 2016. – V. 408. – P. 357–368.
219. Schwab, A. P. Adsorption of naphthalene onto plant roots / A. P. Schwab, A. A. Al-Assi, M. K. Banks // *Journal of Environmental Quality*. – 1998. – V. 27. – №. 1. – P. 220–224.
220. Schwab, A. P. Pathways of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Assimilation by Plants Growing in Contaminated Soils / A. P. Schwab, C. L. Dermody // *Advances in Agronomy*. – 2021. – P. 193–250.
221. Schwarzbauer, J. Organic Pollutants in the Geosphere: Fundamentals in Organic Geochemistry / J. Schwarzbauer, B. Jovančičević. – Cham : Springer International Publishing AG, 2018. – 186 p.
222. Schwitzguébel, J. P. Phytoremediation: European and American Trend Successes, Obstacles and Needs / J. P. Schwitzguébel, D. van der Lelie, A. Baker, D. J. Glass, J. Vangronsveld // *Journal of Soils and Sediments*. – 2002. – V. 2. – P. 91–99.
223. Senthil, C. Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices / C. Senthil, C. W. Lee // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – V. 137. – P. 110464.
224. Seo, J. S. Bacterial degradation of aromatic compounds / J. S. Seo, Q. X. Keum Y. S. Li // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. – 2009. – V. 6. – P. 278–309.
225. Shakoor, M. B. A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water / M. B. Shakoor, S. Ali, M. Rizwan, F. Abbas, I. Bibi, M.

Riaz,, J. Rinklebe // International journal of phytoremediation. – 2020. – V. 22. – №. 2. – P. 111–126.

226. Sharma, P. Status of phytoremediation in world scenario / P. Sharma, S. Pandey // International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation. – 2014. – V. 2. – №. 4. – P. 178–191.

227. Shi, T. Variation in Foliar Uptake of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Six Varieties of Winter Wheat / T. Shi, K. Tian, H. Bao, X. Liu, F. Wu // Environmental Science and Pollution Research. – 2017. – P. 27215–27224.

228. Shrestha, R. A. Effect of ultrasound on removal of persistent organic pollutants (POPs) from different types of soils / R. A. Shrestha, T. D. Pham, M. Sillanpää // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 170. – P. 871–875.

229. Sieben, J. Biochar from pyrolysis of cellulose: an alternative catalyst support for the electro-oxidation of methanol / J. Sieben, V. Comignani, M. Duarte, M. Volpe, E. Moyano // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 10695–10706.

230. Singh, J. K. Biological characterization and instrumental analytical comparison of two biorefining pretreatments for water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Biomass Hydrolysis / J. K. Singh, B. Chaurasia, A. Dubey, A. Manuel, F. Noguera, A. Gupta, A. Hashem // Sustainability. – 2021. – V. 13. – №. 1. – P. 245.

231. Singh, L. Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food / L. Singh, J. G. Varshney, T. Agarwal // Food Chemistry. – 2016. – V. 199. – P. 768–781.

232. Skupinska, K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: physicochemical properties, environmental appearance and impact on living organisms / K. Skupinska, I. Misiewicz, T. Kasprzycka-Guttman // Acta Pol Pharm. – 2004. – V. 61. – №. 3. – P. 233–240.

233. Song, Y. Environmental and socio-economic sustainability appraisal of contaminated land remediation strategies: a case study at a mega-site in China / Y. Song, D. Hou, J. Zhang, D. O'Connor, G. Li, Q. Gu, S. Li, P. Liu // Sci. Total Environ. – 2018. – V. 610. – P. 391–401.

234. Springael, D. Horizontal gene transfer and microbial adaptation to xenobiotics: new types of mobile genetic elements and lessons from ecological studies / D. Springael, E. M. Top // Trends in microbiology. – 2004. – V. 12. – №. 2. – P. 53–58.

235. Sun, K. Subcellular Distribution and Biotransformation of Phenanthrene in Pakchoi after Inoculation with Endophytic *Pseudomonas* sp / K. Sun, M. Y. Habteselassie, J. Liu, S. Li, Y. Gao // as Probed Using HRMS Coupled with Isotope-Labeling. Environ. Pollut. – 2018. – P. 858–867.

236. Sun, L. Interactions of Arsenic and Phenanthrene on Their Uptake and Antioxidative Response in *Pteris vittata* L / L. Sun, X. Yan, X. Liao, Y. Wen, Z. Chong, T. Liang. // Environ. Pollut. – 2011. – P. 3398–3405. doi: 10.1016/j.envpol.2011.08.045

237. Sushkova, S. Investigating the possibility of using subcritical water for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons from soils of the dry-steppe zone / S. Sushkova, T. Dudnikova, T. Minkina, A. Barbashev, E. Antonenko, E. Shuvaev // Eurasian Journal of Soil Science. – 2024. – V. 13. – №. 3. – P. 224–233.

238. Sushkova, S. Monitoring of benzo[a]pyrene content in soils under the effect of long-term technogenic pollution / S. Sushkova, T. Minkina, I. Turina, S. Mandzhieva, T. Bauer, R. Kizilkaya, I. Zamulina // Journal of Geochemical Exploration. – 2017. – V. 174. – P. 100–106.

239. Sushkova, S. N. Influence of PAH contamination on soil ecological status / S. N. Sushkova, T. Minkina, I. Deryabkina, S. Mandzhieva, I. Zamulina, T. Bauer,, V. Rajput // Journal of Soils and Sediments. – 2018. – V. 18. – №. 6. – P. 2368–2378.

240. Sushkova, S. N. New alternative method of benzo [a] pyrene extraction from soils and its approbation in soil under technogenic pressure / S. N. Sushkova, T. M. Minkina, S. S. Mandzhieva, G. K. Vasilyeva, N. I. Borisenko, I. G. Turina, O. V. Bolotova, T. V. Varduni, R. Kızıl kaya // Journal of soils and sediments. – 2016. – V. 16. – №. 4. – P. 1323–1329.

241. Sushkova, S. N. New method for benzo[a]pyrene analysis in plant material using subcritical water extraction / S. N. Sushkova, G. K. Vasilyeva, T. M. Minkina, S. S. Mandzhieva, I. G. Tjurina, S. I. Kolesnikov, R. Kizilkaya, T. Askin // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2014. – V. 144. – P. 267–272. doi: 10.1016/j.gexplo.2014.02.018
242. Sushkova, S. PAHs accumulation in soil-plant system of *Phragmites australis* Cav. in soil under long-term chemical contamination / S. Sushkova, T. Minkina, S. Tarigholizadeh, E. Antonenko, E. Konstantinova, C. Gülser, T. Dudnikova, A. Barbashev, R. Kızılkaaya // *Eurasian Journal of Soil Science*. – 2020a. – V. 9. – №. 3. – P. 242–253.
243. Sushkova, S. Reduced plant uptake of PAHs from soil amended with sunflower husk biochar / S. Sushkova, T. Minkina, T. Dudnikova, A. Barbashev, Yu. Popov, V. Rajput, T. Bauer, O. Nazarenko, R. Kızılkaaya // *Eurasian Journal of Soil Science*. – 2021b. – V. 10. – №. 4. – P. 269–277.
244. Sushkova, S. Soil PAHs contamination effect on the cellular and subcellular organelle changes of *Phragmites australis* Cav / S. Sushkova, T. Minkina, S. Tarigholizadeh, V. Rajput, A. Fedorenko, E. Antonenko, T. Dudnikova, N. Chernikova, B. K. Yadav, A. Batukaev // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2021a. – V. 43. – №. 6. – P. 2407–2421.
245. Sushkova, S. Subcritical water extraction of organic acids from chicken manure / S. Sushkova, T. Minkina, V. Chaplygin, D. Nevidomskaya, V. Rajput, T. Bauer, M. Mazanko // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2020b. – V. 101. – №. 4. – P. 1523–1529.
246. Tanveer, M. Surface aeration systems for application in aquaculture: a review / M. Tanveer, S. M. Roy, M. Vikneswaran, P. Renganathan // *Int. J. Fisheries Aquatic Stud.* – 2018. – V. 6. – №. 5. – P. 342–347.
247. Tao, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin / S. Tao, Y. H. Cui, F. L. Xu, B. G. Li, J. Cao, W. X.

Liu, G. Schmitt, X. J. Wang, W. R. Shen, B. P. Qing, R. Sun // *Science of the Total Environment*. – 2004. – V. 320. – №. 1. – P. 11–24.

248. Tarigholizadeh, S. Phenanthrene Uptake and Translocation by *Panicum miliaceum* L / S. Tarigholizadeh, R. Motafakkerazad, S. Y. Salehi-Lisar, E. Mohajel Kazemi, S. Sushkova, T. Minkina // *Tissues: An Experimental Study in an Artificial Environment. Environ. Geochem Health*. – 2023. – P. 9281.

249. Taube, F. Soil remediation- mercury speciation in soil and vapor phase during thermal treatment / F. Taube, L. Pommer, T. Larsson, A. Shchukarev, A. Nordin // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2008. – V. 193. – P. 155–163.

250. Terzaghi, E. Rhizoremediation Half-Lives of PCBs: Role of Congener Composition, Organic Carbon Forms, Bioavailability, Microbial Activity, Plant Species and Soil Conditions, on the Prediction of Fate and Persistence in Soil / E. Terzaghi, E. Zanardini, C. Morosini, G. Raspa, S. Borin, F. Mapelli, L. Vergani, A. Di Guardo // *Sci. Total Environ.* – 2018. – P. 544–560.

251. Thorsen, W. A. Bioavailability of PAHs: Effects of soot carbon and PAH source / W. A. Thorsen, W. G. Cope, D. Shea // *Environmental science & technology*. – 2004. – V. 38. – №. 7. – P. 2029–2037.

252. Tian, K. Accumulation and distribution of PAHs in winter wheat from areas influenced by coal combustion in China / K. Tian, H. Bao, X. Liu, F. Wu // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – V. 25. – №. 24. – P. 23780–23790.

253. Tobiszewski, M. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources / M. Tobiszewski, J. Namieśnik // *Environmental Pollution*. – 2012. – V. 162. – P. 110–119.

254. Tomar, R. S. Effects of organic pollutants on photosynthesis / R. S. Tomar, B. Singh, A. Jajoo // *Photosynthesis, productivity and environmental stress*. – 2019. – P. 1–26.

255. Tomczyk, A. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects / A. Tomczyk, Z. Sokołowska, P. Boguta // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* – 2020. – V. 19. – №. 1. – P. 191–215.
256. Trevors, J. T. Viable but non-culturable (VBNC) bacteria: gene expression in planktonic and biofilm cells / J. T. Trevors // *Journal of microbiological methods.* – 2011. – V. 86. – №. 2. – P. 266–273.
257. Tsibart, A. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: sources, behavior, and indication significance (a review) / A. S. Tsibart, A. N. Gennadiev // *Eurasian Soil Science.* – 2013. – V. 46. – №. 7. – P. 728–741.
258. United States Environmental Protection Agency (US EPA). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste. – Washington, DC : U.S. EPA, 2008. – 2 p. – URL: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=P1015YQB.txt> (дата обращения: 23.05.2025).
259. Valverde, A. Pollution shapes the microbial communities in river water and sediments from the Olifants River catchment, South Africa / A. Valverde, E. D. Cason, A. Gómez-Arias, D. Bozkale, D. Govender, E. Riddell, Cowan, D. Valverde A // *Archives of Microbiology.* – 2021. – V. 203. – №. 1. – P. 295–303.
260. Varjani S. Influence of abiotic factors, natural attenuation, bioaugmentation and nutrient supplementation on bioremediation of petroleum crude contaminated agricultural soil / S. Varjani, V. N. Upasani // *Journal of environmental management.* – 2019. – V. 245. – P. 358–366.
261. Vila, J. Microbial community structure of a heavy fuel oil-degrading marine consortium: linking microbial dynamics with polycyclic aromatic hydrocarbon utilization / J. Vila, J. M. Nieto, J. Mertens, D. Springael, M. Grifoll // *FEMS microbiology ecology.* – 2010. – V. 73. – №. 2. – P. 349–362.
262. Wang, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar-Their formation, occurrence and analysis: A review / C. Wang, Y. Wang, Herath H. M. S. K. (2017) // *Organic Geochemistry.* – 2017. – V. 114. – P. 1–11.

263. Wang, J. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review / J. Wang, S. Wang // *J. Clean. Prod.* – 2019. – V. 227. – P. 1002–1022.
264. Wang, L. Contribution of the Kodama and 4S pathways to the dibenzothiophene biodegradation in different coastal wetlands under different C/N ratios / L. Wang, G. Ji, S. Huang // *Journal of Environmental Sciences.* – 2019. – V. 76. – P. 217–226.
265. Wang, P. Using Calcination Remediation to Stabilize Heavy Metals and Simultaneously Remove Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil / P. Wang, X. Hu, Q. He, M. G. Waigi, J. Wang, W. Ling // *International Journal of Environmental Research and Public Health.* – 2018. – V. 15. – P. 1731.
266. Wang, S. B. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents / S. B. Wang, H. W. Wu. // *Journal of Hazardous Materials.* – 2006. – V. 136. – №. 3. – P. 482–501. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.067
267. Wang, W. An Intracellular Sensing and Signal Transduction System That Regulates the Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Bacteria / W. Wang, Z. Shao // *Msystems.* – 2021. – V. 6. – №. 5. – P. E00636–21.
268. Wild, E. Direct observation of organic contaminant uptake, storage, and metabolism within plant roots / E. Wild, J. Dent, G. O. Thomas, K. C. Jones // *Environmental science & technology.* – 2005. – V. 39. – №. 10. – P. 3695–3702.
269. Wood, J. L. Microbial associated plant growth and heavy metal accumulation to improve phytoextraction of contaminated soils / J. L. Wood, C. Tang, A. E. Franks // *Soil Biology and Biochemistry.* – 2016. – V. 103. – P. 131–137.
270. Wu, P. Fluorene degradation by *Rhodococcus* sp. A2–3 isolated from hydrocarbon contaminated sediment of the Pearl River estuary, China / P. Wu, Y. S. Wang // *Ecotoxicology.* – 2021. – V. 30. – №. 5. – P. 929–935.

271. Xu, Q. ROS-Stimulated Protein Lysine Acetylation Is Required for Crown Root Development in Rice / Q. Xu, Y. Wang, Z. Chen, Y. Yue, H. Huang, B. Wu, Y. Liu, D.-X. Zhou, Y. Zhao // J. Adv. Res. – 2023. – P. 33–46.
272. Xu, Y. Sublethal concentrations of heavy metals Cu²⁺ and Zn²⁺ can induce the emergence of bacterial multidrug resistance / Y. Xu, L. Tan, Q. Li, X. Zheng, W. Liu // Environmental Technology & Innovation. – 2022. – V. 27. – P. 102379.
273. Yang, K. M. Rhizodegradation: the plant root exudate and microbial community relationship / K. M. Yang, T. Poolpak, P. Pokethitiyook // Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants. – Cham : Springer International Publishing, 2023. – V. 7. – P. 209–229. doi: 10.1007/978-3-031-17988-4_11.
274. Yang, Z. N. Soil microbiomes divergently respond to heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated industrial sites / Z. N. Yang, Z. N. Yang, Z. S. Liu, K. H. Wang, Z. L. Liang, R. Abdugheni, Y. Huang, R. H. Wang, H. L. Ma, X. K. Wang, M. L. Yang, B. G. Zhang, D. F. Li, C. Y. Jiang, P. F-X. Corvini, S. J. Liu // Environmental Science and Ecotechnology. – 2022. – V. 10. – P. 100169.
275. Yin, X. Effect of Phenanthrene Uptake on Membrane Potential in Roots of Soybean, Wheat and Carrot / X. Yin, X. Liang, G. Xu, X. Zhan // Environ. Exp. Bot. – 2014. – P. 53–58.
276. Yu, Z. Effects of inoculation with *Phanerochaete chrysosporium* on remediation of pentachlorophenol-contaminated soil waste by composting / Z. Yu, G.-M. Zeng, Y.-N. Chen, J.-C. Zhang, Y. Yu, H. Li, Z.-F. Liu, L. Tang // Process Biochemistry. – 2011. – V. 46. – P. 1285–1291.
277. Yuan, X. A real field phytoremediation of multi-metals contaminated soils by selected hybrid sweet sorghum with high biomass and high accumulation ability / X. Yuan, T. Xiong, S. Yao, C. Liu, Y. Yin, H. Li, N. Li // Chemosphere. – 2019. – V. 237. – P. 124–136.

278. Yunker, M. B. Source apportionment of elevated PAH concentrations in sediments near deep marine outfalls in Esquimalt and Victoria, BC, Canada: Is coal from an 1891 shipwreck the source? / M. B. Yunker, A. Perreault, C. J. Lowe // *Organic Geochemistry*. – 2012. – V. 46. – P. 12–37.
279. Zeng, G. Relative contributions of archaea and bacteria to microbial ammonia oxidation differ under different conditions during agricultural waste composting / G. Zeng, J. Zhang, Y. Chen, Z. Yu, M. Yu, H. Li, Z. Liu, M. Chen, L. Lu, C. Hu // *Bioresource Technology*. – 2011. – V. 102. – P. 9026–9032.
280. Zeng, K. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood / K. Zeng, D. P. Minh, D. Gauthier, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, G. Flamant // *Bioresource Technology*. – 2015. – V. 182. – P. 114–119.
281. Zhan, X. Apoplastic and Symplastic Uptake of Phenanthrene in Wheat Roots / X. Zhan, M. Zhu, Y. Shen, L. Yue, J. Li, J. L. Gardea-Torresdey, G. Xu // *Environ. Pollut.* – 2018. – P. 331–339.
282. Zhang, G. Distribution and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the food web of Nansi Lake, China / G. Zhang, Z. Pan, X. Wang, X. Mo, X. Li // *Environmental monitoring and assessment*. – 2015. – V. 187. – №. 4. – P. 173.
283. Zhang, J. Influence of PAH speciation in soils on vegetative uptake of PAHs using successive extraction / J. Zhang, S. K. Fan // *Journal of hazardous materials*. – 2016. – V. 320. – P. 114–122.
284. Zhang, L. Size distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh combustion smoke and ambient air: A review / L. Zhang, L. Yang, Q. Zhou, X. Zhang, W. Xing, Y. Wei, N. Tang // *Journal of Environmental Sciences*. – 2020. – V. 88. – P. 370–384.
285. Zhou, J. Efficiency of Pb, Zn, Cd and Mn removal from karst water by *eichhornia crassipes* / J. Zhou, Z. Jiang, X. Qin, L. Zhang // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. – 2020. – V. 17. – №. 15. – P. 5329.