

МИГРАЦИОННЫЕ СВЯЗИ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОЛИАРЕНОВ В СИСТЕМЕ «ПОЧВЫ – ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ – АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ» (ОБЗОР)

А.Д. Наумов¹, А.Н. Геннадиев², Р.Г. Ковач³

^{1–3} *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов географии почв*

¹ *Студент; e-mail: 1999naumovandrey@gmail.com*

² *Проф., докт. геогр. наук; e-mail: alexagenna@mail.ru*

³ *Науч. сотр.; e-mail: rkovach@yandex.ru*

Обзор и анализ появившихся за два последние десятилетия литературных данных о миграционных связях и характере трансформации полиаренов в системе «почвы – природные воды – атмосферный воздух» показывают, что направленность и интенсивность этих явлений зависят от сочетания многих факторов – климатических условий, физических и химических свойств среды, особенностей и активности микробиоты, характера растительного покрова, а также от источников, характеристик и состава самих полиаренов. Основными общими процессами, в которые вовлекаются ПАУ в почвах, природных водах и атмосфере являются улетучивание этих соединений, осаждение, вымывание, сорбция, фото- и биodeградация. В каждой из указанных сред и при взаимодействии между ними интенсивность указанных процессов разная. При этом разными характеризуются и уровни изученности явлений миграции и трансформации полиаренов в трех средах. Проведенный анализ показывает, что по рассматриваемой теме весьма интенсивно идет накопление новых знаний, формируются новые подходы к исследованиям, привлекаются современные методы получения данных. Вместе с тем в исследовании некоторых вопросов еще остаются белые пятна, имеет место неоднозначность научных оценок, а в ряде случаев и противоречивость получаемых выводов.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), поллютанты, миграция ПАУ, почвенный покров, водные объекты, атмосфера

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) относятся к числу наиболее опасных поллютантов в окружающей среде, ежегодное поступление которых в ландшафты мира исчисляется десятками тысяч тонн. Вместе с тем даже в наноконцентрациях некоторые ПАУ могут оказывать на живые организмы канцерогенное, мутагенное и другое токсичное воздействие. Например, ПДК самого вредного из них – бенз(а)пирена – для почв установлен на уровне 20 нг/г [Геохимия..., 1996]. Полициклические ароматические углеводороды представляют собой сложные органические соединения, основной структурной единицей которых является ароматическое бензольное кольцо. По количеству колец в молекулах полиарены принято подразделять на низкомолекулярные (двух-, трех-, четырех- и пятичленные – нафталин, фенантрен, антрацен, флуорен и др.) и высокомолекулярные (шести-, семи-, восьми- и девятичленные – бенз(а)пирен, тетрафен, хризен, перилен, коронен, флуорантен и др.). В структуре ПАУ могут быть не только шести-, но и пятичленные циклы, как, например, у флуорена. Поскольку ПАУ в основном являются гидрофобными и липофильными соединениями, они весьма устойчивы к биodeградации. По сравнению с высокомолекулярными ПАУ (с четырьмя и более бензольными

кольцами), низкомолекулярные менее устойчивы из-за относительно повышенной летучести и растворимости [Mojiri et al., 2019]. Полиаренам свойственны реакции замещения, когда присоединенные к кольцам атомы водорода меняются на другие атомы или группы, и результатом этих реакций становятся алкилзамещенные ПАУ, их галогено-, нитро-, amino- и сульфопроизводные [Геохимия..., 1996]. Большинство известных ПАУ представлены в виде гетероциклических соединений [Mojiri et al., 2019]. Полиарены способны к разрушению под воздействием сильных кислот, высокочастотных токов, ультразвука и ультрафиолетового излучения. Попав в атмосферу, ПАУ могут реагировать с такими окислителями, как NO_x, O₃ и OH. ПАУ имеют низкую растворимость в чистой воде, но она разная у различных соединений. Растворимость полиаренов в органических растворителях уменьшается при увеличении молекулярной массы и в зависимости от взаимного расположения конденсированных бензольных колец в молекуле [Геохимия..., 1996; Ringuelet et al., 2012].

Полиарены присутствуют во всех компонентах ландшафта. Они практически повсеместно участвуют в эколого-геохимических процессах, куда вовлекаются из различных источников. Техногенное происхождение ПАУ связано со сжиганием угля,

нефти и древесины, с производством кокса, с работой двигателей внутреннего сгорания и др. Природный генезис этих соединений обусловлен действием космических, эндогенных геологических, а также естественных пирогенных (лесные, степные и торфяные пожары) факторов. Существуют указания на то, что источниками ПАУ для осадочных пород и почв могут служить ароматические системы лигнина, детрита, биогенные пигменты и в целом органические остатки, а также гумусовые вещества [Геохимия..., 1996]. Наиболее дискуссионна возможность биосинтеза ПАУ в живых организмах. Между атмосферой, почвой и природными водами постоянно происходит обмен ПАУ, при этом в ходе миграций внутри различных природных сред и между ними полиарены претерпевают заметные трансформации. Исследования ПАУ, их строения, свойств, поведения в окружающей среде, а также особенностей воздействия на биоту проводятся на протяжении более полувека.

Цель настоящей работы – рассмотреть и проанализировать имеющиеся в литературе сведения о трансформации и миграции полиаренов в почвах, природных водах, атмосферном воздухе и особенно об их обмене между средами; оценить уровень изученности данной темы и выявить малоисследованные и дискуссионные вопросы. Акцент в статье в первую очередь сделан на зарубежные публикации двух последних десятилетий и на те аспекты, которые представляются авторам данной работы наиболее показательными и значимыми для исследователей-географов. Всеохватный и исчерпывающий анализ литературных материалов по рассматриваемой теме требует значительно большего объема сообщения, чем предоставляется в журнале.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Миграционные связи и трансформация полиаренов в системе «атмосферный воздух – природные воды». Одним из механизмов обмена полиаренами между природными водами и атмосферным воздухом является улетучивание ПАУ с водной поверхности. Исследование пленок углеводородного топлива на воде вдоль морских магистралей выявило выделение ПАУ в воздух с поверхности моря [Su et al., 2020].

В литературе показано, что на интенсивность процесса улетучивания ПАУ влияют атмосферные условия (температура и относительная влажность воздуха), природа аэрозоля (происхождение и свойства) и свойства самих полиаренов [Lima et al., 2005; Ravindra et al., 2008; Wang et al., 2013]. Прежде всего испаряются в атмосферу низкомолекулярные ПАУ (до четырех колец). Активизируется этот про-

цесс при повышенных температурах. В дальнейшем полиарены могут переноситься на большие или меньшие расстояния воздушными потоками, и при понижении температуры выпадать из атмосферы [Цибарт, Геннадиев, 2013]. С восприимчивостью атмосферных ПАУ к направлению ветра связаны определенные закономерности их пространственного поведения, регионального и глобального переноса [Lang et al., 2007].

Распределение ПАУ в атмосфере между газовой фазой и фазой твердых частиц определяется несколькими факторами – давлением паров ПАУ (как функция температуры); количеством мелких частиц (с точки зрения доступной площади поверхности для адсорбции ПАУ), температура окружающей среды, концентрация ПАУ в воздухе и сродство отдельных ПАУ органической матрице частиц [Clerge et al., 2019].

В атмосфере полиарены подвергаются различным воздействиям. В частности, происходит их фотодеструкция – процесс разложения ПАУ под влиянием ультрафиолетового (УФ) излучения. Если в почве данному процессу могут подвергаться полиарены лишь в тонком верхнем слое мощностью до 0,1 мм [Цибарт, Геннадиев, 2013], то в воздушном бассейне фотодеструкцией охватывается значительно большая масса находящихся в нем ПАУ. При этом чем легче полиарен, тем быстрее он разлагается, но и самые тяжелые ПАУ могут быть изменены УФ-излучением [Niu et al., 2004; Zhang et al., 2009]. По скорости разложения (от высокой к низкой) образуется следующий ряд наиболее распространенных полиаренов: нафталин > аценафтен > флуорен > пирен > флуорантен > коронен. Хотя пирен и флуорантен имеют одинаковую молекулярную массу, они по-разному ведут себя в зависимости от условий разложения. Например, флуорантен при низкой дозе УФ-излучения ($6,5 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$) и низкой температуре (10°C) разлагается медленнее, чем при высокой температуре (20°C) и высокой дозе УФ-излучения ($22,5 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$). Данное соединение практически не разлагалось при низкой температуре и высокой дозе УФ. Таким образом, повышение температуры ускоряет фотодegradацию ПАУ [Zhang et al., 2009]. Кроме того, УФ-излучение способствует разложению ПАУ микроорганизмами, за исключением небиоразлагаемых ПАУ [Lehto et al., 2003]. Выявлен характерный список продуктов фотолиза и фоторазложения ПАУ, некоторые из которых столь же токсичны, как и их исходные соединения [Mallakin et al., 2000; Xu et al., 2004].

В литературе есть указания [Mu et al., 2018] на вклад озона в процесс деградации ПАУ в атмосферном воздухе. Скорость взаимодействия полиаренов с озоном во многом зависит от температуры, влаж-

ности и характера поверхности сорбента. Экранирующий эффект частицы сорбента увеличивается при удалении от поверхности вглубь частицы, а также в зависимости от природы частицы. Например, на частице сажи деградация озоном будет происходить быстрее, чем на поверхности частицы влаги [Keyte et al., 2013; Zhou et al., 2013; Shiraiwa et al., 2017]. Сильное влияние температуры и относительной влажности на судьбу и дальний перенос ПАУ значительно усложняет тренды поведения данных соединений.

Показано, что конечными продуктами сложных реакций превращения соединений с общей формулой ПАУ-NO₃ в атмосфере являются хиноновые производные ПАУ, промежуточными продуктами выступают гидроксильированные соединения [Keyte et al., 2013].

Атмосферное преобразование ПАУ может также происходить в результате реакции с SO_x или с их кислотными производными, особенно в аэрозолях или при адсорбции на частицах. Была получена положительная корреляция содержания в воздухе полициклических ароматических хинонов (ПАХ) и полициклических ароматических кетонов (ПАК) с концентрацией SO₂, ветром и солнечной радиацией [Clerge et al., 2019].

Чжан с соавторами [Zhang et al., 2021] применили транспортную модель Уитмана для количественной оценки обмена полиаренами в системе «воздух – вода» на примере Южно-Китайского моря. Процесс испарения в атмосферу растворенных в воде ПАУ активизировался летом и был связан с повышением температуры воды и воздуха. Полученные данные, скорректированные с соленостью и температурой изученных объектов, указывали на поглощение ПАУ из воздуха морской водой в относительно холодные периоды. При этом фенатрен, пирен и флуорантен преобладали в обмене воздух – вода с вкладом 90,5 ± 9,1% в общие потоки Σ15 ПАУ.

Зависимость потока ПАУ в системе «вода – воздух» от температуры и pH в работе [Zhang et al., 2021] определялась следующими уравнениями:

$$F'_T = \frac{(F_m - F_n)}{|\Delta T|}, \quad (1)$$

$$F'_S = \frac{(F_a - F_b)_{T=T_0}}{|\Delta S|}, \quad (2)$$

где F'_T (нг м² день⁻¹ °C⁻¹), F'_S (нг м² день⁻¹ ΔpH⁻¹) – интенсивность изменения потоков воздух – вода; T – температура; S – pH, $(F_m - F_n)$ и $(F_a - F_b)$ – изменение потока; ΔT и ΔS – изменение температуры окружающей среды и pH.

На примере Южно-Китайского моря было численно, что при повышении температуры воды

на 1°C перенос полиаренов из атмосферы в воду уменьшается на 8,26–28,7 нг на м². Отсутствует корреляция между значением pH и потоками полиаренов, при этом изменение pH может контролировать температуру [Zhang et al., 2021].

Другими исследованиями [Vasilakos et al., 2007; Cabrerizo et al., 2014] также была показана значительная отрицательная корреляция концентрации газовой фазы полиаренов с температурой воздуха и поверхности воды (моря) и соответственно их сезонная изменчивость.

Обмен ПАУ в системе «природные воды – атмосферный воздух» возможен как непосредственно на контакте сред, так и через почву. Исследование в бассейне р. Орж (Франция) показало относительно малый объем непосредственного обмена ПАУ между речной водой и атмосферным воздухом данной территории. Более значимый опосредованный обмен происходил через почву. При этом выявилась особенно большая роль городских ландшафтов, ввиду значительного количества пыли, которая со сточными водами попадает в речную сеть [Froger et al., 2019].

ПАУ в водах р. Орж в основном (57%) были приурочены к твердым частицам, и в донных отложениях оказывались представлены главным образом четырех- и пяти-шестикольчатыми соединениями (43% и 44% соответственно). На трехкольчатые – приходилось лишь 11%. В то же время ПАУ на атмосферных частицах имели следующий состав: четырехкольчатые – 51%, трехкольчатые – 22%, пяти-шестикольчатые – 27% [Froger et al., 2019]. Данное исследование показывает, что концентрация тяжелых ПАУ в водных частицах выше, чем в атмосферных, что свидетельствует о преимущественной приуроченности тяжелых ПАУ к частицам, а легких – к газовой фазе.

В толще речной воды ПАУ определенным образом распределяются по вертикали. На примере р. Хуайхэ, находящейся в Восточном Китае, показано, что наиболее высокие концентрации суммы шестнадцати ПАУ обнаружены в пробах воды и взвеси, взятых из придонного слоя реки. Предполагается, что это связано с подъемом ранее осажденной взвеси, содержащей ПАУ [Luo et al., 2004]. Другой максимум полиаренов в пробах воды и взвеси наблюдался в поверхностном слое реки, что обусловлено осаждением ПАУ из атмосферы и антропогенными поверхностными стоками с окружающей береговой территории – на данном участке р. Хуайхэ это сжигание угля и сбросы вод промышленных предприятий [Zhang et al., 2017]. Более высокие концентрации нафталина в придонном слое реки можно объяснить высвобождением и повторным сорбированием ПАУ на донных отложениях [Luo et al., 2004].

Отдельного рассмотрения требуют переходы «снег – лед», «нижняя кромка льда – лед – верхняя кромка льда», «лед – вода с разных горизонтов до глубин 14 м», «вода речная – вода морская». В разных средах интенсивность миграции различается, причем в первую очередь она зависит от молекулярной структуры полиаренов, а уже потом от условий среды. Большая часть ПАУ мигрирует совместно до границы фаз; затем происходит их фракционирование. Наиболее мобильными полиаренами, независимо от вида границ, являются нафталин, фенантрен, флуорантен. Через границу «морской лед (нижняя часть) – лед (верхняя часть)» наиболее активно мигрируют антрацен, бенз(а)пирен, пирен; через границу «вода – нижняя кромка льда» – лишь хризен [Хаустов и др., 2016].

Миграционные связи и трансформация полиаренов в системе «почвы – природные воды». Попадая на поверхность почвенного покрова из водных потоков, ПАУ замедляют свою миграцию за счет депонирующей и трансформирующей способности почв, которая обусловлена их химическими и физическими свойствами. Сорбция является одним из основных процессов, связывающих ПАУ. Ее интенсивность определяют количество почвенного органического вещества, его состав и свойства, присутствие глинистых минералов и др. [Васильков и др., 2008].

Минералогический состав почвы, содержащей ПАУ, может оказывать влияние на удержание и интенсивность деструкции полиаренов. Например, оксиды железа – гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$), гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (наиболее активен гетит) – при взаимодействии с антраценом значительно ускоряют его трансформацию. При лабораторных исследованиях было обнаружено, что антрацен адсорбируется на поверхности оксидов железа, в основном за счет электростатического взаимодействия между ароматическими донорами π -электронов и катионами металлов. Как показывают результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Fe(III) может быть восстановлено до Fe(II) путем принятия электронов из антрацена. При этом кислород соединяется с окисленным антраценом. Конечными продуктами данной реакции становятся 9,10-антрахинон и антранон [Zheng, 2021].

Подвижность ПАУ в почвах зависит от состава и форм почвенного органического вещества, в частности водорастворимого, с которым могут связываться полиарены и вовлекаться в миграцию, либо сорбироваться твердой фазой почвы. Гидрофильные гумусовые кислоты не будут соединяться с гидрофобными полиаренами, и выноса ПАУ происходить не будет [Wilcke, 2000]. Более двух

третей ПАУ в почвах связаны с коллоидными частицами, поэтому миграционное поведение полиаренов в почвенной толще во многом определяется процессами, в которых участвует данная фракция [Цибарт, Геннадиев, 2013]. Высокомолекулярные полиарены, как правило, связаны с коллоидами или более крупными частицами, тогда как низкомолекулярные частицы в основном переносятся с почвенными растворами. Следовательно, у высокомолекулярных ПАУ относительно ограниченный потенциал для дальнего переноса, если только они не связаны с мобильными коллоидами [Amellal et al., 2001]. Органические и иллювиальные горизонты почв представляют собой биогеохимические барьеры, удерживающие ПАУ в вертикальном почвенном профиле. Распределение ПАУ в автоморфных подзолистых почвах более дифференцировано, чем в профилях торфяно-подзолистых глееватых почв [Gabov et al., 2007]. В работе [Чернянский и др., 2001] составлен ряд частиц легкой фракции почв по убыванию содержания в них ПАУ: агрегированные (железисто-гумусовые, прикорневые), водопептизируемые, непрочно агрегированные (кальций-гумусовые). Кроме того, на основе анализа состава легкой фракции дерново-глеевых почв и черноземов сформировано представление о характере межкомпонентного распределения ПАУ. Так, в незагрязненной минеральной массе гумусового горизонта полиарены обнаружены лишь в прикорневых частицах, при этом ближе к поверхности горизонта их концентрации увеличиваются в 8–10 раз и они представлены в основном техногенными ПАУ (пирен, бенз(а)пирен и др.). В непрочно агрегированных частицах легкой фракции обнаружены только следы ПАУ, представленных в основном замещенными гомологами нафталина. Оглеение в гумусовом горизонте приводит к увеличению концентраций полиаренов в непрочно агрегированных и водопептизируемых частицах и становится равным содержанию в агрегированных (прикорневых).

Приведенные в работе [Zhao et al., 2020b] результаты моделирования показывают, что притяжение гидроксильных и карбоксильных групп гуминовых кислот является основной силой адсорбции между ГК и ПАУ. При этом присутствие воды вокруг сорбента оказывает заметное отрицательное влияние на величину адсорбции ПАУ гуминовыми кислотами и почвенными минералами, например кварцем.

Сравнение выхода из почв ПАУ с исходным водным раствором показало, что 99% поступающих в нее полиаренов остается в самой верхней части почв [Wilcke et al., 2000]. Такого же мнения придерживаются авторы работы [Чернянский и др., 2001]: техногенные ПАУ не могут мигрировать в почвенном профиле ввиду своей низкой раство-

римости, поэтому основное накопление происходит у поверхности. Выявлено также, что продукты деградации и производные ПАУ вымываются из почв интенсивнее, чем исходные соединения. Такими веществами являются, например, оксипроизводные ПАУ, которые представляют большую опасность для человека [Цибарт, Геннадиев, 2013].

Окси-ПАУ имеют более высокую тенденцию к распространению с загрязненных участков в поверхностные и подземные воды [Lundstedt et al., 2007; Josefsson et al., 2015]. Данные соединения способны сохраняться в поверхностных водах и в почвах длительное время, затем повторно испаряться в атмосферу [Machala et al., 2001; Mattsson et al., 2009; Layshock et al., 2010].

После сорбционной фиксации на почвенных частицах полиарены могут переноситься в водные объекты в результате поверхностного смыва, что объясняет определенные сходные черты ПАУ, обнаруженных в речных и в почвенных частицах одной местности. В водных объектах ПАУ могут окисляться с разной интенсивностью в зависимости от свойств вод и микробиологической активности [Quantin et al., 2005; Xia et al., 2009].

В частности, попадая из почв в водные объекты, ПАУ в большей степени, чем в почвах, подвергаются фотодеструкции. Имеются данные о связи скорости фотолиза с реакцией среды, что связано в основном с различным распределением электронов в молекуле в зависимости от pH. В исследовании [Miller, Olejnik, 2001] фотолиз ПАУ изучен на примере хризена, бенз(а)пирена и флуорена при трех значениях pH: 2,5, 6,8 и 11,7. Наиболее быстрое удаление хризена из реакционной смеси происходило при pH 2,5, более медленное – при pH 6,8 и самое медленное – при pH 11,7. Подобный ход реакции в зависимости от pH наблюдался и для бенз(а)пирена. Скорость деградации флуорена, в отличие от других полиаренов, не менялась при изменении pH.

Хотя сами по себе ПАУ токсичны, их токсичность резко возрастает при облучении УФ-светом. Повышенная токсичность ПАУ может возникать в водной среде в результате фотомодификации или фотосенсибилизации ПАУ. Образованное в воде в результате фотомодификации соединение часто представляет собой окисленную форму исходного ПАУ (окси-ПАУ). Эти окси-ПАУ обладают измененными физическими, химическими и биологическими свойствами [Lundstedt et al., 2007; Clerge et al., 2019]. Их растворимость увеличивается из-за присоединения кислорода в форме кетона или гидроксила. Будучи более растворимыми, они также становятся более биодоступными, чем исходные соединения. Кроме того, окси-ПАУ, обладая большей реакционной способностью, часто более токсичны,

чем исходные соединения [Simcik, Offenberg, 2006]. Замечена интенсификация фотодеградаций ПАУ летом, вероятно, ввиду повышенного солнечного излучения и более высокой температуры [Liu et al., 2016].

Обнаруживаемое в ряде случаев сходство характеристик ПАУ в речных взвешах и почвенном покрове бассейна той или иной реки объясняют аналогичной направленностью трансформации и последующей стабилизации молекул в почвах и речных отложениях [Biache et al., 2011; Froger et al., 2019]. В зависимости от характеристик почвы (структуры, содержания органического вещества, особенностей микробного населения) ПАУ могут более или менее интенсивно сорбироваться минеральными и органическими почвенными частицами, что увеличивает их устойчивость к деградации [Cebon et al., 2013; Chung, Alexander, 2002; Ghosh et al., 2003; Yang et al., 2008]. При этом атмосферные частицы демонстрируют иную картину содержания и состава ПАУ.

Исследования, проведенные на городских территориях, показали, что загрязнение полиаренами сточных вод в основном связано с твердофазными частицами (85%) и при этом оно не уменьшается в условиях увеличения ливневого потока [Gasperi et al., 2009; Hwang, Foster, 2006]. Сопоставление характеристик ПАУ в разных средах и данные радионуклидных исследований показали, что частицы сточных вод являются основным источником ПАУ в водотоках урбанизированных районов [Froger et al., 2019].

Из-за низкой растворимости и высокой гидрофобности попадающие из почв в водную среду ПАУ имеют тенденцию быстро адсорбироваться на взвешенных частицах и оседать в донных отложениях [Xu et al., 2015]. Недавнее исследование дельты р. Янцзы показало, что двух- и трехкольчатые полиарены, как правило, преобладают в воде, в то время как четырех-шестикольчатые ПАУ доминируют в донных отложениях [Jia et al., 2021]. Преобладание низкомолекулярных ПАУ в воде можно объяснить их относительно повышенной растворимостью и способностью к улетучиванию [Zhao et al., 2020a; Sarria-Villa et al., 2016].

Более высокое содержание хлорофилла и более высокая первичная продуктивность в водной среде летом, возможно, увеличивают осаждение органических поллютантов на взвешенных частицах, вызывая снижение содержания ПАУ в воде [Liu et al., 2006].

Согласно результатам исследования ПАУ в р. Янцзы, есть определенные отличия в концентрациях и составе ПАУ во взвеси и воде [Jia et al., 2021].

В отложениях, как правило, преобладали высокомолекулярные ПАУ. Доля низкомолекулярных ПАУ была значительно меньше [Liu et al., 2016; Jia

et al., 2021]. Одной из причин наблюдаемых различий, помимо растворимости в воде, может быть фактор бактериального разложения. Высокомолекулярные ПАУ более устойчивы к деградации и поэтому могут более интенсивно транспортироваться и дольше сохраняться в донных отложениях. Низкомолекулярные ПАУ, напротив, обладают более высокой растворимостью в воде и бентосной поглощаемостью, что обуславливает их концентрацию в основном в водной среде [Montuori et al., 2016, Gong et al., 2018].

Миграционные связи и трансформация полиаренов в системе «атмосферный воздух – почвы». Поступление полиаренов в почву из атмосферы происходит преимущественно путем оседания частиц-сорбентов и выравнивания парциального давления между газовой фазой почв и атмосферой. Низкомолекулярные ПАУ больше присутствуют в газовой фазе и предположительно подвергаются равновесному (за счет выравнивания парциальных давлений) распределению между воздухом и почвой. Высокомолекулярные ПАУ преимущественно связываются с твердыми частицами, а затем осаждаются в почве [Richter, Howard, 2000; Schmidt, Noack, 2000; Wei et al., 2015].

Несоответствие между текущим ежегодным приносом атмосферных ПАУ и уровнем загрязнения этими веществами почв ряда урбанизированных территорий привело к выводу о том, что существующее атмосферное поступление полиаренов на территории мегаполисов не является основным источником ПАУ для городских почв [Froger et al., 2019]. Основная масса содержащихся в почвенных частицах ПАУ связана с унаследованным загрязнением от промышленной и бытовой эмиссии в прошлом [Lorgeoux et al., 2016; Расуна et al., 2003]. Предполагается, что более высокие скорости атмосферного осаждения ПАУ имели место в конце XIX – начале XX вв., что подтверждается результатами работы, проведенной в Северной Испании [Leorri et al., 2014].

Процесс трансформации ПАУ в основном обусловлен их микробиологической деградацией в почве [Sushkova et al., 2019]. Но несмотря на многочисленные исследования, демонстрирующие подверженность ПАУ процессам биodeградации или окисления в почвах [Haritash and Kaushik, 2009; Biache et al., 2014 и др.], весьма значительные накопленные в прошлом запасы ПАУ, обнаруживаемые в почвах, указывают в то же время на определенную устойчивость к разложению антропогенных полиаренов в почвенной среде. Следовательно, при контроле и оценках текущего загрязнения почв полиаренами необходимо учитывать унаследованные уровни содержания поллютантов на территориях

с большим поступлением ПАУ в прошлом [Froger et al., 2019]. В целом биodeградация может происходить с участием грибов и бактерий, и те и другие были тщательно изучены на предмет их способности разлагать полиарены. Степень и скорость биodeградации зависят от многих факторов, включая pH, температуру, наличие кислорода, микробную популяцию, степень акклиматизации, доступность питательных веществ, химическую структуру соединения, свойства клеточной транспортировки веществ и распределение поллютанта в питательной среде [Singh, Ward, 2004]. Основная группа грибов, ответственных за разложение ПАУ, – грибы белой гнили [Haritash, Kaushik, 2009].

В ходе лабораторных экспериментов с предварительно загрязненным выщелоченным черноземом, была исследована трансформация бенз(а)пирена в почвах. Трансформация сводится к разрушению пятикольцевого бенз(а)пирена до более низкомолекулярных четырех-, трех- и двухкольцевых ПАУ. За два года наблюдений было разрушено от 15 до 44% исходного бенз(а)пирена [Minkina et al., 2020].

Характер растительности имеет важное значение в обмене полиаренами между почвой и атмосферой. Более высокие концентрации ПАУ в почвах лесных участков, относительно соседних степных, можно объяснить «эффектом лесного фильтра», благодаря которому задерживаются и попадают на поверхность почвенного покрова атмосферные полиарены [Bandowe et al., 2018; Смирнова и др., 2020]. И напротив, сообщается, что из-за высокой скорости ветра и низкого растительного покрова на полуострове Файлдс (Антарктида) вклад фазового осаждения частиц в содержание ПАУ в почвах не обнаружен [Na et al., 2020].

В целом, климатические условия существенным образом влияют на обмен полиаренами между атмосферой и почвой. Считается, что в тропическом климате вовлеченные в этот обмен объемы ПАУ всегда самые низкие, что объясняется более выраженными процессами потерь ПАУ, обусловленными такими факторами, как более высокая микробная, термическая и фотолитическая активность. В холодном климате улетучивание с поверхности почвы почти не происходит [Wilcke, 2000, 2007; Bandowe et al., 2014; Wilcke et al., 2014].

Исследования почв территории Бангкока позволили предположить, что низкие концентрации ПАУ в городских почвах данного мегаполиса могут частично объясняться улетучиванием, усиленным частым водонасыщением почвы, высокими температурами и частыми циклами высыхания-увлажнения [Wilcke et al., 2000].

Ван с соавторами [Wang et al., 2011] использовали формулу доли летучести как численный метод

измерения обмена полиаренами между почвой и атмосферой. Доля летучести ПАУ (f_f) рассчитывается как концентрация в почве (f_s), деленная на сумму концентраций в почве и в газовой фазе воздуха (f_a), и служит показателем чистого газообмена ПАУ между воздухом и почвой [Harner et al., 2001].

$$f_f = \frac{f_s}{(f_s + f_a)}. \quad (3)$$

На примере исследования одной из территорий Северного Китая было выявлено, что летучесть ПАУ возрастает с уменьшением молекулярной массы ПАУ. Кроме того, летом значения f_f для всех ПАУ были выше, чем зимой. Это указывает на более высокую тенденцию улетучивания ПАУ из почвы в воздух в более теплый период. Летом значения f_f для низкомолекулярных ПАУ (аценафтен, аценафтилен, флуорен и фенантрен) были больше на 0,7, что указывает на то, что почва выступает вторичным источником поступления ПАУ в атмосферу. Значения $f_f = 0,7$ для антрацена, флуорантена, пирена, бензантрацена, хризена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и индено(с,д)пирена указывают на то, что почва и воздух близки к равновесию для этих соединений, а значения $f_f > 1$ для бенз(а)пирена, дибенз(а,һ)антрацена и бенз(г,һ,і)пирена указывают на то, что почва является поглотителем этих высокомолекулярных ПАУ из атмосферы [Wang et al., 2011].

Обзор и анализ появившихся за два последних десятилетия литературных данных о миграционных связях и характере трансформации полиаренов в системе «почвы – природные воды – атмосферный воздух» показывают, что направленность и интенсивность этих явлений зависят от сочетания многих факторов: климатических условий, физических и химических свойств среды, особенностей и активности микробиоты, характера растительного покрова, а также от источников, характеристик и состава самих полиаренов. Основными общими процессами, в которые вовлекаются ПАУ в почвах, природных водах и атмосфере, являются улетучивание этих соединений, осаждение, вымывание, сорбция, фото- и биodeградация. В каждой из указанных сред и при взаимодействии между ними интенсивность указанных процессов разная, и разные процессы выдвигаются на доминирующие роли (табл.). При этом по-разному характеризуются и уровни изученности явлений миграции и трансформации полиаренов в трех средах. Проведенный анализ показывает, что по рассматриваемой теме весьма интенсивно идет накопление новых знаний, формируются новые подходы к исследованиям, привлекаются современные методы получения данных. Вместе с тем в исследовании некоторых вопросов еще остаются

белые пятна, имеет место неоднозначность научных оценок, а в ряде случаев и противоречивость получаемых выводов.

Таблица

Интенсивность процессов миграции и трансформации ПАУ в различных средах

Процесс	Почва	Природные воды	Атмосфера
Улетучивание	+	+(+)	—
Вымывание	+	+++	+++
Сорбция	+++	++	++
Фотолиз	+	++	+++
Биodeградация	+++	++	—
Окисление на минералах	+	н/д	н/д

Примечание: + – малая; +(+) – малая-средняя; ++ – средняя; +++ – высокая; — – отсутствие процесса; н/д – нет данных.

В отношении почв существуют разногласия в оценке интенсивности процессов вымывания полиаренов из почвенного профиля. Не достаточно глубоко исследованы явления испарения ПАУ из почвы в атмосферу, степень связи улетучивания полиаренов с водными режимами почв. Пока не созданы ряды зависимости радиальной и латеральной подвижности, сорбции и фотодеструкции полиаренов от почвенных свойств, в частности от температуры, гумусированности и кислотности почв. В то же время все более детальной становится изученность биогенной трансформации полиаренов в почвах. Повышенный интерес в последние годы наблюдается и к взаимодействию ПАУ с почвенными минералами.

Превращения и миграция полиаренов в водной среде менее изучены по сравнению с таковыми в почвах. Требуется более широкий анализ поведения ПАУ в воде в зависимости от таких факторов, как ее соленость, наличие взвешенных частиц и растворенного органического вещества, активность и видовой состав микрофауны, перемешивание водных слоев. Мало информации накоплено о региональных особенностях деструкции и миграции ПАУ в речных и морских акваториях разных частей мира. В лабораторных условиях установлены и описаны возможные варианты фотолиза ПАУ в воде, но не изучена зависимость его интенсивности от глубины и мутности вод. Не ясна зависимость превращений ПАУ в воде от минералогического состава взвесей и донных отложений. Требуются дополнительные сведения об испарении полиаренов с поверхности

природных вод в атмосферный воздух. Слабо освещен вопрос о влиянии растительности и окислительно-восстановительных условий на судьбу ПАУ в водной среде.

Поведение полиаренов в атмосферном воздухе более изучено, чем в почвах, и особенно – в природных водах. Здесь большое внимание уделялось анализу распределения ПАУ между твердой и газовой фазами атмосферы, что во многом определяет характер процессов миграции и трансформации полиаренов. Достаточно хорошо охарактеризована связь скорости разложения ПАУ от температуры, влажности и характера воздушных частиц-сорбентов. Вме-

сте с тем мало данных о действии таких факторах фотодеградации ПАУ, как величина солнечного излучения, соотношение прямой и рассеянной радиации в атмосфере, размер сорбирующих взвешенных частиц. За последние два десятилетия углубились исследования продуктов разложения атмосферных полиаренов, в частности окси- и нитро-ПАУ – веществ, обладающих большей токсичностью и большей миграционной способностью в окружающей среде. Опасность попадания ПАУ в дыхательные пути живых организмов делает изучение ПАУ в атмосфере особенно актуальной темой дальнейших исследований.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-77-30004). Анализ данных проведен в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Васильконов Е.С., Завгородняя Ю.А., Демин В.В., Трофимов С.Я. Взаимодействие нафталина и нафтола с органической матрицей почвы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2008. № 1. С. 19–24.
- Габов Д.Н., Безносиов В.А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почвах фоновых ландшафтов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 282–291.
- Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / под ред. А.Н. Геннадиева и Ю.И. Пиковского. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996. 188 с.
- Смирнова М.А., Геннадиев А.Н., Чендев Ю.Г. Влияние лесополос на накопление полиаренов в почвах (Белгородская область) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. № 3. С. 14–21.
- Хаустов А.П., Редина М.М., Калабин Г.А. Полициклические ароматические углеводороды как индикаторы экологических процессов в аквальных системах. Региональная научно-практическая конференция «Экологическая безопасность территорий и акваторий: региональные и глобальные проблемы» (Керчь, 24–28 октября 2016 г.): материалы. Керчь: КГМТУ, 2016. С. 221–226.
- Чернянский С.С., Алексеева Т.А., Геннадиев А.Н. Органопрофиль дерново-глеевой почвы с высоким уровнем загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами // Почвоведение. 2001. № 11. С. 1312–1322.
- Amellal N., Portal J.M., Berthelin J. et al. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil, *Applied Geochemistry*, 2001, vol. 16(14), p. 1611–1619.
- Bandowe M., Bigalke M., Kobza J. et al. Sources and fate of polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs and azaarenes) in forest soil profiles opposite of an aluminium plant, *Sci. Total Environ.*, 2018, no. 630, p. 83–95.
- Bandowe B.A.M., Lueso M.G., Wilcke W. et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and azaarenes in urban soils: a comparison of a tropical city (Bangkok) with two temperate cities (Bratislava and Gothenburg), *Chemosphere*, 2014, no. 107, p. 407–414.
- Biache C., Ghislain T., Faure P. Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: an experimental approach to simulate a long term evolution, *Journal Hazard. Mater.*, 2011, no. 188, p. 221–230.
- Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P. et al. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications, *Journal Hazard. Mater.*, 2014, no. 267, p. 31–39.
- Cabrero A., Galban-Malagon C., Vento del S. et al. Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Antarctic and Southern Ocean atmosphere, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 2014, no. 28, p. 1424–1436.
- Cebon A., Faure P., Lorgeoux C. et al. Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: consequences on biodegradation, *Environ. Pollut.*, 2013, no. 177, p. 98–105.
- Chung N., Alexander M. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil, *Chemosphere*, 2002, no. 48, p. 109–115.
- Claire F., Sophie A., Johnny G. et al. Innovative combination of tracing methods to differentiate between legacy and contemporary PAH sources in the atmosphere-soil-river continuum in an urban catchment (Orge River, France), *Science of the Total Environment*, 2019, no. 669, p. 448–458.
- Clerge A., Le Goff J., Lopez C. et al. Oxy-PAHs: occurrence in the environment and potential genotoxic/mutagenic risk assessment for human health, *Critical Reviews in Toxicology*, 2019, vol. 49(4), p. 302–328.
- Gasperi J., Garnaud S., Rocher V. et al. Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France), *Sci. Total Environ.*, 2009, no. 407, p. 2900–2908.
- Ghosh U., Zimmerman J.R., Luthy R.G. et al. PCB and PAH

- speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, no. 37, p. 2209–2217.
- Gong M., Wang Y., Fan Y. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon formation during the gasification of sewage sludge in sub- and supercritical water: Effect of reaction parameters and reaction pathways, *Waste Management*, 2018, no. 72, p. 287–295.
- Guangshui N., Yunze G., Ruijing L. et al. Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmosphere and soil from 2013 to 2019 in the Fildes Peninsula, Antarctica, *Marine Pollution Bulletin*, 2020, no. 156, p. 111173.
- Han Y.M., Bandowe B.A.M., Wei C. et al. Stronger association of polycyclic aromatic hydrocarbons with soot than with char in soils and sediments, *Chemosphere*, 2015, no. 119, p. 1335–1345.
- Haritash A.K., Kaushik C.P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, no. 169, p. 1–15.
- Harner T., Bidleman T.F., Jantunen L.M.M. et al. Soil-air exchange model of persistent pesticides in the United States Cotton Belt, *Environ Toxicol. Chem.*, 2001, no. 20, p. 1612–1621.
- Hwang H.M., Foster G.D. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA, *Environ. Pollut.*, 2006, no. 140, p. 416–426.
- Josefsson S., Arp H.P.H., Kleja D.B. et al. Determination of polyoxymethylene (POM) – water partition coefficients for oxyPAHs and PAHs, *Chemosphere*, 2015, no. 119, p. 1268–1274.
- Keyte I.J., Harrison R.M., Lammel G. et al. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review, *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42(24), p. 9333–9391.
- Lang C., Tao S., Zhang G. et al. Outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from Guangdong, Southern China, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, no. 41, p. 8370–8375.
- Layshock J.A., Wilson G., Anderson K.A. et al. Ketone and quinone-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel tissue, sediment, urban dust, and diesel particulate matrices, *Environ Toxicol. Chem.*, 2010, no. 29, p. 2450–2460.
- Lehto K.M., Puhakka J.A., Lemmetyinen H. Biodegradation of selected UV-irradiated and non-irradiated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Biodegradation*, 2003, no. 14, p. 249–263.
- Lehto K.M., Puhakka J.A., Lemmetyinen H.A. 700 year record of combustion-derived pollution in northern Spain: Tools to identify the Holocene/Anthropocene transition in coastal environments, *Sci. Total Environ.*, 2014, no. 470–471, p. 240–247.
- Li G., Xia X., Yang Z., Wang R. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China, *Environmental Pollution*, 2006, vol. 144(3), p. 985–993.
- Lima A.L.C., Farrington J.W., Reddy C.M. et al. Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment – A review, *Environmental Forensics*, 2005, no. 6, p. 109–131.
- Liu G., Zhang G., Li J. Spatial distribution and seasonal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using semi-permeable membrane devices (SPMD) and pine needles in the Pearl River Delta, South Chin, *Atmospheric Environment*, 2006, vol. 40(17), p. 3134–3143.
- Liu S., Liu X., Liu M. et al. Levels, sources and risk assessment of PAHs in multi-phases from urbanized river network system in Shanghai, *Environ. Pollut.*, 2016, no. 219, p. 555–567.
- Lorgeoux C., Moilleron R., Gasperi J. et al. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris, *Sci. Total Environ.*, 2015, no. 541, p. 1355–1363.
- Lundstedt S., White P.A., Lemieux C.L. et al. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites, *Hum. Environ.*, 2007, no. 36, p. 475–485.
- Luo X., Mai B., Yang Q. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China, *Marine Pollution Bulletin*, 2004, vol. 48, no. 11–12, p. 1102–1115.
- Machala M., Ciganek M., Blaha L. et al. Aryl hydrocarbon receptor-mediated and estrogenic activities of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and azaarenes originally identified in extracts of river sediments, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, no. 20, p. 2736–2743.
- Mallakin A., Dixon D.G., Greenberg B.M. Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere*, 2000, vol. 40(12), p. 1435–1441.
- Mattsson A., Lundstedt S., Stenius U. Exposure of HepG2 cells to low levels of PAH-containing extracts from contaminated soils results: critical reviews in toxicology in unpredictable genotoxic stress responses, *Environ. Mol. Mutagen.*, 2009, no. 50, p. 337–348.
- Miller J.S., Olejnik D. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Wat. Res.*, 2001, vol. 35(1), p. 233–243.
- Minkina T., Sushkova S., Yadav B.K. et al. Accumulation and transformation of benzo[a]pyrene in Haplic Chernozem under artificial contamination, *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, vol. 42(8), p. 2485–2494.
- Mojiri A., Zhou J.L., Ohashi A. et al. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments, *Science of The Total Environment*, 2019, no. 696, p. 133971.
- Montuori P., Aurino S., Garzonio F. et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy, *Sci. Total Environ.*, 2016, no. 566–567, p. 1254–1267.
- Mu Q., Shiraiwa M., Octaviani M. et al. Temperature effect on phase state and reactivity controls atmospheric multiphase chemistry and transport of PAHs, *Science advances*, 2018, vol. 4(3), DOI: 10.1126/sciadv.aap7314.
- Niu J., Chen J., Martens D. et al. The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles, *Sci. Total Environ.*, 2004, no. 322, p. 231–241.
- Pacyna J.M., Breivik K., Munch J. et al. European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970–1995, *Atmos. Environ.*, 2003, no. 37, p. 119–131.
- Quantin C., Joner E.J., Portal J.M. et al. PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions, *Environ. Pollut.*, 2005, no. 134, p. 315–322.
- Ravindra K., Sokhi R., Grieken van R. et al. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environ-*

- ment, 2008, vol. 42(13), p. 2895–2921.
- Richter H., Howard J.B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2000, no. 26, p. 565–608.
- Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E. et al. Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants, *Atmospheric Environment*, 2012, no. 61, p. 15–22.
- Sarria-Villa R., Ocampo-Duque W., Paez M. et al. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment, *Science of the Total Environment*, 2016, no. 540, p. 455–465.
- Schmidt M., Noack A. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 2000, vol. 14(3), p. 777–793.
- Shiraiwa M., Li Y., Tsimpidi A.P. Global distribution of particle phase state in atmospheric secondary organic aerosols, *Nat. Commun.*, 2017, vol. 8(1), p. 15002.
- Simcik M., Offenberg J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Great Lakes, *Hdb. Env. Chem.*, 2006, no. 5, p. 307–353.
- Su P., Zhang W., Hao Y. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations along shipping lanes and implications of seafarer exposure: Based on PAHs in ship surface films and a film-air-water fugacity model, *Science of the Total Environment*, 2020, no. 731, p. 138943.
- Sushkova S., Minkina T., Deryabkina I. et al. Environmental pollution of soil with PAHs in energy producing plants zone, *Science of the Total Environment*, 2019, no. 655, p. 232–241.
- Vasilakos C., Levi N., Maggos T. et al. Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece, *Journal Hazard. Mater.*, 2007, no. 140, p. 45–51.
- Wang Q., Wang X., Feng W. et al. Diffusion of polycyclic aromatic hydrocarbons between water and sediment and their ecological risks in Wuhu city, Yangtze River Delta urban agglomerations, *China: Applied Geochemistry*, 2020, vol. 119(4), p. 104627.
- Wang W., Simonich S., Giri B. et al. Atmospheric concentrations and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing-Tianjin region, North China, *Science of The Total Environment*, 2011, vol. 409, no. 15, p. 2942–2950.
- Wang Z., Na G., Ma X. et al. Occurrence and gas/particle partitioning of PAHs in the atmosphere from the North Pacific to the Arctic Ocean, *Atmospheric Environment*, 2013, no. 77, p. 640–646.
- Wilcke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil: A review, *Journal Plant Nutr. Soil Sci.*, 2000, no. 163, p. 229–248.
- Wilcke W. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil, *Geoderma*, 2007, no. 141, p. 157–166.
- Wilcke W., Bandowe B.A.M., Lueso M.G. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes) in soils along a climosequence in Argentina, *Sci. Total Environ.*, 2014, no. 473–474, p. 317–325.
- Xia X., Li G., Yang Z. et al. Effects of fulvic acid concentration and origin on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution: importance of active oxygen, *Environ. Pollut.*, 2009, no. 157, p. 1352–1359.
- Xu J., Yan J., Wang X. et al. Photochemical reaction of chrysene in acetonitrile/water, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2004, vol. 24, no. 4–5, p. 249–256.
- Yang Y., Ligouis B., Pies C. et al. Identification of carbonaceous geosorbents for PAHs by organic petrography in river floodplain soils, *Chemosphere*, 2008, no. 71, p. 2158–2167.
- Zhang Y., Tao S., Shen H. et al. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2009, vol. 106(50), p. 21063–21067.
- Zhang J., Liu G., Wang R. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-SPM-sediment system from the middle reaches of Huai River, China: Distribution, partitioning, origin tracing and ecological risk assessment, *Environmental Pollution*, 2017, no. 230, p. 61–71.
- Zhang R., Han M., Yu K. et al. Distribution, fate and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmosphere and surface water of multiple coral reef regions from the South China Sea: A case study in spring-summer, *Journal of Hazardous Materials*, 2021, no. 412, p. 125214.
- Zhao N., Ju F., Pan H. et al. Molecular dynamics simulation of the interaction of water and humic acid in the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, no. 27, p. 25754–25765.
- Zhao S., Li Y., Cao Z. et al. Sorption-desorption mechanisms and environmental friendliness of different surfactants in enhancing remediation of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Soils and Sediments*, 2020, vol. 20, no. 7, p. 2817–2828.
- Zheng N., Zhang C., Wang Z. et al. Performance and potential mechanism of transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on various iron oxides, *Journal of Hazardous Materials*, 2021, no. 403, p. 123993.
- Zhou S., Shiraiwa M., McWhinney R.D. et al. Kinetic limitations in gas-particle reactions arising from slow diffusion in secondary organic aerosol, *Faraday Discuss*, 2013, no. 165, p. 391–406.

Поступила в редакцию 28.09.2021

После доработки 15.10.2021

Принята к публикации 22.11.2021

MIGRATION LINKS AND TRANSFORMATION OF POLYARENES IN SOIL – NATURAL WATER – ATMOSPHERIC AIR SYSTEM (A REVIEW)

A.N. Naumov¹, A.N. Gennadiev², R.G. Kovach³

¹⁻³ Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography

¹ Student; e-mail: 1999naumovandrey@gmail.com

² Professor, D.Sc. in Geography; e-mail: alexagenna@mail.ru

³ Scientific Researcher; e-mail: rkovach@yandex.ru

A review and analysis of the published data on migration links and the nature of the transformation of polyarenes in the soil-natural water-atmosphere system that have appeared over the past two decades show that the direction and intensity of these phenomena depend on a combination of many factors, namely climatic conditions, physical and chemical properties of the environment, the characteristics and activity of micro-biota, the nature of vegetation cover, as well as on the sources, characteristics and composition of polyarenes themselves. Volatilization of PAHs, their deposition, leaching, sorption, and photo- and biodegradation are the primary processes in which PAHs are involved in soils, natural waters, and the atmosphere. The intensity of these processes is different in each of these environments and during the interaction between them. At the same time, the levels of knowledge about the migration and transformation of polyarenes in three environments are also different. The analysis shows that the accumulation of new knowledge on the topic is very intensive and new approaches to research and modern methods of obtaining data are being formed. However, there are still "blank spots" in the study of some issues, some scientific assessments are unambiguous, and the conclusions are sometimes contradictory.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), pollutants, PAH migration, soil cover, water bodies, atmosphere

Acknowledgements. The work was carried out under the Program of development of the Interdisciplinary scientific and educational school of the Lomonosov Moscow State University "Future of the Planet and Global Environmental Changes".

REFERENCES

- Amellal N., Portal J.M., Berthelin J. et al. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil, *Applied Geochemistry*, 2001, vol. 16(14), p. 1611–1619.
- Bandowe B.A.M., Lueso M.G., Wilcke W. et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and azaarenes in urban soils: a comparison of a tropical city (Bangkok) with two temperate cities (Bratislava and Gothenburg), *Chemosphere*, 2014, no. 107, p. 407–414.
- Bandowe M., Bigalke M., Kobza J. et al. Sources and fate of polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs and azaarenes) in forest soil profiles opposite of an aluminium plant, *Sci. Total Environ.*, 2018, no. 630, p. 83–95.
- Biache C., Ghislain T., Faure P. Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: an experimental approach to simulate a long term evolution, *Journal Hazard. Mater.*, 2011, no. 188, p. 221–230.
- Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P. et al. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications, *Journal Hazard. Mater.*, 2014, no. 267, p. 31–39.
- Cabrero A., Galban-Malagon C., Vento del S. et al. Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Antarctic and Southern Ocean atmosphere, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 2014, no. 28, p. 1424–1436.
- Cebon A., Faure P., Lorgeoux C. et al. Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: consequences on biodegradation, *Environ. Pollut.*, 2013, no. 177, p. 98–105.
- Chernyanskii S.S., Alekseeva T.A., Gennadiev A.N. Organ profile of sod-gley soil with a high level of pollution with polycyclic aromatic hydrocarbons, *Eurasian Soil Science*, 2001, vol. 34, no. 11, p. 1312–1322.
- Chung N., Alexander M. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil, *Chemosphere*, 2002, no. 48, p. 109–115.
- Claire F., Sophie A., Johnny G. et al. Innovative combination of tracing methods to differentiate between legacy and contemporary PAH sources in the atmosphere-soil-river continuum in an urban catchment (Orge River, France), *Science of the Total Environment*, 2019, no. 669, p. 448–458.
- Clerge A., Le Goff J., Lopez C. et al. Oxy-PAHs: occurrence in the environment and potential genotoxic/mutagenic risk assessment for human health, *Critical Reviews in Toxicology*, 2019, vol. 49(4), p. 302–328.
- Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in background podzolic and gleyic peat-podzolic soils, *Eurasian Soil Science*, 2007, vol. 40, no. 3, p. 256–264, DOI: 10.1134/S1064229307030039.
- Gasperi J., Garnaud S., Rocher V. et al. Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France), *Sci. Total Environ.*, 2009, no. 407, p. 2900–2908.
- Geokhimiya polititsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov v gornykh porodakh i pochvakh* [Geochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in rocks and soils], Gennadiev A.N. and Yu. I. Pikovskij (eds.), Moscow, Moscow St. un-ty Publ., 1996, 188 p. (In Russian)

- Ghosh U., Zimmerman J.R., Luthy R.G. et al. PCB and PAH speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, no. 37, p. 2209–2217.
- Gong M., Wang Y., Fan Y. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon formation during the gasification of sewage sludge in sub- and supercritical water: Effect of reaction parameters and reaction pathways, *Waste Management*, 2018, no. 72, p. 287–295.
- Guangshui N., Yunze G., Ruijing L. et al. Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmosphere and soil from 2013 to 2019 in the Fildes Peninsula, Antarctica, *Marine Pollution Bulletin*, 2020, no. 156, p. 111173.
- Han Y.M., Bandowe B.A.M., Wei C. et al. Stronger association of polycyclic aromatic hydrocarbons with soot than with char in soils and sediments, *Chemosphere*, 2015, no. 119, p. 1335–1345.
- Haritash A.K., Kaushik C.P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, no. 169, p. 1–15.
- Harner T., Bidleman T.F., Jantunen L.M.M. et al. Soil-air exchange model of persistent pesticides in the United States Cotton Belt, *Environ Toxicol. Chem.*, 2001, no. 20, p. 1612–1621.
- Hwang H.M., Foster G.D. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA, *Environ. Pollut.*, 2006, no. 140, p. 416–426.
- Josefsson S., Arp H.P.H., Kleja D.B. et al. Determination of polyoxymethylene (POM) – water partition coefficients for oxyPAHs and PAHs, *Chemosphere*, 2015, no. 119, p. 1268–1274.
- Keyte I.J., Harrison R.M., Lammel G. et al. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review, *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42(24), p. 9333–9391.
- Khaustov A.P., Redina M.M., Kalabin G.A. [Polycyclic aromatic hydrocarbons as indicators of ecological processes in aquatic systems], *Regional'naya nauchno-prakticheskaya konferentsiya "Ekologicheskaya bezopasnost' territorii i akvatorii: regional'nye i global'nye problem" (Kerch', 24–28 October 2016): materialy* [Proc. of the Regional Scientific and Practical Conference "Environmental Safety of Territories and Water Areas: Regional and Global Problems"], 2016, p. 221–226. (In Russian)
- Lang C., Tao S., Zhang G. et al. Outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from Guangdong, Southern China, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, no. 41, p. 8370–8375.
- Layshock J.A., Wilson G., Anderson K.A. et al. Ketone and quinone-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel tissue, sediment, urban dust, and diesel particulate matrices, *Environ Toxicol. Chem.*, 2010, no. 29, p. 2450–2460.
- Lehto K.M., Puhakka J.A., Lemmetyinen H. Biodegradation of selected UV-irradiated and non-irradiated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Biodegradation*, 2003, no. 14, p. 249–263.
- Lehto K.M., Puhakka J.A., Lemmetyinen H.A. 700 year record of combustion-derived pollution in northern Spain: Tools to identify the Holocene/Anthropocene transition in coastal environments, *Sci. Total Environ.*, 2014, no. 470–471, p. 240–247.
- Li G., Xia X., Yang Z., Wang R. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China, *Environmental Pollution*, 2006, vol. 144(3), p. 985–993.
- Lima A.L.C., Farrington J.W., Reddy C.M. et al. Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment – A review, *Environmental Forensics*, 2005, no. 6, p. 109–131.
- Liu G., Zhang G., Li J. Spatial distribution and seasonal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using semi-permeable membrane devices (SPMD) and pine needles in the Pearl River Delta, South China, *Atmospheric Environment*, 2006, vol. 40(17), p. 3134–3143.
- Liu S., Liu X., Liu M. et al. Levels, sources and risk assessment of PAHs in multi-phases from urbanized river network system in Shanghai, *Environ. Pollut.*, 2016, no. 219, p. 555–567.
- Lorgeoux C., Moilleron R., Gasperi J. et al. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris, *Sci. Total Environ.*, 2015, no. 541, p. 1355–1363.
- Lundstedt S., White P.A., Lemieux C.L. et al. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites, *Hum. Environ.*, 2007, no. 36, p. 475–485.
- Luo X., Mai B., Yang Q. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China, *Marine Pollution Bulletin*, 2004, vol. 48, no. 11–12, p. 1102–1115.
- Machala M., Ciganek M., Blaha L. et al. Aryl hydrocarbon receptor-mediated and estrogenic activities of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and azaarenes originally identified in extracts of river sediments, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, no. 20, p. 2736–2743.
- Mallakin A., Dixon G.D., Greenberg B.M. Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere*, 2000, vol. 40(12), p. 1435–1441.
- Mattsson A., Lundstedt S., Stenius U. Exposure of HepG2 cells to low levels of PAH-containing extracts from contaminated soils results: critical reviews in toxicology in unpredictable genotoxic stress responses, *Environ. Mol. Mutagen.*, 2009, no. 50, p. 337–348.
- Miller J.S., Olejnik D. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Wat. Res.*, 2001, vol. 35(1), p. 233–243.
- Minkina T., Sushkova S., Yadav B.K. et al. Accumulation and transformation of benzo[a]pyrene in Haplic Chernozem under artificial contamination, *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, vol. 42(8), p. 2485–2494.
- Mojiri A., Zhou J.L., Ohashi A. et al. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments, *Science of The Total Environment*, 2019, no. 696, p. 133971.
- Montuori P., Aurino S., Garzonio F. et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy, *Sci. Total Environ.*, 2016, no. 566–567, p. 1254–1267.
- Mu Q., Shiraiwa M., Octaviani M. et al. Temperature effect on phase state and reactivity controls atmospheric multiphase chemistry and transport of PAHs, *Science advances*, 2018, vol. 4(3), DOI: 10.1126/sciadv.aap7314.
- Niu J., Chen J., Martens D. et al. The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles, *Sci. Total Environ.*, 2004, no. 322, p. 231–241.

- Pacyna J.M., Breivik K., Munch J. et al. European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970–1995, *Atmos. Environ.*, 2003, no. 37, p. 119–131.
- Quantin C., Joner, E.J., Portal J.M. et al. PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions, *Environ. Pollut.*, 2005, no. 134, p. 315–322.
- Ravindra K., Sokhi, R., Grieken van R. et al. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42(13), p. 2895–2921.
- Richter H., Howard J.B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2000, no. 26, p. 565–608.
- Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E. et al. Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants, *Atmospheric Environment*, 2012, no. 61, p. 15–22.
- Sarria-Villa R., Ocampo-Duque W., Paez M. et al. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment, *Science of the Total Environment*, 2016, no. 540, p. 455–465.
- Schmidt M., Noack A. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 2000, vol. 14(3), p. 777–793.
- Shiraiwa M., Li Y., Tsimpidi A.P. Global distribution of particle phase state in atmospheric secondary organic aerosols, *Nat. Commun.*, 2017, vol. 8(1), p. 15002.
- Simcik M., Offenberg J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Great Lakes, *Hdb. Env. Chem.*, 2006, no. 5, p. 307–353.
- Smirnova M.A., Gennadiev A.N., Chendev Yu. G. Vliyanie lesopolos na nakoplenie poliarenov v pochvah (Belgorodskaya oblast) [Influence of shelterbelts on the accumulation of polyarenes in soils (Belgorod region)], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2020, no. 3, p. 14–21. (In Russian)
- Su P., Zhanga W., Hao Y. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations along shipping lanes and implications of seafarer exposure: Based on PAHs in ship surface films and a film-air-water fugacity model, *Science of the Total Environment*, 2020, no. 731, p. 138943.
- Sushkova S., Minkina T., Deryabkina I. et al. Environmental pollution of soil with PAHs in energy producing plants zone, *Science of the Total Environment*, 2019, no. 655, p. 232–241.
- Vasilakos C., Levi N., Maggos T. et al. Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece, *Journal Hazard. Mater.*, 2007, no. 140, p. 45–51.
- Vasil'konov E.S., Zavgorodnyaya Yu.A., Demin V.V., Trofimov S.Ya. Vzaimodejstvie naftalina i naftola s organicheskoy matritsej pochv [Interaction of naphthalene and naphthol with the organic matrix of soil], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 17, Pochvovedenie*, 2008, vol. 63, no. 1, p. 17–22, DOI:10.1007/s11973-008-1004-z.
- Wang Q., Wang X., Feng W. et al. Diffusion of polycyclic aromatic hydrocarbons between water and sediment and their ecological risks in Wuhu city, Yangtze River Delta urban agglomerations, *China: Applied Geochemistry*, 2020, vol. 119(4), p. 104627.
- Wang W., Simonich S., Giri B. et al. Atmospheric concentrations and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing-Tianjin region, North China, *Science of The Total Environment*, 2011, vol. 409, no. 15, p. 2942–2950.
- Wang Z., Na G., Ma X. et al. Occurrence and gas/particle partitioning of PAHs in the atmosphere from the North Pacific to the Arctic Ocean, *Atmospheric Environment*, 2013, no. 77, p. 640–646.
- Wilcke W. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil, *Geoderma*, 2007, no. 141, p. 157–166.
- Wilcke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil: A review, *Journal Plant Nutr. Soil Sci.*, 2000, no. 163, p. 229–248.
- Wilcke W., Bandowe B.A.M., Lueso M.G. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes) in soils along a climosequence in Argentina, *Sci. Total Environ.*, 2014, no. 473–474, p. 317–325.
- Xia X., Li G., Yang Z. et al. Effects of fulvic acid concentration and origin on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution: importance of active oxygen, *Environ. Pollut.*, 2009, no. 157, p. 1352–1359.
- Xu J., Yan J., Wang X. et al. Photochemical reaction of chrysene in acetonitrile/water, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2004, vol. 24, no. 4–5, p. 249–256.
- Yang Y., Ligouis B., Pies C. et al. Identification of carbonaceous geosorbents for PAHs by organic petrography in river floodplain soils, *Chemosphere*, 2008, no. 71, p. 2158–2167.
- Zhang J., Liu G., Wang R. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-SPM-sediment system from the middle reaches of Huai River, China: Distribution, partitioning, origin tracing and ecological risk assessment, *Environmental Pollution*, 2017, no. 230, p. 61–71.
- Zhang R., Han M., Yu K. et al. Distribution, fate and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmosphere and surface water of multiple coral reef regions from the South China Sea: A case study in spring-summer, *Journal of Hazardous Materials*, 2021, no. 412, p. 125214.
- Zhang Y., Tao S., Shen H. et al. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2009, vol. 106(50), p. 21063–21067.
- Zhao N., Ju F., Pan H. et al. Molecular dynamics simulation of the interaction of water and humic acid in the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, no. 27, p. 25754–25765.
- Zhao S., Li Y., Cao Z. et al. Sorption-desorption mechanisms and environmental friendliness of different surfactants in enhancing remediation of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Soils and Sediments*, 2020, vol. 20, no. 7, p. 2817–2828.
- Zheng N., Zhang C., Wang Z. et al. Performance and potential mechanism of transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on various iron oxides, *Journal of Hazardous Materials*, 2021, no. 403, p. 123993.
- Zhou S., Shiraiwa M., McWhinney R.D. et al. Kinetic limitations in gas-particle reactions arising from slow diffusion in secondary organic aerosol, *Faraday Discuss*, 2013, no. 165, p. 391–406.

Received 28.09.2021

Revised 15.10.2021

Accepted 22.11.2021