

Изучение содержания и скорости деградации полициклических ароматических углеводородов биоуглей, применяемых для ремедиации почв

Р.В. Окунев, Е.В. Смирнова, К.Г. Гиниятуллин*
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Растущая во всем мире практика внесения биоугля в качестве почвенных мелиорантов, а также сорбентов для восстановления почв загрязненных органическими и неорганическими поллютантами, включая нефтепродукты и тяжелые металлы, может приводить к загрязнению окружающей среды побочными продуктами пиролиза. Наиболее опасным является потенциальное загрязнение почвы полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), которые неизбежно образуются при производстве пироженного продукта. В работе использовали биоуголь, полученные из различного растительного сырья при разных режимах пиролиза. Суммарное содержание ПАУ в исследуемых образцах варьировало в диапазоне от 8,49 до 221,21 мкг/кг, что не превышает предельных концентраций, установленных Международной инициативой по биоуглю. Кроме того, в составе биоуглей обнаружены многоядерные углеводороды с высокими канцерогенными и иммунотоксичными свойствами. Исследовано влияние конечной температуры пиролиза на общее содержание и состав ПАУ в побочных продуктах пиролиза. Для изучения скорости деградации ПАУ, проводился лабораторный инкубационный эксперимент с загрязнением почвы экстрактами ПАУ, извлеченными из биоугля липы, и определением остаточного количества поллютантов в течение 11 месяцев. Полная деградация некоторых 3–5-членных ПАУ была обнаружена после 1–2 месяцев. Наиболее стойкими оказались бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен и пирен, концентрация которых через 11 месяцев снизилась до 31–71%. Наиболее медленная деградация была обнаружена в вариантах опыта с более сильным уровнем загрязнения ПАУ. Сделан вывод, что в почвах может происходить селективное накопление наиболее устойчивых к биодеградации многоядерных ПАУ.

Ключевые слова: биоуголь, полиядерные ароматические углеводороды, деградация, сорбенты для ремедиации почв, бенз(а)пирен

Для цитирования: Окунев Р.В., Смирнова Е.В., Гиниятуллин К.Г. (2023). Изучение содержания и скорости деградации полициклических ароматических углеводородов биоуглей, применяемых для ремедиации почв. *Георесурсы*, 25(3), с. 227–235. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.3.26>

Введение

Наряду с традиционным использованием биоуглей в качестве удобрений и мелиорантов для повышения плодородия почв и секвестрации атмосферного углерода (Сунгатуллина и др., 2019; Wang et al., 2019; Beusch, 2021) в последнее время рассматриваются возможности их применения в качестве сорбентов для ремедиации почв при загрязнении различными видами поллютантов (Yaashikaa et al., 2019; Bilias et al., 2021). Наиболее перспективным считается использование биоуглей в качестве сорбентов при восстановлении почв загрязненных тяжелыми металлами (Beesley et al., 2011; Bilias et al., 2021), а также нефтью и нефтепродуктами (Qin et al., 2013; Wang et al., 2017). Несмотря на то что биоуголь рассматриваются в большинстве случаев как более дешевый аналог применяемого для ремедиации почв активированного угля (Zhang et al., 2020), по отношению к отдельным поллютантам их действие оказывается даже более эффективным (Cao et al., 2009).

Биоуголь образуется при термическом разложении органического материала в условиях отсутствия или дефицита кислорода. В отличие от активированного угля они, как правило, не полностью карбонизированы и, как следствие, состоят из различных пропорций от карбонизированного до аморфного органического вещества (Chun et al., 2004).

Побочные продукты пиролиза (включая токсичные и канцерогенные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)) неизбежно образуются в процессе производства биоуглей (Смирнова и др., 2018). В целом ПАУ представляют собой группу стойких высокомолекулярных органических загрязнителей с двумя и более ароматическими кольцами (Wang et al., 2017). Из-за стойкости этих соединений в окружающей среде и увеличения масштабов применения биоуглей (Wang et al., 2017; Krzyszcza et al., 2021), возникает угроза загрязнения почв, поверхностных и грунтовых вод. Поэтому важно знать количество загрязнителей, присутствующих в биоугле, а также установить их устойчивость к деградации активной почвенной микрофлорой. Международная инициатива по биоуглю (International Biochar Initiative) установила, что суммарное содержание 16 ПАУ в безопасном биоугле не должно превышать 6000–20000 мкг/кг (IBI, 2013), однако современные исследования указывают на более широкое варьирование их концентраций – от 10^2 до 10^7 мкг/кг

* Ответственный автор: Родион Владимирович Окунев
e-mail: tutinkaz@yandex.ru

© 2023 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

и более (Wang et al., 2017), так как контроль их содержания является технологически трудным. Таким образом, при всей перспективности использования биоуглей в качестве сорбентов для восстановления загрязненных почв их применение может иметь определенные экологические риски, в первую очередь связанные с внесением побочных продуктов пиролиза (Thies, Rillig, 2009).

Преимущественно пирогенный материал для внесения в почвы получают из растительных отходов сельскохозяйственного и деревообрабатывающего производств. Процесс пиролиза (скорость и время нагрева) и тип растительного материала являются наиболее важными факторами, влияющими на содержание ПАУ в конечном продукте. Считается, что основными предшественниками ПАУ при пиролизе являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин (Buss et al., 2016), содержания которых в растениях разных видов сильно варьируют, что приводит к сильным различиям в концентрациях ПАУ биоуглей различного происхождения (Wang et al., 2017). Основная роль в разложении ПАУ в почвах принадлежит микроорганизмам (Johnsen, Karlson, 2005; Pawar, 2015). Тем не менее из-за высокой гидрофобности биоугли активно взаимодействуют с твердой фазой почвы и плохо растворяются в почвенном растворе, становясь менее доступными для микроорганизмов, что существенно снижает интенсивность их биodeградации (Johnsen et al., 2005). К тому же скорость биodeградации снижается с увеличением концентрации биоуглей в среде (Johnsen, Karlson, 2005; Kamil, Talib, 2016), что может дополнительно способствовать накоплению ПАУ биоуглей при внесении в почвы.

Антропогенное их поступление преимущественно осуществляется за счет попадания в окружающую среду загрязнителей, возникших в результате термического изменения органического вещества – неполного сгорания ископаемого топлива, нефтепродуктов, биологических материалов (Stogiannidis, Laane, 2014; Rengarajan et al., 2015). Природными источниками ПАУ являются продукты вулканизма, пожаров, жизнедеятельность растительных и животных организмов (Цибарт, Геннадиев, 2013; Patel et al., 2020). Добавление в почву биоуглей, в составе которых имеются ПАУ, для повышения плодородия почв или в качестве сорбентов для восстановления загрязненных почв в совокупности с ПАУ естественного и антропогенного происхождения, которые уже присутствовали в почве, может быть критичным и представлять существенную экологическую угрозу.

Содержанию ПАУ в почвах сельскохозяйственного назначения традиционно уделяется много внимания (Maliszewska-Kordybach, 1996; Rong et al., 2007; Zheng et al., 2019; Zhidkin et al., 2017). Агентством по охране окружающей среды США (U.S. EPA) и Европейским союзом (European Union, Commission Recommendation, 2005) 16 ПАУ были определены как поллютанты, представляющие значительный экологический риск для здоровья населения (U.S. EPA, 1993; Цибарт, Геннадиев, 2013). Естественное содержание индивидуальных ПАУ в почве обычно составляет 1–10 мкг/кг, но в поверхностных горизонтах некоторых лесных и городских почв их содержание может превышать 100 мкг/кг (Wilcke, 2000; Bandowe et al., 2021). В Российской Федерации в почвах нормируется только содержание без(а)пирена, ПДК которого составляет

20 мкг/кг почвы (СанПиН 1.2.3685-21), а его наличие служит показателем загрязнения почв ПАУ (Яковлева и др., 2014).

В большинстве современных работ обсуждаются положительные эффекты от использования биоуглей, но изучению возможных негативных последствий от их применения уделяется мало внимания (Wang et al., 2017; Рязанов и др., 2020; Xiang et al., 2021; Brtnicky et al., 2021). Поскольку при восстановлении загрязненных почв применяемые нормы внесения биоугля могут быть значительно выше, чем при его использовании для увеличения плодородия, риски загрязнения при их внесении могут быть весьма существенными. В случае применения биоуглей для ремедиации почв, загрязненных нефтепродуктами, необходимо учитывать также вероятность ингибирующего действия ПАУ на почвенную или специально внесенную микробиоту, которая участвует в разложении загрязнителя.

Целью настоящей работы является изучение содержания ПАУ в биоуглях с целью их применения для ремедиации почв и определение скорости деградации отдельных ПАУ в лабораторных инкубационных экспериментах.

Материалы и методы

Для проведения опытов использовали образцы биоуглей (9 шт.), приготовленные из различных древесных и травянистых материалов при разных режимах медленного пиролиза. Навески растительного материала (50 г) подвергали пиролизу в лабораторной реторте диаметром 32 мм в муфельной печи с парогазовой смесью, отводимой через конденсатор, при различных температурных условиях. Биоугли из пожнивных остатков проса и кукурузы, остатков древесины ивы и липы получали при температурах 400 °С (низкотемпературные) и 600 °С (высокотемпературные) в результате медленного пиролиза (10 °С/мин) в течение 170 мин. После нагревания до необходимой температуры реторту выдерживали в изотермическом режиме до прекращения газообразования с последующим охлаждением. Температуру контролировали с помощью термопар из хромоалюминиевого сплава внутри и снаружи реторты. Охлажденные и стабилизированные биоугли повторно измельчали и подвергали разделению на ситах. Для определения свойств биоуглей и проведения лабораторного эксперимента использовали размолотые образцы, пропущенные через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм (табл. 1). Элементный анализ и зольность определяли на анализаторе Perkin Elmer 2400 CHNS/O серии II (Коннектикут, США).

Из биоуглей ПАУ выделяли смесью ацетон – циклогексан (1:1) на аппарате Сокслета (ООО «Вилитек», Россия) (Fabbri et al., 2013), определение проводили на ВЭЖХ Flexar (Perkin Elmer, США) после выпаривания экстракта под вакуумом, дальнейшего растворения в ацетонитриле и фильтрации через мембранный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм. Хроматографирование осуществляли при помощи колонки Hamilton HxSil C18 (Hamilton, США), упакованной частицами размером 5 мкм. Элюирование проводили при комнатной температуре в линейном градиенте при использовании системы, состоящей из воды (элюент А) и ацетонитрила (элюент В). Скорость потока подвижной фазы составляла 1,5 мл/мин.

Биомасса	Температура пиролиза, °C	Содержание, %		
		C	N	Зола
Просо	400	63,1 ± 3,1	0,47 ± 0,06	8,3 ± 0,2
	600	71,2 ± 3,8	0,65 ± 0,07	13,9 ± 0,4
Кукуруза	400	57,2 ± 3,2	0,90 ± 0,07	13,5 ± 0,5
	600	66,3 ± 4,5	0,86 ± 0,05	19,9 ± 0,3
Ива	400	77,3 ± 4,7	0,22 ± 0,06	2,7 ± 0,4
	600	79,6 ± 4,2	0,27 ± 0,05	6,8 ± 0,2
Липа	250	65,8 ± 3,8	0,26 ± 0,07	6,9 ± 0,2
	400	71,3 ± 3,7	0,23 ± 0,06	7,5 ± 0,4
	600	75,7 ± 3,2	0,29 ± 0,06	10,2 ± 0,3

Табл. 1. Содержание C, N и золы в биоуглях (среднее ± стандартное отклонение; $n = 3$; $p < 0,05$)

Идентификацию нафталина, ацетонафтилена, аце-нафтена, проводили при помощи УФ-детектора Flexar (Perkin Elmer, США) при длине волны 254 нм, остальные ПАУ – на флуоресцентном детекторе Flexar (λ_{ex} 260 нм; λ_{em} 420 нм) (Perkin Elmer, США).

Подготовку почв, искусственно загрязненных ПАУ, проводили по методу, описанному в работе (Sawada et al., 2004), который обеспечивает равномерное распределение поллютанта в большом объеме почвы. Раствор ПАУ после экстракции из биоугля липы (250 °C) выпаривали, сухой остаток растворяли в 5 мл ацетона, добавляли к 20 г почвенной пробы, затем выпаривали ацетон. Высушенные загрязненные пробы почв растирали и пропускали через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Расчетную навеску загрязненной почвы перемешивали с основным образцом (240 г), чтобы концентрация вносимого бенз(а)пирена составляла 20 и 40 мкг/кг, что соответствует загрязнению в 1 и 2 ПДК по бенз(а)пирену. Почву увлажняли дистиллированной водой до 60% от ППВ и инкубировали при 20 °C в течение 11 месяцев с периодическим вентилированием для обеспечения свободного доступа кислорода. Исходную влажность модельных смесей поддерживали гравиметрическим методом. Определение остаточного количества ПАУ проводили через 1, 2, 6 и 11 месяцев инкубации.

Для составления почвенных смесей использовали материал, отобранный из горизонта A1 серой лесной почвы под пологом широколиственного леса (дубрава кленово-липовая свежая). Характеристики почвы представлены в табл. 2. Опыты по деградации ПАУ в почвах проводили в трехкратной повторности. Для установления различий в содержаниях ПАУ проводили однофакторный дисперсионный анализ (при $p < 0,05$).

Тип почвы	C _{орг} , %	pH	Содержание глинистых частиц размером < 0,01 мм, %	ЕКО, ммоль/кг
Серая лесная	2,1 ± 0,1	5,7 ± 0,1	19,5 ± 0,1	255 ± 5

Табл. 2. Основные характеристики почвы (среднее значение ± стандартное отклонение; $n = 3$; $p < 0,05$); ЕКО – емкость катионного обмена

Результаты и их обсуждение

В образцах биоуглей установлены от 6 до 12 ПАУ (табл. 3). Чаще встречались антрацен, хризен, бенз(а)пирен.

По данным исследований (Hale et al., 2012; Fabbri et al., 2013; Dutta et al., 2017), наиболее распространенным ПАУ в биоуглях является нафталин. Он обнаружен во всех изученных образцах, за исключением биоугля из липы. В работе (Fabbri et al., 2013) отмечается, что бенз(а)пирен в биоуглях также встречается довольно часто в небольших количествах. Суммарное содержание ПАУ в исследуемых образцах варьировало в диапазоне 8,49–221,21 мкг/кг, что меньше предельных концентраций, установленных Международной инициативой по биоуглю. Такие же относительно низкие суммарные значения ПАУ были обнаружены в биоуглях из стеблей кукурузы, древесины дуба и сосны (Domene et al., 2015), из проса и ряда древесных пород (Hale et al., 2012). Предполагается, что во время медленного пиролиза образующиеся ПАУ выделяются в газовую фазу и не конденсируются на поверхности биоуглей при быстром пиролизе, а также при доступе кислорода любые образующиеся ПАУ могут активно конденсироваться на материале (Hale et al., 2012; Rey-Salgueiro et al., 2004). При низкотемпературном пиролизе (400 °C) максимальная концентрация суммы ПАУ была обнаружена в биоугле из проса, минимальная – в биоугле из липы. В высокотемпературных биоуглях (за исключением образца из липы) суммарное содержание ПАУ было ниже. Возможно, при высокой температуре пиролиза (≥ 500 °C) происходит улетучивание аморфных фаз, что сводит к минимуму концентрацию экстрагируемых ПАУ на поверхности биоуглей (Keiluweit et al., 2010). Единого мнения относительно влияния температуры пиролиза на концентрацию ПАУ в биоуглях не существует. Так, согласно некоторым исследованиям, с повышением температуры пиролиза увеличиваются содержания ПАУ (Nakajima et al., 2007; Keiluweit et al., 2012), в других работах наибольшая концентрация загрязнителей наблюдается при средних (Keiluweit et al., 2012; Devi, Saroha, 2015) или низких (Hale et al., 2012; Greco et al., 2021) температурах.

Результаты определения ПАУ в биоуглях показали, что образцы из древесины, полученные при температурах 400 °C и 600 °C, являются более безопасными для внесения в почвы, так как содержат меньшее количество ПАУ. Высокая температура пиролиза также способствует снижению риска загрязнения. Однако биоугли часто содержат гораздо большее количество ПАУ (Wang et al., 2019), поэтому вопрос их устойчивости в почве остается открытым.

Фоновое содержание бенз(а)пирена в исследуемой серой лесной почве не превышает порогового значения

Наименование ПАУ	Концентрации ПАУ, мкг/кг									ПО
	Просо		Кукуруза		Ива		Липа			
	400 °С	600 °С	400 °С	600 °С	400 °С	600 °С	250 °С	400 °С	600 °С	
Нафталин	6,79	2,84	3,89	2,30	2,62	1,82	8,71	н.о.	н.о.	25,5
Аценафтилен	9,52	4,25	25,92	3,77	10,81	н.о.	10,42	н.о.	н.о.	28,3
Аценафтен	43,51	н.о.	36,67	1,29	н.о.	н.о.	10,44	н.о.	н.о.	22,6
Флуорен	40,19	н.о.	н.о.	0,38	н.о.	н.о.	7,42	н.о.	н.о.	15,8
Фенантрен	34,55	н.о.	н.о.	3,95	5,74	4,44	69,38	5,30	40,35	8,6
Антрацен	6,82	0,33	0,72	0,32	0,66	0,37	4,78	0,10	0,41	5,9
Флуорантен	н.о.	0,97	н.о.	1,50	2,04	1,90	77,11	4,80	1,11	16,1
Пирен	59,66	н.о.	10,51	4,59	15,91	н.о.	70,22	4,49	17,31	16,3
Хризен	2,26	0,09	2,43	0,05	4,24	0,07	25,06	1,91	2,73	10,1
Бенз(б)флуорантен	0,78	н.о.	н.о.	н.о.	1,68	н.о.	21,49	2,52	3,11	12,9
Бенз(а)пирен	1,05	0,01	0,62	0,08	0,68	0,01	7,88	0,88	2,81	2,5
Бенз(к)флуорантен	6,08	н.о.	1,51	0,01	1,84	н.о.	12,24	1,33	1,56	2,5
Дибенз(а,в)антрацен	н.о.	н.о.	н.о.	0,08	6,92	н.о.	н.о.	1,49	н.о.	7,6
Бен(г,в,и)перилен	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,81	н.о.	н.о.	0,55	1,76	7,9
Сумма	221,21	8,49	82,27	18,32	53,95	8,61	325,13	23,37	71,16	

Табл. 3. Содержание ПАУ (мкг/кг) в биоуглях, полученных из различных растительных остатков при разных температурных условиях пиролиза, и пределы обнаружения (ПО) индивидуальных соединений (нг/кг); н.о. – не обнаружено

(по СанПиН 1.2.3685-21). По классификации Малисзевска-Кордыбач (Maliszewska-Kordybach, 1996) суммарное содержание ПАУ оценивается как низкое (< 600 мкг/кг). Добавление в почву ПАУ, выделенных из биоугля (липа 2500 °C) в количествах, соответствующих 20 и 40 мкг/кг бенз(а)пирена, значительно увеличило содержание и других изученных ПАУ (табл. 4). Суммарное содержание на уровне загрязнения 20 мкг/кг бенз(а)пирена составило 1368 мкг/кг, а на уровне 40 мкг/кг – 2193 мкг/кг, что позволило отнести почвы к сильнозагрязненным (Maliszewska-Kordybach, 1996). Такое содержание поллютанта обнаруживается в почвах некоторых индустриально-развитых городских территорий (Никифорова, Кошелева, 2011).

ПАУ	Контрольная почва	Уровень концентрации		ПО
		низкий (20 мкг/кг)	высокий (40 мкг/кг)	
Нафталин	н.о.	22	44	51,1
Аценафтилен	н.о.	26	53	56,6
Аценафтен	н.о.	27	53	45,2
Флуорен	н.о.	19	38	31,6
Фенантрен	н.о.	176	352	17,2
Антрацен	24	36	48	11,8
Флуорантен	210	406	602	32,1
Пирен	60	238	417	32,6
Хризен	120	184	247	20,1
Бенз(б)флуорантен	60	115	169	25,8
Бенз(а)пирен	8	28	48	13,0
Бенз(к)флуорантен	60	91	122	11,3
Дибенз(а,в)антрацен	н.о.	н.о.	н.о.	15,2
Бен(г,х,и) перилен	н.о.	н.о.	н.о.	15,9
Суммарно	542	1368	2193	51,1

Табл. 4. Исходные концентрации ПАУ в контрольной почве и после внесения ПАУ, выделенных из биоугля липы (250 °C) в мкг/кг, и пределы обнаружения (ПО) индивидуальных соединений (нг/кг); н.о. – не обнаружено

Содержания аценафтена, флуорена, фенантрена нафталина и аценафтилена были ниже предела определения уже после первого месяца инкубации как для уровня 20 мкг/кг бенз(а)пирена, так и для 40 мкг/кг. Низкие концентрации отдельных ПАУ, вероятно, связаны с высокой биодоступностью полиаренов, имеющих два или три цикла (Zhang et al., 2006; Sadighbayan et al., 2016). Природное сходство таких соединений с физиологически активными веществами, такими как гормоны и витамины, может оказывать положительное влияние на их транспорт через клеточные мембраны (Яковлева и др., 2014). Этим же объясняется и изначальное отсутствие низкомолекулярных ПАУ в фоновой почве. Таким образом, создание условий, благоприятно воздействующих на жизнедеятельность микроорганизмов, способствует интенсивной утилизации короткоцепочных ПАУ.

Содержание таких 4- и 5-членных ПАУ, как флуорантен, хризен и бенз(к)флуорантен, не определялось только после двух месяцев инкубации. Вероятно, они являются более устойчивыми в окружающей среде и меньше подвергаются биodeградации, частично из-за снижения доступности за счет адсорбции твердой фазой (Johnsen et al., 2005; Zhang et al., 2006; Łyszczarz et al., 2021). Содержание 3-членного антрацена к этому времени снизилось лишь на 38% при уровне загрязнения 20 мкг/кг и на 24% при 40 мкг/кг (рис. 1). Такая относительно медленная деградация может быть связана с меньшей его растворимостью в воде по сравнению с другими низкомолекулярными ПАУ (Johnsen et al., 2005), что могло привести к снижению его биодоступности. К концу инкубационного эксперимента содержание антрацена в почве снизилось до 86% при слабом загрязнении (20 мкг/кг) и до 78% при сильном загрязнении (40 мкг/кг).

Наиболее устойчивыми ПАУ оказались бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен и пирен. Содержание бенз(а)пирена к концу инкубации снизилось на 37% при слабом загрязнении и на 31% при сильном, что, вероятно, объясняется его низкой растворимостью в воде, высокой липофильностью

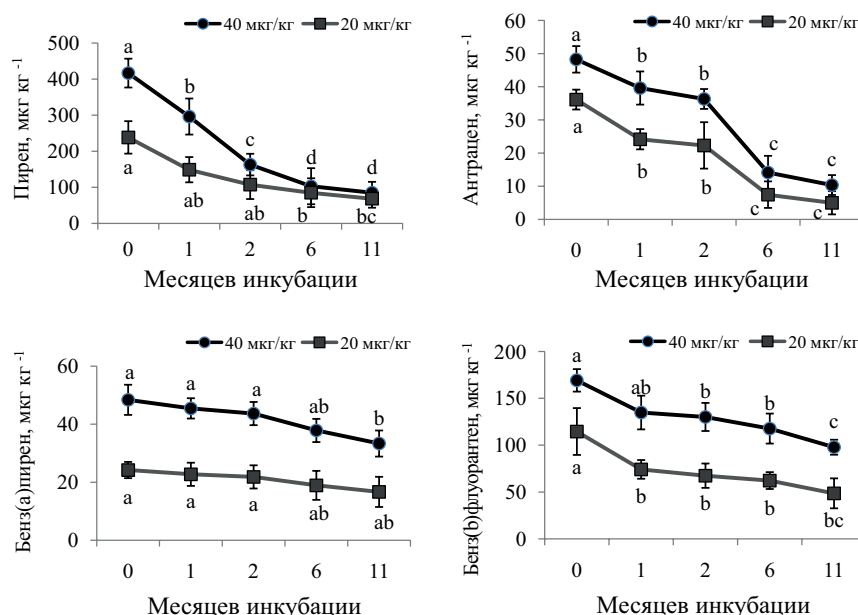


Рис. 1. Остаточные содержания ПАУ в модельных образцах после 1, 2, 6 и 11 месяцев инкубации (среднее $\pm$ стандартное отклонение; $n = 3$; $p < 0,05$) Значения с разными латинскими буквами (a, b, c) достоверно различаются при $p < 0,05$

и повышенной способностью сорбироваться органическим веществом в почвах с высоким его содержанием (Sushkova et al., 2019; Łyszczarz et al., 2021). Максимальное снижение концентрации бенз(б)флуорантена и пирена (на 57% и 71%, соответственно) наблюдалось при уровне загрязнения 20 мкг/кг.

Заключение

Проведенные исследования показали, что состав и содержание ПАУ в биоуглях зависят от используемого исходного сырья и режимов проведения пиролиза. Наиболее безопасными по содержанию и качественному составу ПАУ являются биоугли, полученные из древесного материала при высоких температурах пиролиза. Можно сделать вывод, что применение таких биоуглей в качестве сорбентов при ремедиации почв, загрязненных нефтепродуктами и тяжелыми металлами, является более предпочтительным. Но такие биоугли являются более дорогим продуктом, чем низкотемпературные, получаемые из отходов сельскохозяйственного производства. Поэтому наряду с содержанием различных ПАУ в биоуглях важной характеристикой для оценки экологических рисков является оценка скорости их потенциальной деградации в почвах.

В модельном лабораторном эксперименте было показано, что полное разложение большинства 2–3-ядерных ПАУ происходит в почвах в течение одного месяца. Однако остаточное содержание многоядерных ПАУ (бенз(а)пирена, бенз(б)флуорантена и пирена) даже после 11 месяцев инкубации может оставаться достаточно высоким и составлять 30–70% от исходного значения. Поэтому необходимо учитывать при внесении биоуглей невысокого качества в больших концентрациях, что при ремедиации загрязненных почв может происходить селективное накопление наиболее устойчивых к биодegradации многоядерных ПАУ, которые являются наиболее токсичными и обладают выраженным канцерогенным эффектом.

Финансирование/Благодарности

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

Авторы благодарят рецензентов за серьезный анализ статьи и замечания, которые позволили ее улучшить.

Литература

- Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е. (2011). Полициклические ароматические углеводороды в городских почвах (Москва, Восточный округ). *Почвоведение*, (9), с. 1114–1127.
- Рязанов С.С., Грачев А.Н., Кулагина В.И., Хайруллина А.М. (2020). Содержание тяжелых металлов в растениях при внесении различных видов биоуглей в серую лесную почву. *Российский журнал прикладной экологии*, (3), с. 29–34.
- СанПиН 1.2.3685-21. (2021). Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. М., 469 с.
- Смирнова Е.В., Гиниятуллин К.Г., Валеева А.А., Ваганова Е.С. (2018). Пироугли как перспективные почвенные мелиоранты: оценка содержания и спектральные свойства их липидных фракций. *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки*, 160(2), с. 259–275.
- Сунгатуллина Л.М., Кулагина В.И., Грачев А.Н., Рязанов С.С., Шагидуллин Р.Р., Рупова Э.Х. (2019). Коэффициент иммобилизации азота как критерий эколого-биологической оценки воздействия биоугля на почву. *Российский журнал прикладной экологии*, (2), с. 49–53.
- Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. (2013). Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор). *Почвоведение*, (7), с. 788–802. <https://doi.org/10.1134/S1064229313070090>
- Яковлева Е.В., Габова Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. (2014). Полициклические ароматические углеводороды в почвах и растениях нижнего яруса южной кустарниковой тундры в условиях техногенеза. *Почвоведение*, (6), с. 685–696. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14060124>
- Bandowe B.A.M., Shukurov N., Leimer S., Kersten M., Steinberger Y., Wilcke W. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of an industrial area in semi-arid Uzbekistan: Spatial distribution, relationship with trace metals and risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 43, pp. 4847–4861. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00974-3>
- Beesley L., Moreno-Jiménez E., Gomez-Eyles J.L., Harris E., Robinson B., Sizmur T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), pp. 3269–3282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>

- Beusch C. (2021). Biochar as a Soil Ameliorant: How Biochar Properties Benefit Soil Fertility – A Review. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 9(10), pp. 28–46. <https://doi.org/10.4236/gep.2021.910003>
- Buss W., Graham M.C., MacKinnon G., Mašek O. (2016). Strategies for producing biochars with minimum PAH contamination. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 119, pp. 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.04.001>
- Bilias F., Nikoli T., Kalderis D., Gasparatos D. (2021). Towards a Soil Remediation Strategy Using Biochar: Effects on Soil Chemical Properties and Bioavailability of Potentially Toxic Elements. *Toxics*, 9(8), 184. <https://doi.org/10.3390/toxics9080184>
- Brtnicky M., Datta R., Holatko J., Bielska L., Gusiati Z.M., Kucerik J., Hammerschmidt T., Danish S., Radziemska M., Mravcova L., Fahad Sh., Kintl A., Sudoma M., Ahmed N., Pecina V. (2021). A critical review of the possible adverse effects of biochar in the soil environment. *Science of the Total Environment*, 796, 148756. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148756>
- Cao X.D., Ma L.N., Gao B., Harris W. (2009). Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science and Technology*, 43(9), pp. 3285–3291. <https://doi.org/10.1021/es803092k>
- Devi P., Saroha A.K. (2015). Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared by pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge. *Bioresource Technology*, 192, pp. 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.084>
- Domene X., Enders A., Hanley K., Lehmann J. (2015). Ecotoxicological characterization of biochars: Role of feedstock and pyrolysis temperature. *Science of the Total Environment*, 512–513, pp. 552–561. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.035>
- Dutta T., Kwon E., Bhattacharya S.S., Jeon B.H., Deep A., Uchimiya M., Kim K.-H. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: A review. *GCB Bioenergy*, 9, pp. 990–1004. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12363>
- European Union, Commission Recommendation (2005). Commission recommendation on the further investigation into the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods: 2005/108/EC. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32005H0108>
- Fabbri D., Rombolà A.G., Torri C., Spokas K.A. (2013). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar amended soil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, pp. 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.003>
- Hale S.E., Lehmann J., Rutherford D., Zimmerman A.R., Bachmann R.T., Shitumbanuma V., O'Toole A., Sundqvist K.L., Arp H.P.H., Cornelissen G. (2012). Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars. *Environmental Science and Technology*, 46(5), pp. 2830–2838. <https://doi.org/10.1021/es203984k>
- Greco G., Videgain M., Stasi C.D., Pires E., Manyà J.J. (2021). Importance of pyrolysis temperature and pressure in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in wood waste-derived biochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159, 105337. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105337>
- IBI (2013). Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar that is used in Soil. International Biochar Initiative, 48 p. https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/05/IBI_Biochar_Standards_V1.1.pdf
- Famiyeh L., Chen K., Xu J., Sun Y., Guo Q., Wang Ch., Lv J., Tang Y.-T., Yu H., Snape C., He J. (2021). A review on analysis methods, source identification, and cancer risk evaluation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of the Total Environment*, 789, 147741.
- Johnsen A.R., Karlson U. (2005). PAH degradation capacity of soil microbial communities—does it depend on PAH exposure? *Microbial Ecology*, 50(4), pp. 488–495. <https://doi.org/10.1007/s00248-005-0022-5>
- Johnsen, A.R., Wick L.Y., Harms H. (2005). Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133(1), pp. 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.015>
- Keiluweit M., Kleber M., Sparrow M.A., Simoneit B.R.T., Prah F.G. (2012). Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: influence of pyrolysis temperature and feedstock. *Environmental Science & Technology*, 46(17), pp. 9333–9341. <https://doi.org/10.1021/es302125k>
- Keiluweit M., Nico P.S., Johnson M.G., Kleber M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), pp. 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- Krzyszczak A., Dybowski M.P., Czech B. (2021). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in biochars: The effect of feedstock and pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 160, 105339. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105339>
- Lyszczarz S., Lasota J., Szuszkiewicz M.M., Błońska E. (2021). Soil texture as a key driver of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in forest topsoils. *Scientific Reports*, 11, 14708. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94299-x>
- Maliszewska-Kordybach B. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*, 11(1–2), pp. 121–127. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00076-3](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00076-3)
- Nakajima D., Nagame S., Kuramochi H., Sugita K., Kageyama S., Shiozaki T., Takemura T., Shiraishi F., Goto S. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbon generation behavior in the process of carbonization of wood. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79, pp. 221–225. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9177-8>
- Patel A.B., Shaikh S., Jain K.R., Desai Ch., Madamwar D. (2020). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches. *Frontiers in Microbiology*, 11, 562813. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.562813>
- Pawar R.M. (2015). The Effect of Soil pH on Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 6, 291. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000291>
- Rong H., Hong-Fu W., Yan-Tun S., et al. (2007). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils of the Southern Subtropics, China. *Pedosphere*, 15, pp. 673–680. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(07\)60081-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(07)60081-2)
- Sadighbayan Kh., Assadi M.M., Farazmand A., Monadi A.R., Aliasgharzad N. (2016). Biodegradation of naphthalene, phenanthrene and anthracene (PAHs) with bacteria in the oily soil of Tabriz. *Bioscience Biotechnology Research Communications*, 9(3), pp. 399–405. <http://dx.doi.org/10.21786/bbrc/9.3/9>
- Sawada A., Kanai K., Fukushima M. (2004). Preparation of artificially spiked soil with polycyclic aromatic hydrocarbons for soil pollution analysis. *Analytical Sciences*, 20, pp. 239–241. <https://doi.org/10.2116/analsci.20.239>
- Sushkova S., Minkina T., Deryabkina (Turina) I., Antonenko E., Mandzhieva S., Zamulina I., Bauer T., Gromakova N., Vasilyeva G. (2019). Phytoaccumulation of Benzo[a]pyrene by the Barley in Artificially Contaminated Soil. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 39(5), pp. 395–403. <https://doi.org/10.1080/10406638.2017.1335217>
- Thies J., Rillig M. (2009). Characteristics of Biochar: Biochar Properties. *Lehmann J., Joseph S. (Eds.) Biochar for Environmental Management Science and Technology*, London: Earthscan, pp. 85–105.
- U.S. EPA (1993). Provisional Guidance for the Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH): EPA/600/R-93/089. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NCEA&dirEntryId=49732
- Wang C., Wang Y., Herath H.M.S.K. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review. *Organic Geochemistry*, 114, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.09.001>
- Wang J., Odinga E.S., Zhang W., Zhou X., Yang B., Waigi M.G., Gao Y. (2019). Polyaromatic hydrocarbons in biochars and human health risks of food crops grown in biochar-amended soils: A synthesis study. *Environment International*, 130, 104899. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.06.009>
- Wilcke W. (2000). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil – a Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163(3), pp. 229–248. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200006\)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6)
- Xiang L., Liu Sh., Ye Sh., Yang H., Song B., Qin F., Shen M., Tan Ch., Zeng G., Tan X. (2021). Potential hazards of biochar: The negative environmental impacts of biochar applications. *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126611. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126611>
- Yaashikaa P.R., Kumar P.S., Varjani S.J., Saravanan A. (2019). Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. *Bioresource Technology*, 292, 122030. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122030>
- Zhang C., Wu D., Ren H. (2020). Bioremediation of oil contaminated soil using agricultural wastes via microbial consortium. *Scientific Reports*, 10, 9188. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66169-5>
- Zhang X.-X., Cheng Sh.-P., Zhu Ch.-J., Sun Sh.-L. (2006). Microbial PAH-Degradation in Soil: Degradation Pathways and Contributing Factors. *Pedosphere*, 16(5), pp. 555–565. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(06\)60088-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(06)60088-X)
- Zheng H., Qu C., Zhang J., Talpur Sh.A., Ding Y., Xing X., Qi Sh. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils from Ningde, China: levels, sources, and human health risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 41, pp. 907–919. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0188-7>

Сведения об авторах

Родион Владимирович Окунев – канд. биол. наук, доцент кафедры почвоведения Института экологии и природопользования Казанского федерального университета Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д.18

Елена Васильевна Смирнова – канд. биол. наук, заведующий кафедрой почвоведения Института экологии и природопользования Казанского федерального университета Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д.18

Камиль Гашикович Гиниятуллин – канд. биол. наук, доцент кафедры почвоведения Института экологии и природопользования Казанского федерального университета Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д.18

Статья поступила в редакцию 26.01.2023;

Принята к публикации 25.07.2023;

Опубликована 30.09.2023

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Evaluation of the content and degradation rates of PAHs in biochars, in terms of assessing the environmental risks of their application for soil remediation

R.V. Okunev*, E.V. Smirnova and K.G. Giniyatullin

Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

*Corresponding author: Okunev Rodion Vladimirovich, e-mail: tutinkaz@yandex.ru

Abstract. The growing worldwide practice of biochar application as soil ameliorants, as well as adsorbents for remediation of soil contaminated with oil products and heavy metals, can lead to an increase the risk of environmental pollution by pyrolysis by-products. One of the most dangerous components of biochars is polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are inevitably formed during the production of pyrogenic material. In this work, biochars obtained from various plant materials (millet, corn, willow, linden) under different pyrolysis temperatures were tested for the content of polycyclic aromatic hydrocarbons. The total content of PAHs in the studied samples ranged from 8.49 to 221.21 µg/kg, which does not exceed the limit concentrations established by the International Biochar Initiative. At the same time, polynuclear hydrocarbons with high carcinogenic and immunotoxic properties are found in the composition of biochars. A natural question arises about the effect of the final pyrolysis temperature on the total content and composition of PAHs in pyrolysis by-products. To study the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, linden biochar obtained by pyrolysis at 250 °C was used, from which the contaminants were extracted and applied to the soil so that the concentration of the marker was 20 and 40 µg/kg. The determination of the residual amount of polycyclic aromatic hydrocarbons was carried out after 1, 2, 6, and 11 months of incubation. Complete degradation of some 3–5-membered polycyclic aromatic hydrocarbons was found after 1–2 months of incubation. The most persistent pollutants were benzo(a) pyrene, benzo(b)fluoranthene, and pyrene, the concentration of which decreased to 31–71% on after 11 months of incubation. The slower degradation was found in the variant of the experiment with the high concentration level of polycyclic aromatic hydrocarbons. It was concluded that in soils selective accumulation of polynuclear PAHs, that most resistant to biodegradation, can occur.

Keywords: biochar, polycyclic aromatic hydrocarbons, adsorbents for remediation, PAHs degradation, soil PAHs

Recommended citation: Okunev R.V., Smirnova E.V., Giniyatullin K.G. (2023). Evaluation of the content and degradation rates of PAHs in biochars, in terms of assessing the environmental risks of their application for soil remediation. *Georesursy = Georesources*, 25(3), pp. 227–235. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.3.26>

References

- Bandowe B.A.M., Shukurov N., Leimer S., Kersten M., Steinberger Y., Wilcke W. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of an industrial area in semi-arid Uzbekistan: Spatial distribution, relationship with trace metals and risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 43, pp. 4847–4861. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00974-3>
- Beesley L., Moreno-Jiménez E., Gomez-Eyles J.L., Harris E., Robinson B., Sizmur T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), pp. 3269–3282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>
- Beusch C. (2021). Biochar as a Soil Ameliorant: How Biochar Properties Benefit Soil Fertility – A Review. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 9(10), pp. 28–46. <https://doi.org/10.4236/gep.2021.910003>
- Buss W., Graham M.C., MacKinnon G., Mašek O. (2016). Strategies for producing biochars with minimum PAH contamination. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 119, pp. 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.04.001>
- Bilias F., Nikoli T., Kalderis D., Gasparatos D. (2021). Towards a Soil Remediation Strategy Using Biochar: Effects on Soil Chemical Properties and Bioavailability of Potentially Toxic Elements. *Toxics*, 9(8), 184. <https://doi.org/10.3390/toxics9080184>
- Brtnicky M., Datta R., Holatko J., Bielska L., Gusiati Z.M., Kucerik J., Hammerschmidt T., Danish S., Radziemska M., Mravcova L., Fahad Sh., Kintl A., Sudoma M., Ahmed N., Pecina V. (2021). A critical review of the possible adverse effects of biochar in the soil environment. *Science of the Total Environment*, 796, 148756. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148756>
- Cao X.D., Ma L.N., Gao B., Harris W. (2009). Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science and Technology*, 43(9), pp. 3285–3291. <https://doi.org/10.1021/es803092k>
- Devi P., Saroha A.K. (2015). Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared by pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge. *Bioresource Technology*, 192, pp. 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.084>
- Domene X., Enders A., Hanley K., Lehmann J. (2015). Ecotoxicological characterization of biochars: Role of feedstock and pyrolysis temperature. *Science of the Total Environment*, 512–513, pp. 552–561. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.035>

- Dutta T., Kwon E., Bhattacharya S.S., Jeon B.H., Deep A., Uchimiya M., Kim K.-H. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: A review. *GCB Bioenergy*, 9, pp. 990–1004. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12363>
- European Union, Commission Recommendation (2005). Commission recommendation on the further investigation into the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods: 2005/108/EC. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32005H0108>
- Fabbri D., Rombolà A.G., Torri C., Spokas K.A. (2013). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar amended soil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, pp. 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.003>
- Hale S.E., Lehmann J., Rutherford D., Zimmerman A.R., Bachmann R.T., Shitumbanuma V., O'Toole A., Sundqvist K.L., Arp H.P.H., Cornelissen G. (2012). Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars. *Environmental Science and Technology*, 46(5), pp. 2830–2838. <https://doi.org/10.1021/es203984k>
- Greco G., Videgain M., Stasi C.D., Pires E., Manyà J.J. (2021). Importance of pyrolysis temperature and pressure in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in wood waste-derived biochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159, 105337. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105337>
- IBI (2013). Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar that is used in Soil. International Biochar Initiative, 48 p. https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/05/IBI_Biochar_Standards_V1.1.pdf
- Famiyeh L., Chen K., Xu J., Sun Y., Guo Q., Wang Ch., Lv J., Tang Y.-T., Yu H., Snape C., He J. (2021). A review on analysis methods, source identification, and cancer risk evaluation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of the Total Environment*, 789, 147741.
- Johnsen A.R., Karlson U. (2005). PAH degradation capacity of soil microbial communities—does it depend on PAH exposure? *Microbial Ecology*, 50(4), pp. 488–495. <https://doi.org/10.1007/s00248-005-0022-5>
- Johnsen, A.R., Wick L.Y., Harms H. (2005). Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133(1), pp. 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.015>
- Keiluweit M., Kleber M., Sparrow M.A., Simoneit B.R.T., Prah F.G. (2012). Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: influence of pyrolysis temperature and feedstock. *Environmental Science & Technology*, 46(17), pp. 9333–9341. <https://doi.org/10.1021/es302125k>
- Keiluweit M., Nico P.S., Johnson M.G., Kleber M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), pp. 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- Krzyszczak A., Dybowski M.P., Czech B. (2021). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in biochars: The effect of feedstock and pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 160, 105339. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105339>
- Lyszcza S., Lasota J., Szuszkiewicz M.M., Błńska E. (2021). Soil texture as a key driver of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in forest topsoils. *Scientific Reports*, 11, 14708. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94299-x>
- Maliszewska-Kordybach B. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*, 11(1–2), pp. 121–127. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00076-3](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00076-3)
- Nakajima D., Nagame S., Kuramochi H., Sugita K., Kageyama S., Shiozaki T., Takemura T., Shiraishi F., Goto S. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbon generation behavior in the process of carbonization of wood. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79, pp. 221–225. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9177-8>
- Nikiforova E.M., Kosheleva N.E. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils (Moscow, Eastern district). *Eurasian Soil Science*, (9), pp. 1018–1030. (In Russ.)
- Patel A.B., Shaikh S., Jain K.R., Desai Ch., Madamwar D. (2020). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches. *Frontiers in Microbiology*, 11, 562813. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.562813>
- Pawar R.M. (2015). The Effect of Soil pH on Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS). *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 6, 291. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000291>
- Ryazanov S.S., Grachev A.N., Kulagina V.I., Khayrullina A.M. (2020). Content of heavy metals in plants when different types of biochars are added to gray forest soil. *Rossiyskiy zhurnal prikladnoy ekologii = Russian Journal of Applied Ecology*, (3), pp. 29–34. (In Russ.)
- Rong H., Hong-Fu W., Yan-Tun S., et al. (2007). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils of the Southern Subtropics, China. *Pedosphere*, 15, pp. 673–680. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(07\)60081-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(07)60081-2)
- Sadighbayan Kh., Assadi M.M., Farazmand A., Monadi A.R., Aliasgharzad N. (2016). Biodegradation of naphthalene, phenanthrene and anthracene (PAHs) with bacteria in the oily soil of Tabriz. *Bioscience Biotechnology Research Communications*, 9(3), pp. 399–405. <http://dx.doi.org/10.21786/bbrc/9.3/9>
- SanPiN 1.2.3685-21 (2021). Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors to humans: official publication: approved by the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation on January 28, 2021: registered on January 29, 2021. Moscow, 469 p. (In Russ.)
- Sawada A., Kanai K., Fukushima M. (2004). Preparation of artificially spiked soil with polycyclic aromatic hydrocarbons for soil pollution analysis. *Analytical Sciences*, 20, pp. 239–241. <https://doi.org/10.2116/analsci.20.239>
- Smirnova E.V., Giniyatullin K.G., Valeeva A.A., Vaganova E.S. (2018). Pyrochars as promising soil ameliorants: assessment of the content and spectral properties of their lipid fractions. *Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Seriya Estestvennye nauki*, 160(2), pp. 259–275. (In Russ.)
- Sungatullina L.M., Kulagina V.I., Grachev A.N., Ryazanov C.C., Shagidullin R.R., Rupova E.Kh. (2019). Nitrogen immobilization coefficient as a criterion for ecological and biological assessment of the impact of biochar on soil. *Rossiyskiy zhurnal prikladnoy ekologii = Russian Journal of Applied Ecology*, (2), pp. 49–53. (In Russ.)
- Sushkova S., Minkina T., Deryabkina (Turina) I., Antonenko E., Mandzhieva S., Zamulina I., Bauer T., Gromakova N., Vasilyeva G. (2019). Phytoaccumulation of Benzo[a]pyrene by the Barley in Artificially Contaminated Soil. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 39(5), pp. 395–403. <https://doi.org/10.1080/10406638.2017.1335217>
- Thies J., Rillig M. (2009). Characteristics of Biochar: Biochar Properties. *Lehmann J., Joseph S. (Eds.) Biochar for Environmental Management Science and Technology*, London: Earthscan, pp. 85–105.
- Tsibart A.S., Gennadiev A.N. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: sources, behavior, and indication significance (a review). *Eurasian Soil Science*, 46(7), pp. 728–741. <https://doi.org/10.1134/S1064229313070090>
- U.S. EPA (1993). Provisional Guidance for the Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH): EPA/600/R-93/089. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NCEA&dirEntryId=49732
- Wang C., Wang Y., Herath H.M.S.K. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review. *Organic Geochemistry*, 114, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.09.001>
- Wang J., Odinga E.S., Zhang W., Zhou X., Yang B., Waigi M.G., Gao Y. (2019). Polyaromatic hydrocarbons in biochars and human health risks of food crops grown in biochar-amended soils: A synthesis study. *Environment International*, 130, 104899. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.06.009>
- Wilcke W. (2000). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil – a Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163(3), pp. 229–248. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200006\)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6)
- Xiang L., Liu Sh., Ye Sh., Yang H., Song B., Qin F., Shen M., Tan Ch., Zeng G., Tan X. (2021). Potential hazards of biochar: The negative environmental impacts of biochar applications. *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126611. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126611>
- Yaashikaa P.R., Kumar P.S., Varjani S.J., Saravanan A. (2019). Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. *Bioresource Technology*, 292, 122030. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122030>
- Yakovleva E.V., Gabov D.N., Beznosikov V.A., et al. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and lower-layer plants of the southern shrub tundra under technogenic conditions. *Eurasian Soil Science*, (6), pp. 562–572. <https://doi.org/10.1134/S1064229314060106>
- Zhang C., Wu D., Ren H. (2020). Bioremediation of oil contaminated soil using agricultural wastes via microbial consortium. *Scientific Reports*, 10, 9188. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66169-5>
- Zhang X.-X., Cheng Sh.-P., Zhu Ch.-J., Sun Sh.-L. (2006). Microbial PAH-Degradation in Soil: Degradation Pathways and Contributing Factors. *Pedosphere*, 16(5), pp. 555–565. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(06\)60088-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(06)60088-X)
- Zheng H., Qu C., Zhang J., Talpur Sh.A., Ding Y., Xing X., Qi Sh. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils from Ningde, China: levels, sources, and human health risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 41, pp. 907–919. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0188-7>

About the Authors

Rodion V. Okunev – Cand. Sci. (Biol.), Associate Professor,
Department of Soil Science, Kazan Federal University
18 Kremlyovskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Elena V. Smirnova – Cand. Sci. (Biol.), Associate Professor,
Department of Soil Science, Kazan Federal University
18 Kremlyovskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Kamil G. Giniyatullin – Cand. Sci. (Biol.), Associate
Professor, Department of Soil Science, Kazan Federal
University
18 Kremlyovskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Manuscript received 26 January 2023;

Accepted 25 July 2023;

Published 30 September 2023