

УДК 577.152.9:631.4

ВЛИЯНИЕ ЛАККАЗЫ *CORIOLUS HIRSUTUS* НА АДСОРБЦИЮ И ДЕСОРБЦИЮ АТРАЗИНА ПОЧВАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

© 2008 г. В. Н. Давидчик*, Н. А. Куликова**, Л. И. Голубева*,
Е. В. Степанова*, О. В. Королёва*

*Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва, 119071

e-mail: koroleva@inbi.ras.ru

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
факультет почвоведения, Москва, 119991

Поступила в редакцию 2.02.2007 г.

Проведено исследование адсорбционно-десорбционного поведения гербицида атразина в почвах различных географических зон в присутствии и в отсутствие лакказы *Coriolus hirsutus*. Показано, что внесение лакказы приводит к значительному увеличению коэффициента адсорбции атразина в изученных почвах, способствует необратимости адсорбции атразина почвами. Это позволяет предположить возможность окислительного связывания атразина почвами, катализируемого лакказой.

В связи с возрастающим загрязнением окружающей среды в целом, и земельных ресурсов в частности, остро стоит вопрос создания эффективных биотехнологий для детоксикации загрязненных почв. Одними из основных загрязняющих веществ в почвах являются гербициды, широко применяемые для контроля численности сорной растительности. Однако неправильное использование гербицидов (превышение доз внесения, нарушение схем применения и др.) часто приводит к негативным последствиям: загрязнению сельскохозяйственной продукции, почв и сопредельных сред.

Особо опасно загрязнение высокоустойчивыми гербицидами, одним из наиболее распространенных представителей которых является сим-триазиновый гербицид атразин [1]. Согласно данным литературы, основным фактором, определяющим накопление атразина в почвенном профиле и уровень проявляемой им токсичности, является его связывание с гуминовыми кислотами (ГК). ГК – основной компонент органического вещества почвы, где они представлены как в растворенном, так и иммобилизованном на минералах состоянии [2, 3].

Несмотря на то что сорбционные процессы между атразином и компонентами органического вещества хорошо изучены [4], единого мнения о механизме связывания ГК с этим гербицидом не существует. Одной из наиболее распространенных гипотез является связывание по механизму гидрофобного взаимодействия и образование комплексов с переносом заряда [5]. При связывании атразина происходит уменьшение его свободной концентрации в почве и, как следствие, снижение токсичности [6]. Однако при изменении условий может происходить десорбция гербицида, что приводит к увеличению его мобильности и токсичности.

С другой стороны, для ряда ксенобиотиков фенольной и аминной природы показана возможность их необратимого включения в структуру ГК с образованием ковалентных связей по механизму окислительного связывания [9]. Для протекания указанного процесса необходимо наличие катализаторов, в качестве которых в почвах выступают оксидоредуктазы: пероксидазы, лакказы и полифенолоксидазы [7, 8]. Для атразина возможность окислительного связывания с ГК практически не изучена, а существующие данные противоречивы. Так, исследования [2] показали, что внесение пероксидазы хрена не увеличивало адсорбционную способность почв по отношению к атразину, а в некоторых вариантах приводило к снижению последней. В других работах высказано предположение об окислительном связывании атразина как об одном из возможных механизмов образования связанных остатков гербицида к почве [9]. Влияние других оксидоредуктаз на адсорбцию атразина почвами не изучено.

Среди почвенных оксидоредуктаз лакказы обладают целым рядом преимуществ: широкая субстратная специфичность, высокая термо- и рН-стабильность и высокая активность в почве в течение круглого года [10, 11]. Основные продуценты лакказы в почвах это грибы “белой гнили”, представителем которых является *Coriolus hirsutus*. В настоящее время лакказы и продуцирующие их базидиальные грибы получили широкое применение в биотехнологиях утилизации лигнинсодержащих отходов и при рекультивации сред, загрязненных полихлорированными бифенилами (ПХБ), полиядерными ароматическими углеводородами (ПАУ), синтетическими красителями и пестицидами [12].

Это обусловило актуальность и важность проведения исследований, направленных на изучение механизмов адсорбции и десорбции атразина в присут-

ствии лакказы. Данные исследования позволят не только установить возможность окислительного связывания этого гербицида с ГК при участии лакказы, но и оценить роль фермента в процессе детоксикации сим-триазиновых ксенобиотиков, что даст основу биотехнологическим подходам рекультивации загрязненных территорий.

Цель работы – сравнительное изучение процессов адсорбции и десорбции атразина почвами различных типов в присутствии лакказы из базидиомицета *Coriolus hirsutus*.

МЕТОДИКА

Отбор и характеристика почвенных образцов.

Для проведения адсорбционно-десорбционных экспериментов была создана выборка образцов из 3 почв различных почвенно-географических зон. Она включала в себя образцы дерново-подзолистой почвы (ДП) Московской области, серой лесной почвы (СЛ) Тульской области и чернозема (Ч) Курской области. Отбор проб производили из верхнего гумусо-аккумулятивного горизонта в слое 0–5 см, образцы хранили при комнатной температуре.

С использованием существующих методов анализа [13] были получены данные по следующим химическим и физическим свойствам исследуемых почв: кислотность, содержание органического углерода ($C_{орг}$), гранулометрический состав (ГМС).

Определение ферментативной активности. Для измерения лакказной активности проводили экстракцию почвенных образцов 140 мМ натрий-фосфатным буфером, рН 7.1, в соотношении 1 : 10 при 25°C в течение 24 ч в соответствии с [14]. В полученных экстрактах определяли активность лакказы с использованием спектрофотометра (“PerkinElmer”, США) в 1 см кювете при постоянной температуре 25°C.

В качестве субстрата использовали синингалдазин (“Sigma”, США). Реакционная смесь содержала 3 мл 0.01 М синингалдазина в 0.1 М ацетатном буфере, рН 4.5. Реакцию инициировали добавлением 0.05 мл почвенного экстракта. Увеличение оптической плотности детектировали при 530 нм. Активность выражали в условных единицах. За единицу активности принимали приращение оптической плотности в 1 мл реакционной смеси за 1 мин.

Фермент. В экспериментах была использована лакказа из базидиального гриба *Coriolus hirsutus* 072 (Wulf. Ex. Fr.) Quel. семейства Polyporaceae. Штамм был любезно предоставлен Гавриловой В.П. (Коллекция культур Ботанического института им. В.Л. Комарова РАН, Санкт-Петербург).

Выделение и очистку внеклеточной лакказы из культуральной жидкости базидиомицета, выращенного в условиях глубинного культивирования, проводили по разработанной ранее методике [15]. Маточный раствор фермента готовили непосредственно перед использованием, концентрация 17.5 г/л в 50 мМ калий-фосфатном буфере, рН 5.0.

Гербицид. В работе использовали атразин квалификации ос. ч. (99.97%) (“Dr. Ehrensorf Ltd.”, Германия). Рабочий раствор атразина с концентрацией 1 мг/мл готовили в метаноле квалификации “для ВЭЖХ” (“Sigma”, США). Полученный раствор хранили в темноте при 4°C.

Адсорбционно-десорбционные эксперименты. Начальные концентрации атразина в растворе были 1, 2, 3, 5, 8 и 10 мг/л, что составило 5, 9, 14, 23, 37 и 47 мкМ, соответственно. Время инкубирования, достаточное для достижения равновесия в системе, было определено нами в предварительных экспериментах и составило 24 ч.

Адсорбционные эксперименты проводили в центрифужных пробирках с закручивающимися колпачками в 3-кратной повторности. В пробирки помещали навеску почвы 2 г, а затем добавляли 10 мл 50 мМ калий-фосфатного буфера, рН 5.0. Пробирки оставляли при постоянной температуре 27°C и встряхивании на мешалке (“Elmi”, Латвия) для достижения равновесия между почвой и буферным раствором. Через 1 сут вносили атразин и лакказу в соответствии со схемой эксперимента. Концентрация лакказы составляла 3.5 г/л. Пробирки вновь оставляли на 24 ч при постоянном перемешивании, после чего их центрифугировали (1200 г, 30 мин) для разделения жидкой и твердой фаз. Затем отбирали 50 мкл супернатанта, фильтровали через целлюлозные фильтры (марка “Ultrafree-MC”, “Amicon”, США) с пределом проницаемости 5 кДа. В подготовленных образцах определяли содержание атразина методом ВЭЖХ. По разнице концентраций начальной и обнаруженной в фильтрате, рассчитывали количество связанного почвой атразина.

Оставшийся раствор удаляли из пробирок пипеткой и вносили калий фосфатный буфер, не содержащий атразин и лакказу. Пробирки снова помещали на мешалку для десорбции атразина. Спустя 24 ч пробирки центрифугировали, отбирали аликвоту и подготавливали ее для ВЭЖХ-анализа описанным выше способом. В супернатанте определяли концентрацию атразина, на основании которой рассчитывали количество десорбированного гербицида. Процедуру повторяли до тех пор, пока концентрация атразина не достигла нижнего предела обнаружения. Десорбцию проводили 7 раз.

На основании полученных данных строили изотермы адсорбции и десорбции атразина.

Определение атразина методом ВЭЖХ. Определение атразина и его основных метаболитов (дезэтилатразин, дезизопропилатразин, 2-гидроксиатразин, дезэтил-2-гидроксиатразин, дезизопропил-2-гидроксиатразин) проводили методом ВЭЖХ (хроматограф “Couter System Gold”, “Beckman”, США) по методике [16] с небольшими изменениями. Для разделения образцов использовали обратно-фазовую хроматографическую колонку C-18, 4.6 мм × 15 см (“Ultrasphere ODS”, “Beckman”, США). Регистрацию оптической плотности на выходе из колонки прово-

дили при 3 длинах волн: 210, 225 и 230 нм. Подвижная фаза состояла из ацетонитрила (**раствор А**) и 1 мМ калий-фосфатного буфера, рН 7.0 (**раствор В**), в линейном градиенте концентраций раствора А от 2 до 98%. Время элюирования составляло 35 мин, скорость потока 1 мл/мин. Анализ проводили при термостатировании (30°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика почвенных образцов. Изученные почвы существенно различались по химическим и физическим свойствам. Наибольший уровень кислотности почвенного раствора был отмечен в дерново-подзолистой почве (рН 4.7). Чернозем (рН 6.7) и серая лесная почва (рН 6.6) характеризовались сходными значениями этого показателя.

Максимальное содержание $C_{\text{орг}}$ (5.8%) наблюдали для чернозема, аналогичный показатель для дерново-подзолистой и серой лесной почвы составил 3.8 и 2.0% соответственно. Для чернозема было также установлено наибольшее содержание илстой фракции (размер частиц <0.001 мм). На основании гранулометрического анализа чернозем и серая лесная почва по механическому составу были классифицированы как среднесуглинистые почвы, а дерново-подзолистая – как легкосуглинистая.

Ферментативной активности в отобранных образцах почв обнаружено не было, что связано со способом подготовки образцов и долгим временем их хранения. Это позволило нам утверждать, что на адсорбционно-десорбционное поведение атразина в проведенных экспериментах оказывала влияние только вносимая лакказы.

Адсорбция атразина почвами различных типов в присутствии и отсутствие лакказы. Влияние лакказы *Coriolus hirsutus* на адсорбционно-десорбционное поведение атразина на различных типах почв изучали путем сравнения адсорбции и десорбции гербицида в отсутствие и присутствии фермента.

Полученные адсорбционно-десорбционные изотермы атразина представлены на рисунке. Их анализ показал, что внесение фермента изменяло вид изотерм адсорбции. В вариантах без внесения лакказы (I) форма изотерм была близка к линейной. В присутствии фермента (II) характер изотерм менялся: в начале наблюдали резкое увеличение количества адсорбированного атразина при росте его равновесной концентрации, который затем сменялся снижением интенсивности адсорбции.

Для численной характеристики процесса адсорбции полученные изотермы аппроксимировали уравнением Фрейндлиха, часто используемым при описании взаимодействий ксенобиотиков с почвой [17–19]:

$$\text{Атразин}_{\text{адсорб}} = K_F [\text{Атразин}]^{n_F},$$

где $\text{Атразин}_{\text{адсорб}}$ – количество адсорбированного гербицида при его равновесной концентрации

[Атразин], K_F – константа адсорбции Фрейндлиха, n_F – показатель степени нелинейности изотермы. Рассчитанные коэффициенты уравнения Фрейндлиха приведены в таблице.

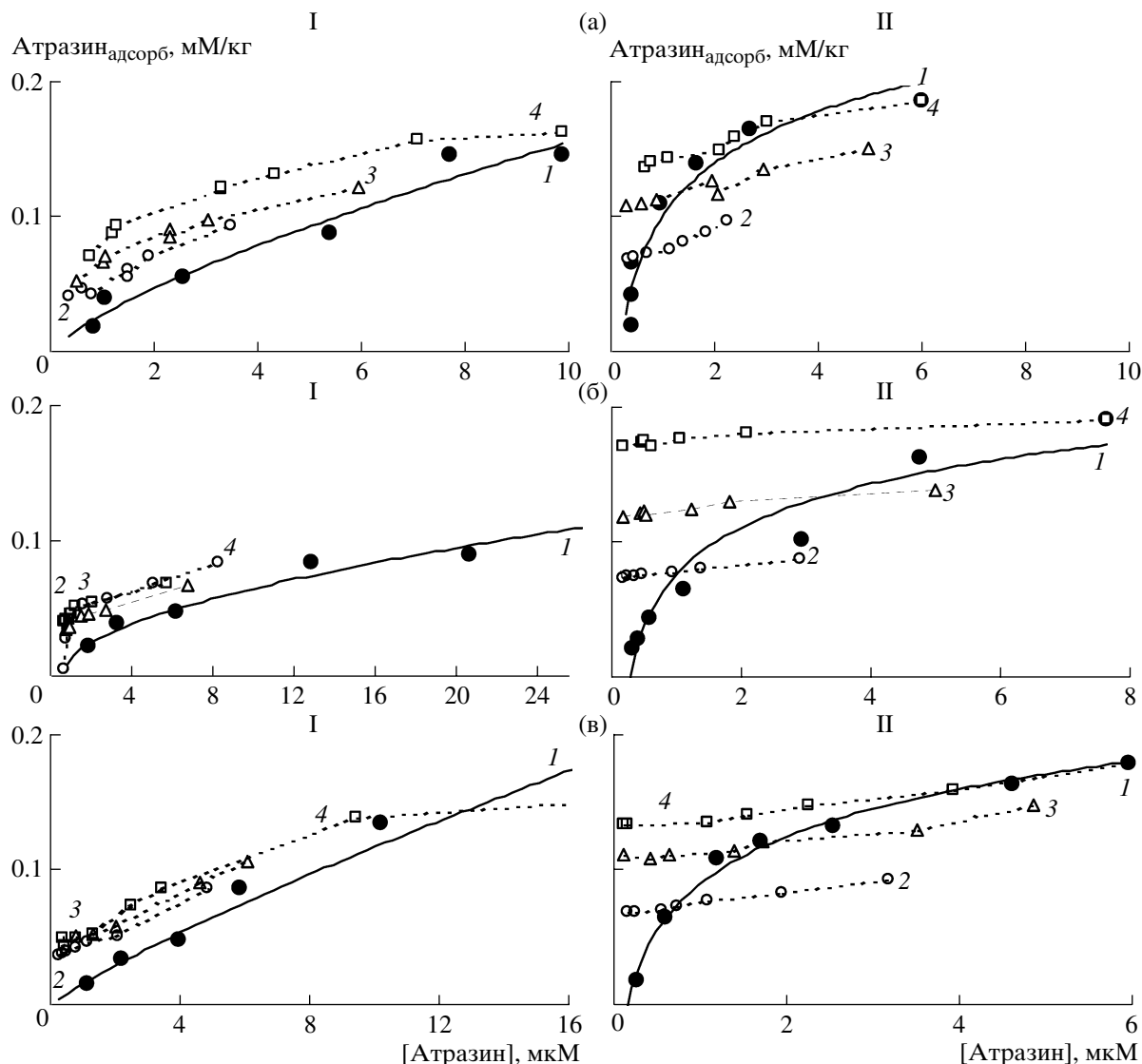
Константы адсорбции Фрейндлиха (K_F) для изученных почв в вариантах без лакказы варьировали в диапазоне 0.81–5.55, что хорошо согласуется с данными других авторов [2]. Максимальное значение этого показателя было зафиксировано для чернозема, что связано, по-видимому, с самым высоким содержанием $C_{\text{орг}}$ в этой почве.

Внесение лакказы приводило к резкому возрастанию адсорбции атразина (таблица). Константы адсорбции Фрейндлиха для исследованных почв возрастали до 3.13–6.79, превышая аналогичные значения для адсорбции без лакказы.

В предварительных экспериментах нами было показано, что в отсутствие почвы взаимодействия атразина с лакказой не происходило. С другой стороны, при проведении экспериментов по адсорбции атразина почвами различных типов не было обнаружено образование метаболитов атразина. Поэтому можно предположить, что при одновременном присутствии в среде взаимодействия почвенных частиц и лакказы происходит образование метаболитов атразина, которые затем связываются почвой. Следует также отметить, что максимальное увеличение константы Фрейндлиха (почти в 4 раза) было отмечено для серой лесной почвы, характеризующейся минимальным содержанием органического вещества, тогда как для чернозема и дерново-подзолистой почвы увеличение K_F было менее выражено и составило около 1.2 раза. Следовательно, можно высказать предположение, что в качестве веществ, присутствующих в почве и инициирующих образование метаболитов атразина в присутствии лакказы являются почвенные минералы, поверхность которых недоступна при высоком содержании $C_{\text{орг}}$ (чернозем и дерново-подзолистая почва), но открыта при незначительном количестве органического вещества в почве [21].

Десорбция атразина с почв различных типов в присутствии и отсутствие лакказы. Было установлено, что при десорбции атразина в вариантах с начальной концентрацией гербицида 14 мкМ определяемые концентрации были близки к нижнему пределу обнаружения (2 мкМ), что затрудняло интерпретацию получаемых данных. Поэтому в данной работе приведены результаты десорбции атразина только для вариантов с начальными концентрациями 23, 37 и 47 мкМ.

Несовпадение изотерм адсорбции и десорбции (рисунок) указывает на гистерезис процесса адсорбции гербицида почвами и свидетельствует о частичной обратимости адсорбции атразина как в вариантах без внесения лакказы, так и в присутствии фермента. Однако количество необратимо адсорбированного гербицида в вариантах с внесением фермента превышало таковое в вариантах



Изотермы адсорбции (I) и десорбции атразина при начальной концентрации 23 (2), 37 (3) и 47 (4) мкМ в отсутствие (I) и присутствии (II) лакказы *Coriolus hirsutus*, для дерново-подзолистой (а), серой лесной почв (б) и чернозема (в).

без лакказы. Это указывает на увеличение необратимости связывания атразина при внесении лакказы.

Описание изотерм десорбции, так же, как и изотерм адсорбции, проводили с использованием уравнения Фрейндлиха, на основании которых получали значение констант Фрейндлиха K_F и степенных коэффициентов n_{Fd} . Рассчитанные коэффициенты уравнения Фрейндлиха изотерм десорбции атразина приведены в таблице.

Численное описание гистерезиса проводили с использованием коэффициента гистерезиса H [20]:

$$H = n_F/n_{Fd},$$

где n_F и n_{Fd} – степенные коэффициенты изотерм адсорбции и десорбции в уравнении Фрейндлиха соответственно.

Было установлено, что в вариантах без внесения лакказы для чернозема и дерново-подзолистой почвы значения незначительно отличались от единицы, а при внесении лакказы наблюдали снижение значений этого показателя до 0.56–0.66. Кроме того, в указанных вариантах было отмечено уменьшение значений коэффициента детерминации R^2 при аппроксимировании полученных данных к уравнению Фрейндлиха. Это свидетельствовало о том, что процесс адсорбции атразина почвами в присутствии фермента носил более сложный характер, чем простое распределение гербицида между двумя фазами. Исключение составила серая лесная почва, для которой n_F не менялся.

Расчет коэффициентов гистерезиса для вариантов без внесения лакказы показал, что характер десорбции атразина был сходным для всех исследованных почв. С увеличением начальной концентрации

Параметры уравнения Фрейндлиха и коэффициенты гистерезиса адсорбционно-десорбционных изотерм атразина почвами различных типов в присутствии и отсутствии лакказы

Почва	Адсорбция			Десорбция				<i>H</i>
	K_F	n_F	R^2	атразин, мкМ	K_F	n_{Fd}	R^2	
В отсутствие лакказы								
ДП	4.50 ± 0.20	0.72 ± 0.03	0.93	23	0.24 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.85	3.3 ± 0.2
				37	0.30 ± 0.02	0.25 ± 0.01	0.90	2.9 ± 0.2
				47	0.57 ± 0.03	0.27 ± 0.02	0.88	2.7 ± 0.1
СЛ	0.81 ± 0.04	0.56 ± 0.03	0.97	23	0.10 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.90	5.1 ± 0.2
				37	0.10 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.90	4.3 ± 0.2
				47	1.68 ± 0.08	0.52 ± 0.03	0.94	1.1 ± 0.1
Ч	5.55 ± 0.30	0.83 ± 0.04	0.98	23	0.15 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.99	4.9 ± 0.2
				37	0.29 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.88	3.8 ± 0.2
				47	0.36 ± 0.02	0.23 ± 0.01	0.89	3.6 ± 0.2
В присутствии лакказы								
ДП	5.80 ± 0.29	0.60 ± 0.03	0.70	23	0.23 ± 0.01	0.150 ± 0.007	0.85	4.0 ± 0.2
				37	0.31 ± 0.02	0.140 ± 0.007	0.98	4.3 ± 0.2
				47	0.36 ± 0.02	0.130 ± 0.007	0.92	4.6 ± 0.2
СЛ	3.13 ± 0.15	0.56 ± 0.03	0.99	23	0.11 ± 0.01	0.030 ± 0.001	0.85	18.7 ± 0.9
				37	0.15 ± 0.01	0.029 ± 0.001	0.75	18.7 ± 0.9
				47	0.20 ± 0.01	0.029 ± 0.001	0.77	19.3 ± 0.9
Ч	6.79 ± 0.34	0.66 ± 0.03	0.86	23	0.16 ± 0.01	0.064 ± 0.005	0.88	10.3 ± 0.3
				37	0.19 ± 0.01	0.062 ± 0.004	0.69	10.6 ± 0.4
				47	0.22 ± 0.01	0.060 ± 0.003	0.68	11.0 ± 0.5

атразина наблюдали снижение значений коэффициентов гистерезиса H при одновременном росте K_F , свидетельствующее об усилении процесса десорбции в вариантах с высокими начальными концентрациями гербицида (таблица). По-видимому, это связано с неоднородностью мест адсорбции атразина в почвах. Можно предположить, что при небольших начальных концентрациях атразин занимает места с наибольшей силой связывания, а при дальнейшем увеличении начальной концентрации происходит связывание гербицида с местами, характеризующимися меньшим сродством по отношению к атразину. Поэтому десорбция гербицида в вариантах с максимальными начальными концентрациями более выражена.

Для дерново-подзолистой почвы и чернозема было установлено, что значения H значительно превышали единицу для всех исследованных концентраций атразина. Это свидетельствует о частичной обратимости адсорбции и образовании необратимо связанного гербицида. Незначительный гистерезис (H 1.1) наблюдали лишь в случае максимальной исследованной начальной концентрации гербицида (47 мкМ) на серой лесной почве. Близость величины гистерезиса к единице указывает на то, что практически весь адсорбированный атразин легко десорбировался с серой лесной почвы при данной концентрации атразина.

Аномальное поведение серой лесной почвы объясняется, по-видимому, характером органического вещества в этой почве. Образец серой лесной почвы был отобран на поле и характеризовался значительным количеством малоразложившейся био-

массы и гуминовых веществ, обедненных ароматическими структурами по сравнению с другими почвами. Принимая во внимание, что гидрофобное взаимодействие является ведущим механизмом связывания атразина гуминовыми веществами, можно предположить, что именно относительно низкое содержание ароматических структур в органическом веществе серой лесной почвы является причиной практически полной обратимости адсорбции атразина этой почвой при максимальной начальной концентрации атразина.

Внесение лакказы во всех случаях способствовало резкому снижению количества десорбированного атразина. Увеличение коэффициента гистерезиса наблюдали для всех исследованных начальных концентраций атразина (таблица). Величины гистерезиса для исследованных почв составили 4.0–28.0, что превышало значения H для адсорбции–десорбции без фермента в 2–27 раз. Максимальное влияние на увеличение H наблюдали для серой лесной почвы при вносимой концентрации атразина 47 мкМ/л.

Особо следует отметить, что, в отличие от вариантов без внесения фермента, в присутствии лакказы начальная концентрация гербицида практически не влияла на величину коэффициента гистерезиса H . Напротив, в отличие от равномерного снижения этого показателя при увеличении начальной концентрации атразина, которое наблюдали в вариантах без внесения лакказы, в ряде случаев был отмечен небольшой рост H . Другими словами, увеличение концентрации атразина в среде либо не влияло на необратимость его адсорбции почвами, либо приводило к ее росту. Это свидетельствует о необ-

ратимом выведении атразина из реакционной среды, т.е. наличии других механизмов связывания, чем физическая адсорбция. Наиболее вероятным способом необратимого связывания атразина почвами в присутствии лакказы нам представляется включение гербицида в структуру почвенного органического вещества по механизму окислительного связывания. Ранее возможность этого процесса в присутствии ферментов-оксидоредуктаз была показана для целого ряда ксенобиотиков [7, 8]. Высказанную гипотезу подтверждает также тот факт, что в ходе проведения экспериментов нами не было установлено образование метаболитов атразина, т.е. отсутствовали процессы разложения гербицида, которые также могли привести к необратимому выведению атразина из среды. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности необратимого связывания атразина с почвами различных типов при участии лакказы в качестве катализатора.

Основываясь на проведенных экспериментах можно сделать вывод, что внесение лакказы *Coriolus hirsutus* способствует увеличению связывающей способности почв по отношению к гербициду атразину. При этом в присутствии фермента связывание атразина почвами происходит, вероятно, по механизму окислительного связывания, о чем свидетельствует анализ характера изотерм адсорбции и десорбции, а также увеличение количества необратимо связанного гербицида. Таким образом, при взаимодействии атразина с почвами в присутствии лакказы происходит необратимое связывание гербицида. Принимая во внимание тот факт, что токсичностью обладает лишь т.н. "свободная", т.е. несвязанная форма гербицида, можно сделать вывод о том, что присутствие лакказы в почве способствует детоксикации атразина в окружающей среде. Полученные данные могут быть использованы для разработки биотехнологических подходов при детоксикации почв, загрязненных атразином и другими гербицидами сим-триазинового ряда.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты № 04-04-49679 и № 05-04-49529); МНТЦ (проекты № КР-964 и № КР-993.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ralebitso T.K., Senior E., Van Verseveld H. W.* // Biodegradation. 2002. V. 13. № 1. P. 11–19.
2. *Lesan H.M., Bhandari A.* // Proc. Conf. on Hazardous Waste Research. Holiday Inn Denver Southeast Denver, Colorado May, 2000. P. 76–89.
3. *Martin-Neto L., Tragheta D.G., Vas C.M.P., Crestana S., Sposito G.* // J. Environ. Qual. 2001. V. 30. № 2. P. 520–525.
4. *Weber W. J. Jr., Maskew G.* // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. № 3. P. 881–888.
5. *Piccolo A., Cozzolino A., Conte P., Spaccini R.* // Naturwissenschaften. 2000. V. 87. № 9. P. 391–394.
6. *Piccolo A., Conte P., Scheunert I., Paci M.* // J. Environ. Qual. 1998. V. 27. № 6. P. 1324–1333.
7. *Bollag J.-M.* // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. № 10. P. 1876–1881.
8. *Gianfreda L., Bollag J.-M.* // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1994. V. 58. № 6. P. 1672–1681.
9. *Barriuso E., Koskinen W.C.* // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1996. V. 60. № 1. P. 150–157.
10. *Criquet S., Farnet A.M., Tagger S., Le Petit J.* // Soil Biol. and Biochem. 2000. V. 32. № 11–12. P. 1505–1513.
11. *Mayer A.M., Staples R.C.* // Phytochemistry. 2002. № 6. V. 60. P. 551–565.
12. *Mougin C., Jolival C., Briozzo P., Madzak C.* // Environ. Chem. Lett. 2003. V. 1. № 2. P. 145–148.
13. *Аринушкина Е.В.* // Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. С. 488.
14. *Bonmati M., Ceccanti B., Nannipieri P.* // Soil Biol. Biochem. 1998. V. 30. № 14. P. 2113–2125.
15. *Koroljova – Skorobogal'ko O., Stepanova E., Gavrilova V., Morozova O., Lubimova N., Dzchafarova A., Yaropolov A., and Makower A.* // Biotechnol. Appl. Biochem. J. 1998. V. 28. P. 47–54.
16. *Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Herrero-Hernandez E., Roman F.J.S.-S., Flores M.G.P.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 950. № 1–2. P. 157–166.
17. *Miller C.T., Pedit J.A.* // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. № 7. P. 1417–1427.
18. *Lu Y., Pignatello J.J.* // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. № 21. P. 4553–4561.
19. *Xia G., Pignatello J.J.* // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. № 10. P. 84–94.
20. *Celis R., Cornejo J., Hermosin M.C., Koskinen W.C.* // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1997. V. 61. № 2. P. 436–443.
21. *Келдербенк, А.* // В: Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикологии. М.: Мир, 1986. С. 84–117.

Coriolus hirsutus Laccase Effect on Atrazine Adsorption and Desorption by Different Types of Soil

V. N. Davidchik^a, N. A. Kulikova^b, L. I. Golubeva^a, E. V. Stepanova^a, O. V. Koroleva^a

^a *Bach Institute of Biochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

^b *Moscow State University, Moscow, 119992 Russia*

Received February 2, 2007

Abstract—Study of adsorption–desorption behavior of herbicide atrazine in soils of different geographical zones in the presence of *Coriolus hirsutus* laccase was performed. Laccase was shown to significantly increase adsorption coefficient and to facilitate irreversible adsorption of atrazine to soil. Supposably, laccase catalyzes oxidative binding of atrazine to soil.