

МЫШЬЯК В РАСТЕНИЯХ АЛТАЯ: СОДЕРЖАНИЕ, УСЛОВИЯ ПОСТУПЛЕНИЯ

Исследовано содержание мышьяка в растениях Алтая – территории, являющейся геохимической провинцией с повышенным содержанием элемента в почвах. Установлено, что концентрация As в растениях Алтая не превышает мировой фоновый уровень и не определяется валовым количеством элемента в педосфере. Рассчитаны индексы аккумуляции и коэффициенты биологического поглощения As. Показано, что наиболее интенсивно As вовлекается в биологический круговорот травянистыми растениями высокогорных тундр, лугов и пустынно-степных долин Юго-Восточного Алтая.

Химический состав растений является важным показателем экологического благополучия окружающей среды. С давних пор территория Алтая привлекает к себе внимание потребителей лекарственного сырья: флора региона характеризуется значительным разнообразием, наличием редких видов, достаточным их количеством и предполагаемой экологической чистотой. Поскольку наши предыдущие исследования [1] и работы других авторов [2] показали, что Алтай является геохимической провинцией с повышенным валовым содержанием мышьяка в почве, а поступление мышьяка в растительные организмы доминируется процессами сорбции и десорбции его соединений почвами и почвообразующими породами [3, 4, 5], определение содержания и закономерностей поступления мышьяка в растения Алтая, контроль за уровнем его подвижных форм в почвах являются приоритетными задачами экологического и биогеохимического мониторинга территории.

В связи с наличием мышьяка в геосфере, а также широком использовании его соединений в сельском хозяйстве, промышленности и медицине, присутствие его в биоте естественно. Мышьяк входит в состав многих растений, однако, его содержание в растительной золе значительно ниже, чем в литосфере – 0,3 мг/кг [6], что свидетельствует о сравнительно низкой биофильности элемента.

Биологическая роль мышьяка до сих пор изучена недостаточно. Известно, что в растительном организме элемент ускоряет биосинтез этилена [7], стимулирует активность почвенных микроорганизмов [8], увеличивает продукцию некоторых видов болотной растительности [9].

Высокий уровень биодоступных количеств мышьяка негативно сказывается на жизнедеятельности растений: замедляется их рост, снижается урожайность, происходит увядание листьев и обесцвечивание корнеплодов [5]. Рис, выращиваемый на почвах с содержанием мышьяка 77 мг/кг, почти не дает урожая в первый год [10], а в результате эксперимента с *Oryza sativa* установлено, что физиологическое нарушение, приводящее к развитию стерильных колосков, связано с повышенными (от 50 мг/кг) концентрациями мышьяка в почве [11].

Более интенсивно фитотоксичность мышьяка проявляется на участках с низкими концентрациями органического вещества [12], и снижается при хорошей обеспеченности растений фосфором и серой [10]. Наиболее токсичной формой мышьяка для растений большинством авторов признаются арсениты [5, 13, 14, 15, 16], но в некоторых исследованиях называются и другие формы, например, монометиларсоновая кислота [9].

Мышьяк поглощается растениями вместе с водой, но его доступность ограничена сорбцией арсенат-ионов коллоидными частицами почвы. Обычно наибольшее количество мышьяка наблюдается в корнях высших растений, а стебли, листья, плоды имеют меньшее содержание. Возможно, поэтому более высокие значения характерны для зеленых листовых овощей, а низкие – для фруктов [5].

Как анионогенный элемент, мышьяк более интенсивно вовлекается в биологический круговорот в условиях щелочной среды, поэтому в растительности сухостепных ландшафтов содержание его более высокое [17].

Среднее содержание мышьяка в растениях, произрастающих на незагрязненных почвах, составляет 0,01-5 мг/кг сухой массы и редко превышает 1 мг/кг влажной массы. В золе деревьев и кустарников мышьяк обнаруживается практически во всех образцах в количестве от 0,25 до 50 мг/кг, относительно интенсивно концентрируется в съедобных грибах [10]. Некоторые виды растений устойчивы к высокому содержанию мышьяка в тканях. Так, *Pseudotsuga taxifolia* (8200 мг/кг As в золе [18]) и папоротник *Pityrogramma calomelanos* (400 мг/кг As на сухую массу [19]) являются гипераккумуляторами мышьяка, а повсеместно распространенную ряски *Spirodela polyrhiza* L. зарубежные исследователи предлагают использовать в качестве фиторемедиатора [20].

Методы исследования. Методологической базой для проведения экспедиционных работ послужил сравнительно-географический метод. В местах разрезов, заложенных в системе ландшафтно-геохимических профилей, делали растительные уксы и отбирали дикорастущие лекарственные виды растений. Образцы высушивали в тени до воздушно-сухого состояния и измельчали.

Для определения доступных растениям форм мышьяка мы использовали кислотную вытяжку (0,2н HCl при отношении почва: раствор – 1:10), по методу Кирсанова [21], чтобы смоделировать процесс поглощения микроэлемента корнями растений, которое в природе происходит как из почвенного раствора, так и за счет синтеза корнями растений кислых растворяющих реагентов (пектиновых, угольных, уксусных кислот) при контактном обмене между корневым волоском и твердой частицей почвы [22].

Содержание мышьяка в растениях, а также кислотных вытяжках, воде, определяли методом атомной абсорбции на спектрофотометре Perkin-Elmer 3030 Zeeman HGA-60, с электротермической атомизацией. Общее содержание мышьяка в почвах определяли количественным плазменно-спектральным методом.

Обсуждение результатов. По результатам наших предыдущих исследований, уровень содержания валового мышьяка в педосфере Алтая (0,4 – 77 мг/кг) [1] не выходит из диапазона концентраций для незагрязненных почв мира <1 – 95 [6, 10], но среднее значение 17 мг/кг существенно превышает содержание в почвах европейской части страны – 3,6 мг/кг [23], и российские ОДК: 2 – 10 мг/кг [24].

Среднее содержание подвижных форм мышьяка в педосфере Алтая составляет $0,45 \pm 0,04$ мг/кг, варьируя в пределах от 0,10 до 1,03. Распределение значений (по критерию Фишера) не отклоняется существенно от нормального закона. По сравнению с почвами других регионов, содержание доступных растениям форм мышьяка в почвах Алтая довольно высокое. На долю подвижных форм для 70% всех исследованных образцов почв Алтая приходится менее 3% от общего содержания эле-

мента, что не превышает аналогичные показатели для других территорий [21].

Водорастворимые формы мышьяка были обнаружены нами только в образцах почв с очень высокими валовыми концентрациями элемента: на месте бывшей дислокации военной части, в пределах ореолов рассеяния полиметаллических месторождений.

Установлено, что степень интенсивности вовлечения мышьяка в биологический круговорот не определяется его общим содержанием в педосфере, поскольку доля доступных растениям форм мышьяка от его валового содержания в почвах Алтая обратно пропорциональна общему содержанию элемента, коэффициент корреляции составляет $-0,5$. Кроме того, между коэффициентом поглощения мышьяка растениями и его валовым содержанием в почве обнаружена слабая отрицательная связь ($-0,3$).

По результатам исследования, содержание мышьяка в лекарственных растениях Алтая варьирует в широком диапазоне: от $<0,07$ до $0,78$ мг/кг, среднее содержание составляет $0,16 \pm 0,06$ мг/кг. Более 60% образцов содер-

жат мышьяка менее $0,07$ мг/кг сухой массы. В таблице 1 приведены 13 видов лекарственных растений Алтая, содержание мышьяка в которых выше $0,1$ мг/кг сухой массы.

В пересчете на золу содержание мышьяка в лекарственных растениях Алтая составляет в среднем $2,74 \pm 1,2$ мг/кг. КБП (соотношение количества элемента в золе растения с его содержанием в почве) в среднем равен $0,41 \pm 0,11$. Оценка интенсивности вовлечения мышьяка в биологический круговорот травянистой растительностью Алтая совпадает с оценкой А.И. Перельмана (1979), по которому мышьяк является элементом среднего накопления с КБП = $0,1$ [25]. Относительно интенсивным поглощением мышьяка из почвы характеризуются среди высших растений: панцерия шерстистая (КПБ = $3,5$), курильский чай (КПБ = $1,4$). Биогенные процессы играют существенную роль в процессах перераспределения мышьяка в профиле горно-лесных бурых супесчаных почв на флювиогляциальных отложениях (бассейн р. Башкаус) (табл. 2).

Таблица 1

Содержание мышьяка в некоторых лекарственных растениях Алтая и верхних горизонтах соответствующих разрезов почв (мг/кг сухой массы)

Вид растения	As		КБП
	в сухой массе	в золе	
Северный Алтай, чернозем выщелоченный суглинистый, (As 7,7 – 9,9 мг/кг)			
Paeonacea (корни)	0,129	2,2	0,2
Rhaponticum cartamoides	0,259	-	-
Potentilla fruticosa	0,625	12,3	1,4
Phlomis tuberosa	0,163	3,1	0,3
Peucedanum Morisonii	0,148	10,6	1,3
Mentha sp.	0,196	1,5	0,2
Северо-Восточный Алтай, горно-лесная бурая, (As 6,4 – 8,3 мг/кг)			
Euphorbia sibirica	0,152	1,9	0,2
Urtica dioica	0,163	1,2	0,1
Plantago media	0,276	2	0,4
Cladonia sp. (ягель)	0,362	9,8	1,6
Юго-Восточный Алтай, горно-тундровая, каштановидная (As 4,5; 9,7 мг/кг)			
Panzeria lanata	0,78	15,6	3,5
Rheum sp.	1,2	5,5	0,4

Таблица 2

Мышьяк в системе почва – растения Алтая (содержание, мг/кг, и индекс аккумуляции)

№ разреза, тип (подтип)	Почва		Растительность		Ia	
	As, мг/кг, $\frac{Ad(An)}{C}$	валовый подвиж-	Тип, ассоциация нижнего яруса	As, мг/кг		
1	2	3	4	5	6	
13-99 горно-лесная бурая суглинистая	<u>27</u> <u>22</u>	<u>0,47</u> <u>0,20</u>	Парковый кедровый лес, злаково-разнотравная	0,14	0,005	
22-99 горно-лесная бурая супесчаная	<u>11</u> <u>7,5</u>	<u>0,45</u> <u>0,14</u>	Кедрово-лиственничный лес, злаково-разнотравная	0,37	0,034	
14-99 горно-лесная черно-земовидная	<u>17</u> <u>20</u>	<u>0,57</u> <u>0,53</u>	Парковый лиственничный лес, злаково-осоково-разнотравная	0,23	0,014	
62-00 горно-лесная черноземо-видная над месторождением	<u>34</u> <u>49</u>	<u>0,58</u> <u>0,46</u>	Разреженный лиственничный лес, разнотравно-злаковая	0,12	0,004	
49-00 чернозем обыкновенный слабо-выщелоченный	<u>19</u> <u>11</u>	<u>0,59</u> <u>0,40</u>	Разнотравно-бобово-злаковая лугово-степь	0,24	0,013	

Продолжение табл.2

1	2	3	4	5	6
16-99 чернозем южный	21 10	0,62 0,27	Полынно-караганниково-осочковая степь	0,08	0,004
32-01 горно-тундровая торфянистая	4,0 5,8	0,66 0,44	Разнотравно-осоково-злаковый ерник, злаково-разнотравная	0,09	0,023
33-01 горно-лугово-степная	4,2 4,9	0,62 0,33	Тундро-лугово-степь (остепненный луг)	0,22	0,052

Здесь в почвах обнаруживается довольно высокое процентное (1,8 – 4,7%) содержание подвижных форм, и наибольшее содержание мышьяка – 0,37 мг/кг в укосе пышного травостоя, выросшего под пологом кедрово-лиственничного леса. Очевидно, за счет перекачивания корнями травянистых растений, элемент накапливается в верхних почвенных горизонтах (Кэа=1,5). Заметим, что хвойные подстилки песчаных ленточных боров предалтайской равнины накапливают до 34 мг/кг мышьяка при также очень невысоком валовом его содержании в почвенной толще – 0,4-4,5 мг/кг [26]. Решающим фактором в процессе формирования аккумулятивного распределения мышьяка в почвах степного почвообразования, напротив, является, скорее всего, не биогенные процессы, а испарительное концентрирование. Хотя элемент накапливается в верхнем почвенном горизонте черноземов обыкновенных и южных, в укосе степной растительности его содержание минимальное >0,08мг/кг (см. табл. 2). В растительных укосах сеяных трав (эспарцет, пырей), выращенных на черноземах обыкновенных, содержание мышьяка также оказалось ниже предела обнаружения – >0,08 мг/кг сухой массы.

Содержание мышьяка в травянистой растительности горно-лесной черноземовидной почвы, сформированной в условиях напряженного литохимического фона (недалеко от месторождения, разрез 62-00 табл. 2), оказалось очень невысоким – 0,12 мг/кг, значение индекса аккумуляции (отношение содержания элемента в сухой массе растения к его содержанию в почве [6]) минимальное. Хотя концентрация валового мышьяка в почве здесь достигает 77 мг/кг, содержание его подвижных форм невысокое, и чрезмерного поступления мышьяка в растительные организмы не наблюдается.

В предварительных исследованиях мы рассматривали содержание мышьяка в основных компонентах ландшафтов – почвах, водах, растениях различных физико-географических районов Алтая. Оказалось, что в Юго-Восточном Алтае обнаруживаются повышенные концентрации (0,33-0,83 мг/кг) подвижных форм мышьяка в почвах и высокое их процентное содержание (3,4 – 20,7%) от валового, а также высокие концентрации элемента в поверхностных (2,0; 3,0 мкг/л) и подземных (1,4 – 7,3 мкг/л) водах района. Поэтому выявление макси-

мального содержания (0,78 мг/кг сухой массы) и наивысшего коэффициента биологического поглощения мышьяка (КБП=3,5) в *Panzeria lanata* (панцирий шерстистой), произрастающей в этом районе (табл. 1), а также наивысших индексов аккумуляции в растительных укосах вполне закономерно.

Понятно, что в обстановке дефицитного увлажнения перемещение мышьяка – водного мигранта – в пределах почвенных профилей или геохимически сопряженных ландшафтов Юго-Восточного Алтая весьма затруднительно. Тем не менее, в периоды сезонного увлажнения, потенциально подвижные формы этого элемента, очевидно, активно вовлекаются в биологический круговорот.

Выходы:

1. Несмотря на повышенное содержание мышьяка в почвах Алтая, уровень концентрации мышьяка в растениях находится в пределах мировых фоновых значений. Заготавливаемое на Алтае растительное лекарственное сырье можно отнести к категории экологически чистого.

2. Наиболее высоким содержанием микроэлемента отличаются: *Panzeria lanata*, *Potentilla fruticosa*, *Urtica dioica*, *Rhaponticum cartamoides*, *Plantago media*.

3. Оценки интенсивности вовлечения мышьяка в биологический круговорот травянистой растительностью Алтая совпадают с оценками А.И. Перельмана, который определил мышьяк, как элемент среднего накопления с КБП=0,п.

4. Содержание доступных растениям форм мышьяка в почвах Алтая сравнительно высокое, однако их доля от общего количества элемента в почве и форм, доступных растениям, не превышает аналогичные показатели для других территорий.

5. В почвах с естественно высоким валовым содержанием мышьяка не наблюдается увеличения интенсивности вовлечения элемента в биологический круговорот.

6. Горно-тундрово-степные ландшафты Юго-Восточного Алтая в периоды сезонного увлажнения характеризуются благоприятными условиями для вовлечения мышьяка в биологический круговорот.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-08-00438а.

Библиографический список

1. Бабошкина, С.В. Биогеохимическое поведение мышьяка в почвах Алтая / С.В. Бабошкина, А.В. Пузанов, М.А. Мальгин // Ползуновский вестник. – 2004. – №2. – С. 182-189.
2. Ильин, В.Б. Мышьяк в почвах Западной Сибири в связи с региональным мониторингом окружающей среды / В.Б. Ильин, Г.А. Конараева // Почвоведение. – 1995. – № 5. – С. 634-638.
3. Карпова, Е.А. Поглощение мышьяка почвами и минералами / Е.А. Карпова, Г.В. Мотузова, Н.Г. Зырин // Тр. ин-та эксперим. метеорол. Госкомиздата. – 1987. – С. 48-56.
4. Алтикаев, Р.С. Соединения мышьяка в почвах природных и антропогенных ландшафтов: Автoref. дис. ... канд. биол. наук. – М.: МГУ, 1986. – 24 с.
5. Гамаюрова В.С. Мышьяк в экологии и биологии / В.С. Гамаюрова. – М.: Наука, 1993. – 208 с.
6. Kabata-Pendias, A. Ecological consequences of As, Cd, Hg and Pb enrichment in European soil // Global Perspectives on Lead, Mercury and Cadmium Cycling. – SCOPE: Published by Wiley Eastern Ltd., 1994. – P. 117-129.
7. Эмсли, Дж. Элементы /Дж. Эмсли. – М.: Наука, 1988. – С. 127-128.
8. Pongratz, R. Arsenic specification in environmental samples of contaminated soils / R. Pongratz // The Science of the Total Environment. – 1998. – № 11. – P. 131.
9. Arsenic in wetland vegetation: availability, phytotoxicity and effects on plant growth and nutrition / R.D. Delaune, A.A. Carbonell, M.A. Aarabi, R.P. Gambrell // The Science of the Total Environment. – 1998. – Т. 217, № 3. – P. 189-199.

10. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
11. Straighthead disease of rice (*Oryza sativa* L.) induced by arsenic toxicity / M. R. Azizur, H. Hasegawa, M.M. Rahman [et al.] // Environmental and Experimental Botany. – 2008. – V. 62. – P. 54-59.
12. Barcelo, J. Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in northern Peru / J. Barcelo, J. Bech, C. Poschenrieder // The Science of the Total Environment. – 1997. – № 29. – P. 88-91.
13. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн. / Под ред. Э. К. Буренкова. – М.: Недра, 1996.
14. Gough, L.P. Biogeochemistry of Arsenic and Cadmium, Forty-mile River Watershed, East-Central Alaska / J.G. Crock, W.C. Day, J. Vohden // Geologic Studies in Alaska by the U.S. Geological Survey. – 1999. – P. 48-62.
15. Manninen, K.G. Specification of mobile arsenic in soil samples as a function of pH / K.G. Manninen, M. Pantsar-Kallio // The Science of the Total Environment. – 1997. – 206. – P. 190-200.
16. Smith, E. Chemistry of arsenic in soils. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils / E. Smith, R. Naidu, A.M. Alstom // Soil Environ. Qual. – 1999. – №6. – P. 1797-1726.
17. Айвазян, А.Д. Геохимия степных ландшафтов / А.Д. Айвазян, Н.С. Касимов // Вестник Моск. Университета. Сер. География. – 1979. – № 3. – С. 117-126.
18. Shacklette, H.T. Toxicity of heavy metals in the environment / H.T. Shacklette, J.A. Erdman, Th.F. Harms. – N.Y.: Dekker, 1978. – P. 1. – P. 25-68.
19. Goessler, W. Arsenic species in an arsenic hyperaccumulation fern, *pityrogramma calomelanos* / W. Goessler, K. Francesconi // The Science of the Total Environment. – 2002. – V. 284. – № 1-3. – P. 27-35.
20. Arsenic accumulation in duckweed (*Spirodela polyrhiza* L.): A good option for phytoremediation / M.A. Rahman, H. Hasegawa, U. Kazumasa [et al.] // Chemosphere. – 2007. – V. 69. – P. 493-499.
21. Карпова, Е.А. Мышьяк в почвах Сихоте-Алиинского биосферного заповедника: Автореф. дис.... канд. биол. наук / Е.А. Карпова. – М.: МГУ, 1986. – 24 с.
22. Вильямс, В.Р. Почвоведение / В.Р. Вильямс. – М.: Сельхозгиз, 1946. – 456 с.
23. Виноградов, А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А.П. Виноградов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 234 с.
24. Ориентировочно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в почвах. Гигиенические нормативы 2.1.7.020-94. – М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1995. – 6 с.
25. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман. – М.: Высш. школа, 1975. – 342 с.
26. Мальгин, М.А. Мышьяк в почвах юга Западной Сибири / М.А. Мальгин., А.В. Пузанов // Сиб. экол. журн. – 1996. – № 2. – С. 99-210.

Материал поступил в редакцию 03.12.07.

УДК 631.438

И.А. Архипов, А.В. Пузанов

АКТАШСКОЕ РТУТНОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ (ЮГО-ВОСТОЧНЫЙ АЛТАЙ) КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ПОСТУПЛЕНИЯ РТУТИ В ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Изучен уровень содержания ртути в горнорудных ландшафтах юго-восточного Алтая. Произведен сравнительный анализ содержания исследуемого элемента в объектах окружающей природной среды. Установлено, что отвалы руды являются основными носителями загрязняющих веществ, в связи с чем основные природоохранные мероприятия должны быть направлены на снижение их эмиссии в окружающую среду.

Возрастающие масштабы антропогенной деятельности обусловливают необходимость учета и прогнозирования изменений в окружающей среде, оценки возможностей сбалансированного развития экосистем, и почва, в значительной мере определяет ресурсный потенциал биосфера. Сегодня последствия ухудшения состояния почв уже выражаются в целом ряде региональных и местных экологических проблем, связанных с состоянием атмосферы, гидросфера, биоразнообразия и здоровья людей.

Акташское горнometаллургическое предприятие (АГМП) в период 1942–1990 гг. отрабатывало одноименное ртутное месторождение, из руд которого было получено 3700 т. металла. В конце 80-х годов, в связи с погашением его запасов, предприятие перешло на переработку ртутьодержащих отходов, поступающих от предприятий сибирских и уральских регионов. Акташское месторождение и АГМП находятся вне населенной местности на территории Улаганского района Республики Алтай, на юго-западном макросклоне Курайского хребта. Промышленная зона расположена на высотах 2150-2200 м в верховье р. Ярлыамы (левый приток р. Чубитка, бассейн р. Чуя), в 10 км восточнее пос. Акташ (рис. 1). Основным фактором влияния АГМП на

экологическое состояние объектов окружающей среды является воздействие отвалов некондиционных руд и пустых пород (5 млн. т.), содержащих высокие концентрации комплекса тяжелых металлов 1–3 классов токсичности (Hg, As, Sb, Zn, Cu и др.).

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЦЕЛЬ – оценить эколого-биогеохимическую обстановку в районе ртуть добывающего и ртуть перерабатывающего производства.

ЗАДАЧИ:

– проведение наблюдений с определенным пространственно-временным разрешением за концентрациями экотоксикантов в объектах окружающей среды на площади влияния АГМП;

– прогнозная оценка экологического состояния природной среды, выявление тенденций ее изменения, разработка рекомендаций по снижению загрязнения объектов окружающей среды;

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами мониторинга в районе исследований были: поверхностные воды, почвы, техноземы и растения.

Пробы природных и техногенных вод отбирали в полизтиленовую посуду.