

УДК 550.47
ББК Е 072.8

М. А. Солодухина

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии
Сибирского отделения Российской академии наук
(Чита, Россия), e-mail: mabn@yandex.ru*

Г. А. Юргенсон

*доктор геолого-минералогических наук, профессор,
Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический
университет имени Н. Г. Чернышевского (Чита, Россия), e-mail: yurgga@mail.ru*

А. Ю. Лушникова

*Институт тектоники и геофизики им. Ю. А. Косыгина Дальневосточного отделения Российской
академии наук (Хабаровск, Россия), e-mail: itig@itig.as.khb.ru*

Мышьяк в растениях природной геохимической аномалии Забайкальского края (на примере Шерловогорского рудного района)

В статье рассматриваются биогеохимические особенности поведения мышьяка (As) в травянистых и кустарниковых растениях природной геохимической аномалии Забайкальского края. Установлено, что разные виды растений обладают неодинаковой способностью его захвата. Выявлено, что такие виды растений, как *Aconogonon angustifolium* и *Artemisia gmelinii*, являются безбарьерными по отношению к мышьяку. *Aconogonon angustifolium* способен накапливать до 847,3 мг/кг, а *Artemisia gmelinii* до 138,5 мг/кг As. Обнаружено, что содержание этого элемента может значительно различаться в отдельных органах. Максимальная его концентрация выявлена в корнях и листьях, минимальная в цветках, соцветиях и плодах. В статье предложено выделять четыре класса по уровню его содержания в растении. Определено, что критическая концентрация мышьяка чаще всего встречается в корнях и листьях, а их отсутствие в плодах и семенах указывает на наличие барьеров, препятствующих его накоплению в этих органах.

Ключевые слова: мышьяк, травянистые и кустарниковые растения, органы растений, безбарьерные виды растений, биологическое накопление.

М. А. Solodukhina

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences (Chita, Russia), e-mail: mabn@yandex.ru*

G. A. Yurgenson

*Doctor of Geology and Mineralogy, professor,
Zabaikalsky State Humanitarian Pedagogical University
named after N. G. Chernyshevsky (Chita, Russia), e-mail: yurgga@mail.ru*

A. Yu. Lushnikova

*Institute of Tectonics and Geophysics named after Yu. A. Kosigin, Far Eastern Branch of the
Russian Academy of Sciences (Khabarovsk, Russia), e-mail: itig@itig.as.khb.ru*

Arsenic in Natural Geochemical Anomaly Plants of the Zabaikalsky Krai (Illustrated by Sherlovogorsky Ore Area)

The article considers biogeochemical features of arsenic (As) in grassy plants and shrubs of natural geochemical anomaly in the Zabaikalsky krai. The study shows that different kinds of plants possess unequal ability to absorb it. Such kinds of plants as *Aconogonon angustifolium* and *Artemisia gmelinii* accumulate arsenic without any barrier. *Aconogonon angustifolium* can accumulate about 847, 3 mg / kg, and *Artemisia gmelinii* - up to 138, 5 mg / kg of arsenic. Concentration of this element can considerably differ in separate organs. Its maximal concentration is in the roots and leaves and the minimal is in flowers, inflorescences and fruits. The authors of the article distinguish four classes according to its concentration level in the plant. The critical concentration of arsenic is mostly found in the roots and leaves. The absence of this element in the fruits and seeds suggests that there are barriers which prevent its accumulation in these organs.

Keywords: arsenic, grassy plants, shrubs, organs of plants, barrier-free plants, biological accumulation.

Исследования биогеохимического поведения токсикантов в природных и техногенных системах начаты в 2000 г. научно-образовательной лабораторией минералогии и геохимии ландшафта, созданной совместными решениями Ученых советов ЗабГГПУ и ИПРЭК СО РАН. В настоящее время ведутся комплексные минералого-геохимические, ландшафтно-геохимические и ботанико-биогеохимические исследования в пределах рудных районов Забайкальского края [5; 13].

Мышьяк (As), элемент, который согласно ГОСТ 17.4.1.02-83 относится к 1 классу опасности, широко развит в ландшафтах Шерловой Горы. Изучаемая территория находится в Борзинском административном районе Забайкальского края, северо-западнее посёлка Шерловая Гора и представляет собой природную геохимическую аномалию, связанную с одноименными месторождениями. Вследствие почти трехсотлетнего функционирования горной промышленности здесь образовались антропогенные ландшафты. В их компонентах обнаружено повсеместное распространение мышьяка [11]. Поэтому особое внимание направлено на изучение биогеохимического поведения этого элемента. Ранее были изучены его источники, формы и пространственное распространение в почвах района [10; 14]. В данной работе рассматриваются особенности биогеохимического перераспределения As в растениях.

Исследования проводились в течение полевых сезонов 2002–2010 гг. На территории обследования были отобраны пробы горных пород, почв и растений. Геохимическое поведение мышьяка в зоне гипергенеза в системе «горные породы – почвы» рассмотрены нами ранее [10; 15].

В задачи настоящего исследования входило:

- 1) определение концентрации мышьяка в разных видах растений;
- 2) выявление особенностей его биологического поглощения растениями и их органами;
- 3) определение интенсивности биологического захвата As растениями в разных ландшафтах.

Материалы и методы. Участки отбора проб представляют собой природные и антропогенные ландшафты. Это – собственно территория месторождения Шерловая Гора (природно-техногенный ландшафт), карьер, склады и отвалы бедных и забалансовых руд, хвостохранилище (карьерно-отвальный геотехногенный ландшафт) и фоновый участок за пределами месторождения (участок природного ландшафта). Отобраны объединенные пробы доминантных видов травянистых растений: полынь Гмелина (*Artemisia gmelinii* Weber ex Stechm.), полынь холодная (*Artemisia frigida* Willd.), таран (горец) узколистный (*Aconogonon angustifolium* Pallas), подмаренник настоящий (*Gallium verum* L.), мак голостебельный (*Papaver nudicaule* L.), лапчатка скученная (*Potentilla acervata* Sojak), пятилистник кустарниковый (*Pentaphylloides fruticosa* (L.) O. Schwarz), пятилистник мелколистный (*Pentaphylloides parvifolia* (Fischer ex Lehm.) Sojak), дендрантема Завадского (*Dendranthemum zawadskii* (Herb.) Tzvelev), Иван-чай узколистный (*Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop.); древесно-кустарниковых растений: боярышник кроваво-красный (*Crataegus sanguinea* Pallas), берёза повислая (*Betula pendula* Roth), тополь душистый (*Populus suaveolens* Fischer). Каждая проба растений формировалась из 10–30 экземпляров с площади 4x4 м. В результате общее число экземпляров растений составило около 8000 штук. Растения делили на органы. Корни и наиболее запылённые части растений промывали сначала струей проточной воды, а затем дистиллированной и высушивали до воздушно-сухого состояния [5].

Химический анализ растений проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрофотометре ICP-MS Elan DRC II Perkin Elmer (США) (нижний порог обнаружения (НПО) мышьяка 0,01 мкг/кг) в Хабаровском инновационно-аналитическом центре Института тектоники и геофизики им. Ю. А. Косыгина ДВО РАН аналитики В. Е. Зазулина, А. Ю. Будкина, Е. М. Голубева и Д. В. Авдеев.

Результаты и их обсуждение. Мышьяк в растениях. As относят к группе элементов слабого накопления и среднего захвата [2]. Его биохимическая роль практически не изучена и должна быть предметом научного исследования. Токсичность мышьяка по отношению к растениям Р. Р. Брукс [3] оценивает как сильную, Ю. В. Алексеев [1] относит его к группе умереннотоксичных элементов. Известно, что токсическое действие мышьяка связывают с его способностью конкурировать с жизненно важными элементами, например, с железом или фосфором.

Мышьяк – водный мигрант [8], поэтому основной путь поступления его в растение проходит через корневую систему. Доступность As в почве для растений ограничена наличием в ней арсенат-ионов, связанных с железом, алюминием, кальцием и магнием в твердой фазе [4].

Растительный кларк мышьяка составляет 0,1 мг/кг [12], 0,2 мг/кг [3].

Его концентрация в растениях на не загрязнённых почвах, по данным В. С. Гамауровой, – 0,01–5 мг/кг [4], по А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас они варьируют в пределах 0,009 – 1,5 мг/кг [7].

Растения по-разному поглощают мышьяк, одни – более интенсивно (дугласия), другие менее [7]. Известно, что зеленые листовые овощи содержат больше As по сравнению с фруктами [4].

Полагают, что концентрация мышьяка в растениях, не влияющая на его нормальный рост и развитие, составляет 1–1,7 мг/кг, токсичная (избыточная) 5–20 мг/кг [7]. Критическая концентрация мышьяка в листьях для сельскохозяйственных культур, снижающая продуктивность на 10%, равна 20 мг/кг [1].

Избыточные уровни содержания As в растениях зафиксированы в разных странах мира и составляют от 1,2 до 8200 мг/кг в зависимости от источника загрязнения и вида растения [7]. Тенденцию к преимущественному его накоплению листьями на площадях геотехногенных аномалий отмечают ряд зарубежных авторов. Некоторые исследователи полагают, что наибольшие количества As накапливаются в корнях и листьях [16].

В горнорудных районах, на обогащённых мышьяком почвах, на сельскохозяйственных землях, обработанных мышьяк-содержащими пестицидами, в центрах развития металлообрабатывающей промышленности, его содержание в растениях выше (до нескольких тысяч раз), чем в природных ландшафтах. Достоверно известно, что его повышенная (критическая) концентрация в листьях сельскохозяйственных культур негативно влияет на урожайность. Однако до настоящего времени, остаются неизученными вопросы, связанные с его биохимической ролью. Также не установлены толерантные виды растений, мышьякофилы и мышьякофобы. Неизвестны особенности биологической миграции и распределения As в органах растений.

Известно, что содержание того или иного химического элемента в растении или в его органах определяется в первую очередь видовой принадлежностью [6], а захват химических элементов различными органами и тканями растений связан с возрастом растения и функцией этих органов. Принято считать, что лист является индикаторным органом, тогда как цветки, плоды и семена, как правило, не отражают геохимическую обстановку в почве.

Поэтому для выявления особенностей концентрирования мышьяка в изученных растениях, нами предложено выделять классы по уровню его содержания. Первый класс – менее 0,001 мг/кг (значения близкие к НПО и ниже). Растения, произрастающие на природных почвах, содержат мышьяка до 5 мг/кг [4], поэтому второй класс содержаний – это значения от 0,001 до 5 мг/кг. Первый и второй класс условно назовём нормальной (достаточной) концентрацией As в растениях. Известно, что его токсичной концентрацией считается 5–20 мг/кг, а критической, снижающей урожайность – 20 мг/кг и более [1; 7], что соответствует третьему и четвёртому классам.

Среднестатистические данные содержания мышьяка в доминантных растениях. Среднее содержание As в почвах природного ландшафта Шерловогорского рудного района значительно превышает кларк и ПДК и составляет (в мг/кг) 11,3, природно-техногенного – 607,9, карьерно-отвального геотехногенного ландшафта – 334 [11].

Как показано в табл. 1, его максимальная концентрация в растениях фонового участка на порядок превышает растительный кларк. В антропогенных ландшафтах содержание этого элемента в растениях ещё выше. Среди представленных в табл. 1 видов растений наибольшая концентрация As обнаружена у тарана узколистного. При этом никаких видимых невооруженным глазом признаков токсического поражения растения во время полевых работ мы не наблюдали. Боярышник кроваво-красный, по-видимому, проявляет барьерный механизм по отношению к его высоким содержаниям в почве. Полынь Гмелина и таран узколистный – безбарьерные виды по отношению к мышьяку. Но известно, что столь высокое его содержание в органах полыни Гмелина может оказывать негативное влияние на репродуктивный процесс [9]. Однако, у тарана узколистного подобных нарушений установлено не было.

Таблица 1

**Содержание мышьяка в трёх доминантных видах растений
Шерловогорского рудного района**

Ландшафт	Название растения	Статистические характеристики содержания мышьяка					
		мг/кг			Σ	V, %	n
		x	Min	Max			
Природный	<i>C. sanguinea</i>	0,19	Ниже НПО	0,65	0,2	95	225
	<i>A. gmelinii</i>	0,31	Ниже НПО	1,38	0,4	143	150
	<i>A. angustifolium</i>	0,26	0,001	1,3	0,3	127	195
Природно-техногенный	<i>C. sanguinea</i>	3,07	Ниже НПО	16,4	4,4	144	360
	<i>A. gmelinii</i>	11,1	0,16	138,5	22,1	199	930
	<i>A. angustifolium</i>	26,2	0,15	847,3	100	382	1095
Карьерно-отвальный геотехногенный	<i>C. sanguinea</i>	0,5	Ниже НПО	0,9	0,5	98	45
	<i>A. gmelinii</i>	4,6	0,41	20,2	4,6	100	510
	<i>A. angustifolium</i>	15,7	5,63	38,4	13,6	87	90

Примечание: НПО – ниже порога определения (менее 0,01 мкг/кг), x – среднее содержание, min – минимальное содержание, max – максимальное содержание, σ – стандартное отклонение, V – коэффициент вариации, n – число проб.

Распределение мышьяка в органах растений. Распределение As в органах растений изученного района подчиняется общей тенденции независимо от его валового содержания в окружающей среде. Она заключается в том, что максимальные его содержания установлены в корнях и листьях, а минимальные в соцветиях, семенах и плодах. При этом длительное накопление мышьяка происходит в корнях, поскольку лист – орган временный (рис. 1–3).

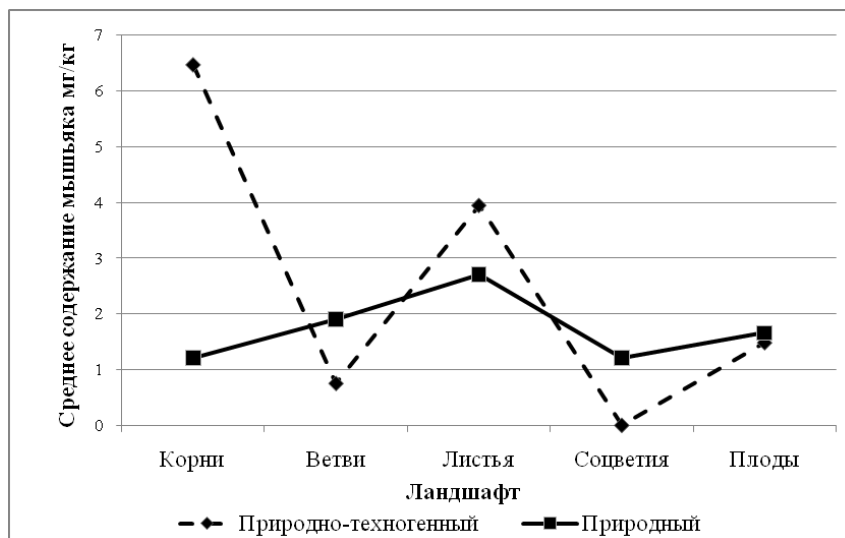


Рис. 1. Распределение мышьяка в органах боярышника кроваво-красного. На фоновом участке среднее содержание умножено на 10

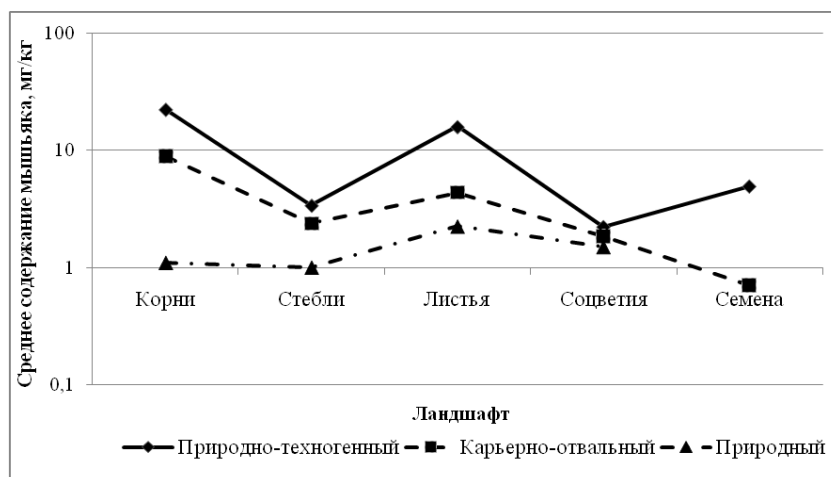


Рис. 2. Распределение мышьяка в органах полыни Гмелина. На фоновом участке среднее содержание умножено на 10

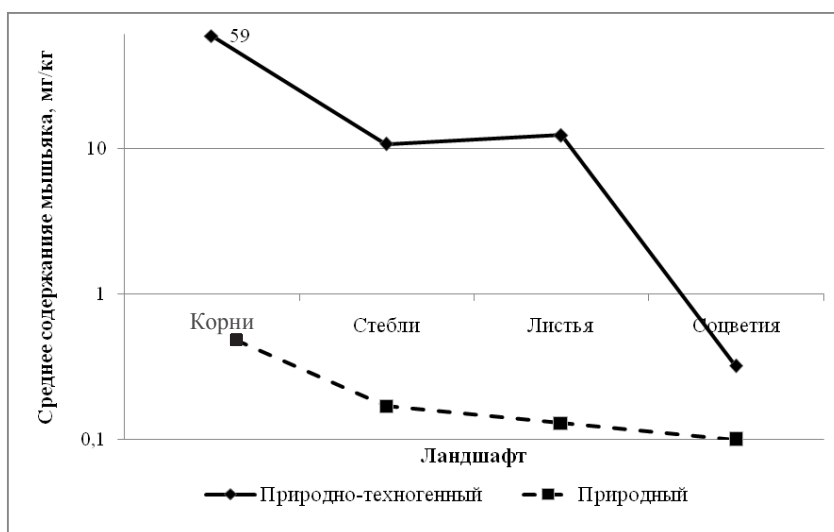


Рис. 3. Распределение мышьяка в органах тарана узколистного

Обнаружено, что в корнях частота встречаемости нормальной концентрации составляет (в %) 53, токсичной 22, критической 24 (табл. 2, рис. 4).

Таблица 2

Частота встречаемости проб растений с различной концентрацией мышьяка

Органы растений	Класс содержаний мышьяка, мг/кг				Сумма
	Менее 0,001	От 0,001 до 5	От 5 до 20	20 и более	
	Частота встречаемости, %				
Корни	1	53	22	24	100
Стебли, ветви	4	77	13	6	100
Листья	1,6	58,7	23,9	15,8	100
Цветки, соцветия	1	83	11	4	100
Плоды	25	67	8	0	100
Семена	0	44	56	0	100

В стеблях отмечается увеличение доли нормальной концентрации мышьяка до 81% по сравнению с токсичной (13 %) и избыточной (6 %).

В 60 % проб листьев растений установлена концентрация As, не превышающая нормальных значений. В 24 % случаев она токсичная, а в 16 – критическая (рис. 4).

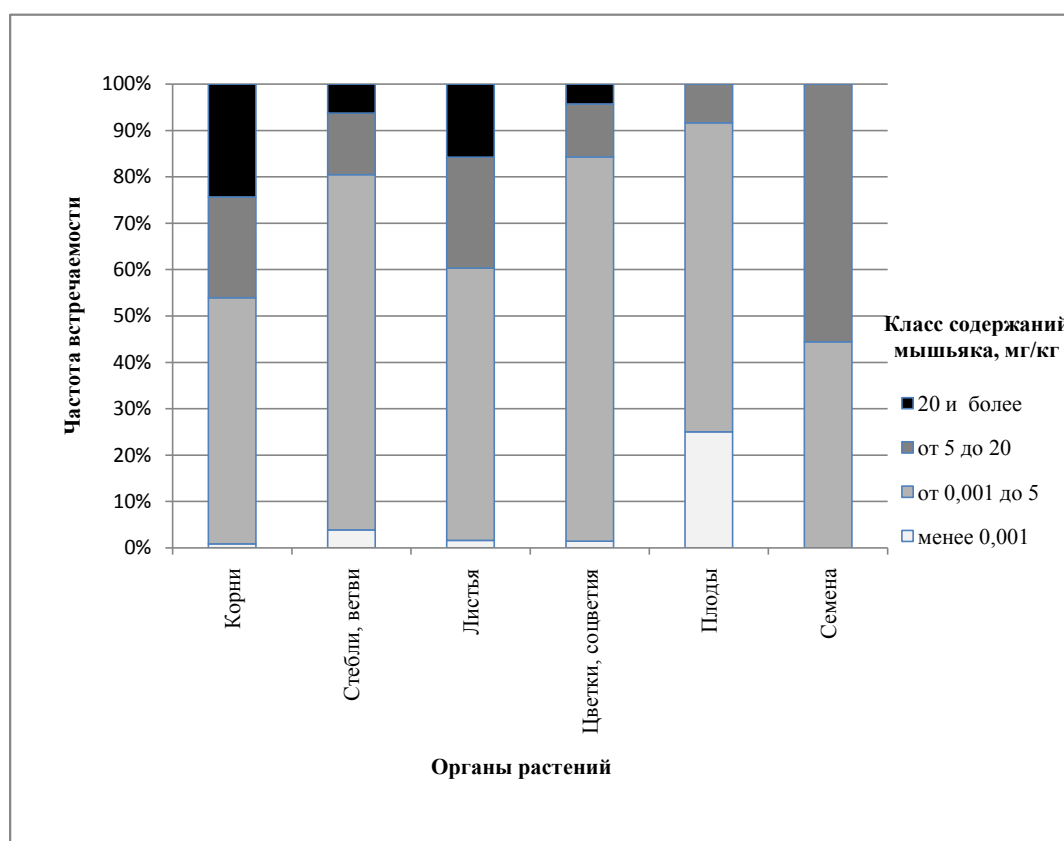


Рис. 4. Частота встречаемости образцов с разной концентрацией мышьяка

Цветки, соцветия и плоды в большинстве случаев содержат нетоксичную его концентрацию, частота встречаемости составляет (в %) 83 и 92 соответственно. При этом плоды в 25 % случаев содержали мышьяка менее 0,001 мг/кг. Доля токсичной и критической

концентрации в цветках и соцветиях невелика и составляет 11 и 4 %. В плодах последней обнаружено не было. Третий класс содержаний As в плодах составляет 8 %. Иная картина наблюдается для семян. Несмотря на то, что его критическое содержание в семенах не выявлено, доля образцов с его токсичной концентрацией самая большая по всей выборке и составляет 56 %, остальные 44 % соответствуют второму классу.

Частота встречаемости образцов с критической концентрацией As выстраивается в ряд (в порядке убывания) корни → листья → стебли → цветки и соцветия. Распределение токсичной концентрации по органам растений иное. Оно выглядит следующим образом (в порядке убывания): семена → листья → корни → стебли → цветки и соцветия → плоды.

Из анализа табл. 2 следует, что мышьяк в концентрации более 20 мг/кг, чаще накапливается в корнях и листьях, а в семенах и плодах отсутствует. Но в семенах, тем не менее, присутствует его токсичная концентрация. Подобную тенденцию (за исключением накопления мышьяка семенами) отмечали Thoresby P. и Thornton I. в 1979, для некоторых районов Великобритании [7]. Полагают, что у растений существуют так называемые «фильтры», не пропускающие излишки ионов в репродуктивные органы. Ф. Фенгер (1980) на примере нитратов установил, что в плоды проходит наименьшие их количества, а в листья – наибольшие, что явилось ещё одним подтверждением концепции о разной степени защищённости растительных органов от избыточных ионов [6].

В плодах и семенах, в отличие от корней, стеблей, листьев и цветков отсутствует критическое содержание мышьяка, что свидетельствует о присутствии фильтров или барьеров, препятствующих его накоплению.

Выводы. Максимальное содержание мышьяка установлено в корнях и листьях. В корнях этот элемент накапливается длительно. Возможно поэтому, несмотря на вынос из корней As с током растворов, движущихся к листьям, он имеет тенденцию накопления в них. Среди представленных растений боярышник кроваво-красный, по-видимому, обладает барьерностью по отношению к его высоким концентрациям в почве. Полынь Гмелина и таран узколистный относятся к безбарьерным видам растений.

Список литературы

1. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л. : Агропромиздат : Ленинградское отд-ние, 1987. 142 с.
2. Ивлев А. М. Биогеохимия: учеб. для студентов университетов по спец. «Почвоведение и агрохимия». М. : Высшая шк., 1986. 127 с.
3. Брукс Р. Р. Биологические методы поисков полезных ископаемых : пер. с англ. М. : Недра, 1986. 311 с.
4. Гамаюрова В. С. Мышьяк в экологии и биологии. М. : Наука, 1993. 208 с.
5. Гудкова О. В., Юргенсон Г. А., Солодухина М.А, Будкина А. Ю., Голубева Е. М. Биогеохимические исследования в районе Шерловогорского горнорудного района // Труды I Всероссийского симпозиума с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» и VII Всероссийских чтений памяти акад. А. Е. Ферсмана «Современное минералообразование», 7–10 ноября 2006 г. (г. Чита, Россия). С. 114–118.
6. Ильин В. Б. Элементный химический состав растений / отв. ред. д-р. биол. наук А. А. Титлянова. Новосибирск : Наука, 1985. 128 с.
7. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / пер. с англ. М. : Мир, 1989. 439 с.
8. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М. : Высш. школа, 1975. 342 с.
9. Решетова С. А. Пыльца Шерловогорского горнорудного района как индикатор негативных факторов окружающей среды // Материалы всероссийского симпозиума «Минералогия и геохимия ландшафтов горнорудных территорий», IX-е Всероссийские чтения памяти академика А. Е. Ферсмана по проблеме «Современное минералообразование». Чита, 2010. С. 78–82.
10. Солодухина М. А. Мышьяк в системе горная порода – почва – растение в ландшафтах Шерловой Горы // Материалы научной конференции и симпозиума, посвящённых 30-летию ИПРЭК СО РАН. Чита : Изд-во ЗабГГПУ, 2011. С. 46–49.

11. Солодухина М. А., Юргенсон Г. А., Смирнова О. К. Мышьяк в почвах Шерловогорского рудного района // Вестник Забайкальского центра РАЕН. 2010. № 1 (3). С. 15–19.
12. Федорчук В. П. Минеральное сырье. Мышьяк : справочник. М. : Геоинформмарк», 1999. 23 с.
13. Юргенсон Г. А., Солодухина М. А., Гудкова О. В. К основам биогеохимического мониторинга в геотехногенных ландшафтах горнорудных территорий // Вестник МАНЭБ (Спец. Выпуск). СПб.–Чита, 2006. Т. 11. № 5. С. 119–123.
14. Юргенсон Г. А., Солодухина М. А., Смирнов А. А., Смирнова О. К., Боковенко Л. С. К проблеме биологического поглощения токсичных химических элементов растениями в природных и геотехногенных системах // Вестник МАНЭБ. СПб.–Чита, 2009. Т. 14. № 3. С. 110–113.
15. Юргенсон Г. А., Гудкова О. В., Солодухина М. А., Филенко Р. А., Смирнов А. А. К методологии комплексного исследования геотехногенных ландшафтов исторических горнорудных районов // Природные ресурсы Забайкалья и проблемы геосферных исследований : материалы науч. конф., посвящ. 25-летию Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН и памяти члена-корреспондента АН СССР Федора Петровича Кренделева, 12–15 сентября 2006 г. (г. Чита, Россия). С. 287–290.
16. F. Baroni, A. Boscagli, L. A. Di Lella, G. Protano, F. Riccobono. Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy) // Journal of Geochemical Exploration. 2004. № 81. P. 1–14.

Рукопись поступила в редакцию 20.09.2011