— Экотоксикология —

УДК 631.416.2:631.631.416.3:546.19:631.445

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И ФОСФОРА В СИСТЕМЕ ПОЧВА—РАСТЕНИЕ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ АМАРАНТА НА ПОЧВАХ РАЗНЫХ ТИПОВ

© 2022 г. М. А. Ефремова^{1,*}, Ф. Адимале¹

¹ Санкт-Петербургский государственный аграрный университет 196601, Санкт-Петербург—Пушкин, Петербургское шоссе, 2, Россия *E-mail: marina_efremova@mail.ru
Поступила в редакцию 28.02.2022 г.
После доработки 31.03.2022 г.
Принята к публикации 16.05.2022 г.

В лабораторном опыте на искусственно загрязненных мышьяком почвах (дерново-подзолистой среднесуглинистой почве (Albic Retisols, WRB) и солонце гидроморфном (Gleyic Solonetz Albic, WRB)) выращивали амарант (Amaranthus cruentus L.) для сравнительной оценки распределения фосфатов и As-содержащих соединений в почвах и выявлении закономерностей накопления As растениями. В почвах был определен групповой и фракционный состав фосфатов и содержание As в полученных вытяжках. При увеличении содержания мышьяка в дерново-подзолистой почве масса амаранта существенно возрастала (r = 0.90). Мышьяк, внесенный в солонец, ингибировал рост амаранта (r = -0.94). Содержание металлоида в растениях на изученных почвах изменялось прямо пропорционально его содержанию в почве. Коэффициенты накопления Аѕ амарантом из солонца гидроморфного в среднем в опыте были больше в 3.3 раза, чем из дерново-подзолистой почвы. Содержание гидролизуемых фосфатов в дерново-подзолистой почве составило 52% от валового содержания фосфора, в солонце гидроморфном – 23%. При этом в солонце 77% гидролизуемых фосфатов входило в наиболее растворимые фракции однозамещенных и двухзамещенных фосфатов, в дерново-подзолистой почве — 49% активных фосфатов. Содержание гидролизуемых Аѕ-содержащих соединений в дерново-подзолистой почве было в 3.8 раза меньше, чем в солонце при сопоставимом валовом содержании элемента в обеих почвах. В целом это обеспечило высокую доступность Аѕ растениям амаранта на солонце по сравнению с дерново-подзолистой почвой.

Ключевые слова: мышьяк, групповой состав фосфатов, амарант, дерново-подзолистая почва, солонец гидроморфный.

DOI: 10.31857/S0002188122080051

ВВЕДЕНИЕ

С точки зрения санитарно-гигиенической безопасности продукции растениеводства необходимо изучать влияние различных компонентов педосферы на поведение экотоксикантов в системе почва—растение. Мышьяк относится к токсикантам 1-го класса опасности. Его содержание в организме человека на 40% обусловлено потреблением продуктов, содержащих этот металлоид [1]. Таким образом, мышьяк мигрирует по пищевой цепи, первоначально накапливаясь в растениях.

Фоновые уровни содержания As в почвах мира варьируют от 0.1 до 95 мг/кг [2, 3]. Распределение мышьяка в системе почва—растение зависит от свойств почвы, в которой элемент может находиться в виде индивидуальных химических соединений различной растворимости, в адсорбирован-

ном состоянии, в составе первичных и вторичных минералов, в соединениях с органическими веществами. А.И. Перельман отнес мышьяк к слабоподвижным элементам [4]. Комплексные анионы AsO_{2}^{-} , AsO_{4}^{3-} , $HAsO^{2-}$, $H_{2}AsO_{3}^{-}$ рассматриваются как подвижные формы As в почве [3], из них наиболее распространенная форма соединений мышьяка в условиях окружающей среды - арсенат-ион (AsO_4^{3-}) ; мышьяк в форме арсенит-иона (AsO_3^{3-}) доминирует при низких показателях окислительновосстановительного потенциала и рН почвы. Показано, что величина показателя рН почвы оказывает важнейшее влияние на накопление мышьяка растениями из почвы [3, 5]. При этом в почвенных условиях с близкими величинами рН мышьяк менее доступен растениям из почвы с аэробной средой и высоким окислительно-вос-

Таблица 1. Схема опыта

| Вариант | Доза* As, мг/кг абсолютно-сухой почвы | Валовое содержание As в почве после загрязнения (C_{Π}), мг/кг абсолютно сухой почвы | | | | |
|------------------------------------|--|--|---------|--|--|--|
| | аосолютно-сухой почвы | дпп** | солонец | | | |
| $1. N_{200} P_{250} K_{250}$ (фон) | _ | 5.2 | 4.4 | | | |
| 2. $\Phi_{OH} + As_1$ | 2 | 7.2 | 6.4 | | | |
| 3. Φ он + As_2 | 4 | 9.2 | 8.4 | | | |
| 4. $\Phi_{OH} + As_3$ | 6 | 11.2 | 10.4 | | | |
| 5. $\Phi_{OH} + As_4$ | 8 | 13.2 | 12.4 | | | |
| 6. Фон + As_5 | 10 | 15.2 | 14.4 | | | |

^{*}Доза — количество As, внесенное в почву при закладке опыта.

становительным потенциалом, чем из почвы с анаэробной средой.

Мышьяк может удерживаться в твердой фазе почвы полуторными оксидами железа и алюминия путем осаждения с ними [6, 7], а также органическим веществом [8]. Гидроксиды железа наиболее активно удерживают мышьяк при рН 8.0, гидроксиды алюминия — при рН 4.0. В аналогичных условиях сорбируется почти в 3 раза больше арсенат-ионов, чем арсенит-ионов. Адсорбция Аз гуминовыми кислотами высока в диапазоне рН 5.0—7.0, а также при большом содержании кальция в гуминовых кислотах [9—12]. В кислой среде гуминовые кислоты могут внести больший вклад в удержание Аз, чем глинистые минералы и оксиды металлов [13, 14].

На поведение микроэлементов в системе почва-растение существенное влияние оказывают их химические элементы-аналоги. Химические свойства фосфора и мышьяка схожи. Элементы входят в 5-ю группу периодической системы, имеют близкие размеры атомного радиуса, величины потенциала ионизации и электроотрицательности. Оба элемента образуют оксианионы в степени окисления +5. Согласно литературным данным [6], мышьяк поступает в корневую систему растений в форме арсенатов, которые нарушают метаболизм фосфатов в организме растений (фосфорилирование и синтез АТФ). Доказательством схожести геохимического поведения мышьяка и фосфора является тот факт, что в фосфатных горных породах относительно высоко содержание As (от 6.6 до 121 мг/кг) по сравнению со средним содержанием мышьяка в нефосфатных породах (от 1.8 до 6.6 мг/кг) [2]. Фосфаты способны конкурировать с As за места сорбции в почвенной среде в экологически важных диапазонах рН [15, 16]. По данным [16, 17], конкуренция со

стороны анионов PO₄³⁻ препятствует прочному закреплению оксианионов мышьяка при адсорбции частицами гидроксидов железа. Увеличение подвижности мышьяка в почве при возрастании содержания в ней фосфатов способствует накоплению металлоида растениями [18]. По другим данным, фосфор способствует снижению накопления растениями мышьяка из почвы [2, 3].

Цель работы — сравнительная оценка распределения фосфатов и As-содержащих соединений в пахотном горизонте дерново-подзолистой почвы (Albic Retisols, WRB) и солонца гидроморфного (Gleyic Solonetz Albic, WRB) и выявление закономерностей накопления As растениями амаранта (Amaranthus cruentus L.) из этих почв.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыт по исследованию накопления As амарантом из дерново- подзолистой среднесуглинистой почвы и солонца гидроморфного был заложен в лабораторных условиях. Схема опыта состояла из 6-ти вариантов, в которых были созданы различные уровни загрязнения почвы мышьяком (табл. 1). Опыт проводили в пластиковых сосудах, масса абсолютно сухой почвы в каждом сосуде составляла 300 г. Повторность опыта трехкратная.

Валовое содержание мышьяка в почвах, отобранных для опыта, было больше предельно-допустимой концентрации элемента (ПДК) более чем в 2 раза и составляло в солонце 4.4 мг/кг почвы, в дерново-подзолистой почве — 5.2 мг/кг. Искусственное загрязнение почв экотоксикантом создавали на 5-ти уровнях за счет внесения в почву раствора Na_3AsO_3 . В результате, валовое содержание As в почвах опыта превышало ПДК элемента в 2—7 раз.

^{**}дпп – дерново-подзолистая почва.

| , , | Прокаленный | Анионы | | | | Катионы | | | | |
|------|-------------|-------------------|-----------------|----------|------|------------------|-----------|-----------------|----------------|------|
| | остаток | HCO ₃ | Cl ⁻ | NO_3^- | Σ | Ca ²⁺ | Mg^{2+} | Na ⁺ | K ⁺ | Σ |
| % | | ммоль/100 г почвы | | | | | | | | |
| 0.24 | 0.09 | 0.92 | 0.88 | 1.77 | 3.57 | 0.62 | 0.27 | 2.39 | 0.55 | 3.83 |

Таблица 2. Характеристика водной вытяжки солонца гидроморфного

Согласно литературным данным, овощные виды амаранта, к которым относится и Amaranthus cruentus L., требуют высокого уровня удобренности почвы [19]. В связи с этим в качестве фона в почву были внесены минеральные удобрения (мочевина, простой суперфосфат и калий сернокислый) в дозах, рекомендованных для выращивания овощных культур в вегетационных опытах [20]. После загрязнения мышьяком и внесения удобрений почву инкубировали в течение 1 мес. при комнатной температуре в лабораторном помешении, влажность почвы в течение опыта поддерживали на уровне 70% ПВ. Далее в сосуды были высеяны семена амаранта. После прорастания амаранта в каждом сосуде было оставлено по 10 растений. Уборку амаранта проводили на 27-е сут вегетации. После уборки и учета массы растений в каждом опытном варианте составляли объединенную растительную пробу для определения содержания мышьяка. К химическому анализу растения были подготовлены путем мокрого озоления в смеси концентрированных кислот НОО3 и $HClO_4$ (1:5). Содержание As в подготовленных растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Varian AAS-240 VGA-77. Коэффициент накопления (**KH**) As амарантом определен как отношение содержания элемента в абсолютно сухой массе растений к валовому содержанию в абсолютно сухой почве. Вынос элемента растениями из почвы рассчитан как произведение их массы в сосуде на содержание в них мышьяка.

В почвах 2-х вариантов опыта, загрязненных мышьяком в количестве 6 и 10 мг/кг, был определен групповой и фракционный состав фосфатов (по методу Гинзбург и Лебедевой) [21]. Фосфаты последовательно извлекали из почвы различными растворителями. В ходе анализа сначала выделяли фракцию наиболее растворимых форм фосфатов щелочных и щелочноземельных элементов (Ca-P_I — аммонийно-молибдатная вытяжка). Затем извлекали фракцию менее растворимых форм фосфатов, связанных с кальцием и магнием, а также с закисными формами железа (Ca-P_{II} — ацетатно-молибдатная вытяжка). После этого выделяли фосфаты, связанные с алюминием и железом (Al-P, Fe-P — фтораммонийная и щелоч-

ная вытяжки соответственно) и, наконец, фракцию высокоосновных труднорастворимых фосфатов (Са-Р_{III} — сернокислая вытяжка). Фосфаты всех вышеуказанных вытяжек в сумме относят к гидролизуемым или активным фосфатам почвы. Наименее растворимая часть фосфатов, оставшаяся в почве после всех химических обработок, — это негидролизуемые фосфаты. В выделенных фракциях было определено содержание мышьяка на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой "Оптима-2100 DV".

Основные результаты, полученные в исследовании, подвергали математической обработке методами корреляционного и дисперсионного анализов.

Для постановки опыта использовали солонец гидроморфный луговой нитратный высокосолончаковатый слабозасоленный глубокий малогумусный глыбистый легкого гранулометрического состава [22]. Почва для опыта была отобрана на участке приморской низменности Бенина с глубиной залегания грунтовых вод ≈3 м от поверхности и верхней границей солевых выделений на уровне 48 см от поверхности. Почва была извлечена из надсолонцового пахотного горизонта глубиной 18-20 см. Содержание органических веществ в солонце было низким (0.88%), $pH_{H,O}$ 8.4, содержание обменного Na - 7.85 ммоль(экв)/100 г почвы, емкость катионного поглощения почвы — 23.5 ммоль(экв)/100 г [23]. Содержание подвижных соединений фосфора и калия в почве составляло соответственно: 543 мг $P_2O_5/к$ г и 215 мг К₂О/кг почвы. Очень высокое содержание фосфора могло быть связано с насыщенностью верхнего горизонта почвы остатками раковин морских животных. Для солонца характерен нитратный тип засоления (табл. 2), анионы CO_3^{2-} и SO^{2-} в водной вытяжке не обнаружены. Среди водорастворимых веществ почвы большая доля приходилась на органические вещества – ≈62%.

Дерново-подзолистая среднесуглинистая почва была отобрана для опыта в Гатчинском р-не Ленинградской обл. из пахотного горизонта, мощность которого составляла 27 см. Агрохимические показатели дерново-подзолистой почвы

| Таблица 3. Воздушно-сухая масса амаранта и показатели накопления Аѕ амарантом из дерново-подзолистой поч- |
|---|
| вы и солонца гидроморфного |

| Вариант | Дерно | во-подзолистая | почва | Солонец гидроморфный | | | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------|--|--|
| | $M_{\rm p}$, г/сосуд | $C_{ m p}$, мг/кг | $A_{\rm p}$, мкг/сосуд | $M_{\rm p}$, г/сосуд | $C_{ m p}$, мг/кг | $A_{\rm p}$, мкг/сосуд | | |
| 1. NPK (фон) | 0.067 | _ | _ | 0.247 | _ | _ | | |
| 2. Фон + As_1 | 0.071 | 0.02 | 0.001 | 0.168 | 0.06 | 0.010 | | |
| 3. $\Phi_{OH} + As_2$ | 0.111 | 0.09 | 0.010 | 0.140 | 0.43 | 0.060 | | |
| 4. $\Phi_{OH} + As_3$ | 0.227 | 0.17 | 0.039 | 0.106 | 0.65 | 0.069 | | |
| 5. $\Phi_{OH} + As_4$ | 0.202 | 0.26 | 0.053 | 0.096 | 0.65 | 0.062 | | |
| 6. $\Phi_{OH} + As_5$ | 0.212 | 0.32 | 0.068 | 0.083 | 0.80 | 0.066 | | |
| Среднее | 0.148 | 0.17 | 0.034 | 0.140 | 0.52 | 0.053 | | |
| σ^* | 0.074 | 0.12 | 0.028 | 0.061 | 0.29 | 0.024 | | |
| HCP_{05} | 0.083 | _ | _ | 0.127 | _ | _ | | |
| r (от $M_{ m p}$) | _ | 0.85 | 0.89 | _ | -0.98 | -0.83 | | |
| r (ot C_{Π}) | 0.90 | 1.0 | 0.99 | -0.94 | 0.93 | 0.74 | | |

Примечание. $M_{\rm p}$ — абсолютно-сухая масса растений, $C_{\rm p}$ — содержание As в растениях (в пересчете на абсолютно-сухую массу), A — вынос As растениями, σ — стандартное отклонение, r (от $C_{\rm II}$) — коэффициент корреляционной связи каждого показателя и валового содержания As в почве.

были определены по методикам ГОСТ. Почва хорошо окультурена, для нее характерны повышенное содержание органического вещества (4.9%), нейтральная реакция среды $(pH_{KCI}\,6.2)$, очень высокое содержание подвижного фосфора — 350 мг/кг и высокое содержание обменного калия — 185 мг/кг. Емкость катионного поглощения почвы составляла 20 ммоль(экв)/100 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масса амаранта, выращенного на дерновоподзолистой почве (табл. 3), увеличивалась при
возрастании содержания в ней мышьяка (r = 0.90). Эффект стимуляции роста растений под действием мышьяка наблюдали и ранее [15]. Предполагается, что он частично обусловлен стерилизацией
почвы, уничтожением патогенной микрофлоры.
Достоверное увеличение массы амаранта в опыте
отмечено, начиная с варианта, где доза внесения
Аѕ составила 6 мг/кг почвы, а общее содержание
элемента равна 10.4 мг/кг абсолютно сухой почвы.

Мышьяк, внесенный в солонец, ингибировал рост амаранта, масса растений снижалась при увеличении содержания As в почве (r=-0.94). При загрязнении этой почвы мышьяком в дозе 2 мг/кг (валовое содержание As равно 6.4 мг/кг) фитотоксический эффект составил 32%, достоверное снижение массы растений (57%) зафиксировано при загрязнении почвы мышьяком в количестве 6 мг/кг почвы.

Таким образом, несмотря на то что валовое содержание мышьяка в солонце гидроморфном и дерново-подзолистой почве было сопоставимым, фитотоксичность мышьяка проявилась только на солонце.

Содержание мышьяка в растениях амаранта на дерново-подзолистой почве было в среднем в 3 раза меньше, чем на солонце. Доступное для растений количество этого микроэлемента в солонце могло быть больше, чем в дерново-подзолистой почве из-за значительной щелочности почвенной среды, в которой мышьяк подвижнее в условиях хорошей аэрации обеих почв [24], созданных при проведении опыта. Кроме этого, в дерново-подзолистой почве значительно больше содержание органического вещества, которое играло существенную роль в сорбции мышьяка [3]. Следует добавить, что произрастающие на солонце растения были ослаблены солевым стрессом, и это, вероятно, снижало избирательную способность корневой системы растений по отношению к токсичному элементу.

Концентрация As в растениях амаранта возрастала прямо пропорционально валовому содержанию металлоида как в дерново-подзолистой почве (r = 1.0), так и в солонце (r = 0.93).

Связь между коэффициентами накопления мышьяка амарантом и валовым содержанием элемента в дерново-подзолистой почве также описали прямолинейной зависимостью (рис. 1), корреляционная связь между этими показателя-

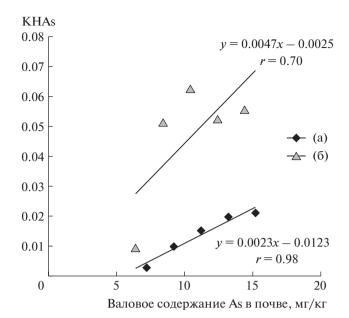


Рис. 1. Зависимость коэффициентов накопления As амарантом от его валового содержания в почве (а - дерново-подзолистая почва, б - солонец).

ми была тесной (r=0.98), существенная на 5%-ном уровне значимости. Для солонца линейная зависимость между данными показателями была менее выражена, корреляционная связь несущественна. При увеличении валового содержания мышьяка в солонце >10.4 мг/кг концентрация As в растениях, коэффициент накопления и вынос этого элемента амарантом не изменялись на фоне снижения массы растений.

Согласно литературным данным [5, 15–18], поведение химических элементов-аналогов —

фосфора и мышьяка в системе почва-растение имеет общие черты, что способствует изучению механизма распределения мышьяка в почве через распределение фосфора. В двух вариантах опыта, при загрязнении почвы Аѕ в дозах 6 и 10 мг/кг почвы определили фракционный и групповой состав фосфатов. Увеличение загрязнения дерновоподзолистой почвы мышьяком привело к возрастанию 2-х активных фракций гидролизумых фосфатов: однозамещенных фосфатов кальция (Са-Р_I) и фосфатов алюминия (Al-P). Наиболее заметно, в 2.5 раза, возросло содержание однозамещенных фосфатов (табл. 4). Сравнительный анализ этих данных позволил предположить, что внесение мышьяка в дерново-подзолистую почву способствовало снижению активности сообщества микроорганизмов, в том числе микроорганизмов, мобилизующих фосфор из почвы. В итоге, в варианте с более высокой степенью загрязнения почвы мышьяком для растений стала доступной более значимая, с точки зрения их питания, доля общего количества макроэлемента. В этих условиях достоверно возрастала масса амаранта (табл. 3).

В среднем в 2-х вариантах отмечено высокое содержание гидролизуемых фосфатов в дерновоподзолистой почве — 52.2% от общего содержания почвенных фосфатов (рис. 2), что объясняется внесением удобрений. Гидролизуемые фосфаты были относительно равномерно распределены по выделенным фракциям (рис. 3).

Несмотря на применение удобрений на солонце, в групповом составе фосфатов гидролизуемые соединения фосфора составили только 23% (рис. 2). Количество негидролизуемых фосфатов в солон-

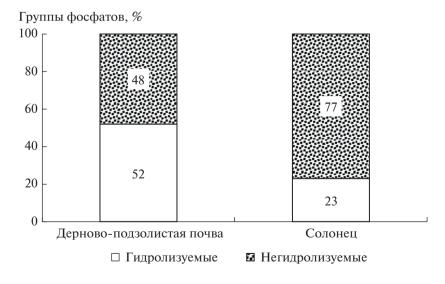


Рис. 2. Групповой состав фосфатов почв разных типов (% от валового содержания фосфора в почве): (а) — дерновоподзолистая почвы, (δ) — солонец.

Таблица 4. Фракции фосфатов и Аѕ-содержащих соединений в почвах разных типов

| | Вытяжки | | | | | | | | | | |
|---|---------------------------|-----------------|--------------------------|------------------|---------------------|----------|-----------|-----|---------------------|------|-------|
| Доза As, мг/кг почвы | аммонийно- молибдатная | | ацетатно- молибдатная | | фтор- аммонийная | | щелочная | | сернокислая | | Σ |
| | Ca | -P _I | Ca- | -P _{II} | Al | -P | Fe-P | | Ca-P _{III} | | |
| Фосфаты | | | | | | | | | | | |
| Дерново-подзолистая среднесуглинистая почва | | | | | | | | | | | |
| | мг/кг | %* | мг/кг | % | мг/кг | % | мг/кг | % | мг/кг | % | мг/кг |
| 6 | 214 | 7.2 | 454 | 15.2 | 213 | 7.1 | 251 | 8.4 | 395 | 13.2 | 1527 |
| 10 | 534 | 17.8 | 334 | 11.2 | 245 | 8.2 | 219 | 7.3 | 267 | 8.9 | 1599 |
| Среднее | 374 | 12.5 | 394 | 13.2 | 229 | 7.6 | 235 | 7.9 | 331 | 11.0 | 1563 |
| σ | 226 | _ | 85 | _ | 23 | _ | 23 | | 90 | _ | 51 |
| Солонец гидроморфный | | | | | | | | | | | |
| 6 | 533 | 9.4 | 517 | 9.1 | 182 | 3.2 | 25.8 | 0.4 | 93.8 | 1.6 | 1352 |
| 10 | 533 | 9.4 | 493 | 8.7 | 164 | 2.9 | 18.7 | 0.3 | 90.6 | 1.6 | 1299 |
| Среднее | 533 | 9.4 | 517 | 9.1 | 182 | 3.2 | 25.8 | 0.4 | 93.8 | 1.6 | 1352 |
| σ | 0.0 | _ | 17 | _ | 13 | _ | 5.0 | _ | 2.3 | _ | 38 |
| | | | • | As-соде | ржащие | соединен | ия | | | | • |
| | | | Дерново | -подзоли | стая сред | | нистая по | чва | | | |
| | мг/кг | %* | мг/кг | % | мг/кг | % | мг/кг | % | мг/кг | % | мг/кг |
| 6 | 1.8 | 16.2 | _** | _ | _ | _ | _ | _ | 1.5 | 13.4 | 3.3 |
| 10 | 1.2 | 7.8 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | 1.5 | 9.7 | 2.7 |
| Среднее | 1.5 | 12.0 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | 1.5 | 11.5 | 3.0 |
| σ | 0.5 | 5.9 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | 0.0 | _ | 0.4 |
| Солонец гидроморфный | | | | | | | | | | | |
| 6 | 9.7 | 93.6 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | 9.7 |
| 10 | 9.9 | 68.8 | _ | _ | _ | _ | 0.7 | 4.9 | 1.7 | 11.5 | 12.3 |
| Среднее | 9.8 | 81.2 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | 11.0 |
| σ | 0.1 | 17.5 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | 1.8 |

^{*}Приведена доля от валового содержания элемента в почве, %.

це было в 3 раза больше, чем в дерново-подзолистой почве. Можно предположить, что запас нерастворимых соединений фосфора обеспечен большим содержанием в солонце обломков раковин морских животных, содержащих этот элемент в своем составе.

Среди гидролизуемых фосфатов в солонце гидроморфном наибольшую долю занимали их наиболее растворимые фракции: однозамещенные и двухзамещенные фосфаты, которые включали 77% активного фосфора почвы (рис. 3). Абсолютное содержание этих фракций фосфатов в солонце было в 1.4 раза больше, чем в дерновоподзолистой почве. По-видимому, к ним относятся не только фосфаты кальция, но в значительной степени — фосфаты натрия, т.к. этот эле-

мент преобладал в водной вытяжке из почвы (табл. 2).

Данные содержания мышьяка в вытяжках, выполненных по методу Гинзбург и Лебедевой, показали, что после загрязнения дерново-подзолистой почвы Аѕ прочно закрепился в ее твердой фазе, т.к. доля активных соединений Аѕ была невысокой и в среднем в 2-х вариантах опыта составила 23.5% (табл. 4). При этом мышьяк гидролизуемых соединений равномерно распределился между легкорастворимой фракцией однозамещенных фосфатов кальция и фракцией труднорастворимых трехосновных фосфатов кальция. Предположительно, к этим фракциям приурочены соответственно однозамещенные арсенаты (арсениты) кальция и трехзамещенные арсенаты.

^{**}Аѕ не обнаружен.

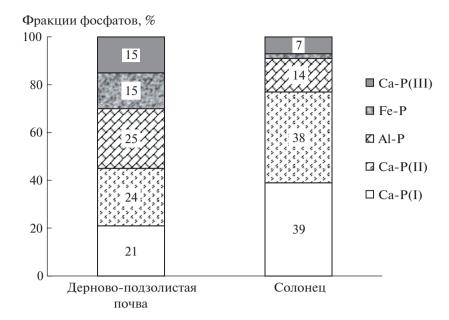


Рис. 3. Фракционный состав фосфатов в почвах разных типов, % от общего содержания гидролизуемых фосфатов.

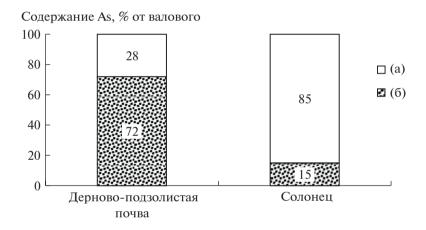


Рис. 4. Содержание мышьяка в разных группах фосфатов: (а) — гидролизуемые фосфаты, (б) — негидролизуемые фосфаты (на примере варианта с максимальным загрязнением почвы мышьяком).

Содержание микроэлемента в других фракциях было меньше предела обнаружения.

В варианте с максимальным загрязнением солонца мышьяком количество гидролизуемых соединений мышьяка составило 85% от общего содержания этого элемента в почве (рис. 4). Среди гидролизуемых соединений металлоида наиболее велика была доля Аѕ-содержащих соединений во фракции однозамещенных фосфатов почвы (рис. 5). Значительное содержание мышьяка в составе наиболее подвижной фракции было связано с высоким показателем рН почвы, что согласовалось с данными работы [24]. По-видимому, мышьяк этой фракции солонца был представлен днозамещенными арсенатами кальция и натрия.

В среднем в 2-х вариантах опыта количество гидролизуемых соединений As в солонце было в 3.8 раза больше, чем в дерново-подзолистой почве (рис. 4). Вследствие этого средняя в опыте величина KH As растениями амаранта на этой почве была в 3.4 раза больше, чем на дерново-подзолистой почве.

Так как масса амаранта, произраставшего на почвах 2-х типов, в среднем существенно не различалась (табл. 2), то на единицу массы растений на солонце в среднем приходилось в 6.5 раза больше легкоподвижного мышьяка (аммонийномолибдатная вытяжка), чем на дерново-подзолистой почве.



Рис. 5. Содержание мышьяка в разных фракциях гидролизуемых фосфатов (на примере варианта с максимальным загрязнением почвы мышьяком).

ВЫВОДЫ

- 1. При увеличении содержания мышьяка в дерново-подзолистой почве масса растений амаранта существенно возрастала (r=0.90). Мышьяк, внесенный в солонец, ингибировал рост амаранта (r=-0.94), при этом достоверное снижение массы растений по отношению к контролю зарегистрировано при валовом содержании As в почве равном $10.4 \, \text{мг/кг}$.
- 2. Содержание As в растениях амаранта как на дерново-подзолистой почве, так и на солонце, возрастало прямо пропорционально степени загрязнения почвы токсикантом (r = 1.0 и r = 0.93 соответственно).
- 3. Коэффициенты накопления As амарантом из солонца гидроморфного в среднем в опыте были в 3.3 раза больше, чем из дерново-подзолистой почвы. По-видимому, доступное для растений количество мышьяка в солонце гидроморфном было больше, чем в дерново-подзолистой среднесуглинистой почве из-за более высокого показателя рН солонца, более высокого содержания органического вещества в дерново-подзолистой почве, а также из-за условий солевого стресса, в которых оказались растения амаранта при выращивании на солонце.
- 4. Через 2 мес после внесения простого суперфосфата содержание гидролизуемых фосфатов в дерново-подзолистой почве составило 52% от валового содержания фосфора, в солонце гидроморфном 23%. В солонце на долю наиболее растворимых фракций однозамещенных и двухзамещенных фосфатов пришлось 77% гидролизу-

емых фосфатов, в дерново-подзолистой почве — 49% активных фосфатов.

5. Содержание гидролизуемых As-содержащих соединений в дерново-подзолистой почве было в 3.8 раза меньше, чем в солонце гидроморфном при сопоставимом валовом содержании элемента в обеих почвах. В солонце однозамещенные соединения мышьяка составили 89% от общего количества гидролизуемых соединений металлоида. Вероятно, это обеспечило высокую доступность As растениям амаранта на солонце по сравнению с дерново-подзолистой почвой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Colangelo E.P., Guerinot M.L.* Put the metal to the petal: metal uptake and transport throughout plants // Curr. Opin. Plant Biol. 2006. V. 9. P. 322–330.
- 2. Саркар Д., Датта Р. Концентрация и биодоступность мышьяка в почвах с разными свойствами: исследование почв во Флориде // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация / Под ред. Прасада М.Н.В., Саджвана К.С., Найду Р. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. С. 104—122.
- 3. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Изд-во "Мир", 1989. 439 с.
- 4. *Перельман А.И*. Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. 527 с.
- 5. Talukder A.S.M.H.M., Meisner C.A., Sarkar M.A.R., Islam M.S., Sayre K.D., Duxbury J.M., Lauren J.G. Effect of water management, arsenic and phosphorus levels on rice in a high-arsenic soil—water system: II. Arsenic uptake // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2012. V. 80. P. 145–151.

- 6. Awasthi S., Chauhan R., Srivastava S., Tripathi R.D. The journey of arsenic from soil to rice // Front. Plant Sci. V. 8: 1007. https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01007
- Jacobs L.W., Syers J.K., Keeney D.R. Arsenic sorption by soils // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1970. V. 34. Is. 5. P. 750–754.
- 8. Beesley L., Inneh O.S., Norton G.J., Moreno-Jimenez E., Pardo T., Clementer R., Dawson J.J.C. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil // Environ. Pollut. 2014. V. 186. P. 195–202.
- 9. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1982. 283 с.
- Hu H., Allard B., Grimvall A. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials // Water Air Soil Pollut. 1988. V. 40. P. 293

 305
- 11. Weng L., Van Riemsdijk W.H., Hiemstra T. Effects of fulvic and humic acids on arsenate adsorption to goethite: experiments and modeling // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43(19). P. 7198–7204.
- 12. *Ильин В.Б., Сысо А.И.* Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
- 13. *Thanabalasingam P., Pickering W.F.* Arsenic sorption by humic acids // Environ. Pollut. Ser. B. 1986. V. 12. P. 233–246.
- 14. Zayre I., Gonzalez A., Krachler M., Cheburkin A.K., Shotyk W. Spatial distribution of natural elements of arsenic, selenium, and uranium in a minerotrophic peat-

- land, Cola di Lago, Canton Ticino, Switzerland // Environ. Sci. Technol. 2006, V. 40, P. 6568–6574.
- 15. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Зырина Н.Г., Садовниковой Л.К. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
- Manning B.A., Goldberg S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals // Soil Sci. Amer. J. 1996. V. 60. P. 121–131.
- 17. *Jackson B.P., Miller W.P.* Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides // Soil Sci. Amer. J. 2000. V. 64. P. 1616–1622.
- 18. *Cao X.*, *Ma Lena Q*. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressuretreated wood // Environ. Pollut. 2004. V. 132. Is. 3. P. 435–442.
- Бреус И.П. Продуктивность, химический состав и удобрение амаранта, выращиваемого на зеленую массу // Агрохимия. 1997. № 10. С. 62–74.
- 20. Журбицкий З.И. Теория и практика вегетационного метода. М.: Наука, 1968. 266 с.
- 21. Агрохимические методы исследования почв / Под ред. Соколова А.В. М.: Наука, 1975. 656 с.
- 22. Егоров В.В., Иванова Е.Н., Фридланд В.М., Розов Н.И. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 225 с.
- Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 244 с.
- 24. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высш. шк., 1988. 328 с.

Distribution of Arsenic and Phosphorus in the Soil—Plant System when Growing Amaranth on Different Types of Soils

M. A. Efremova^{a,#} and F. Adimale^a

^a Sankt-Petersburg State Agrarian University Peterburgskoe shosse 2, Sankt-Petersburg—Pushkin 196601, Russia [#]E-mail: marina efremova@mail.ru

In laboratory experiment on artificially polluted arsenic soils (sod-podzolic medium loamy soil (Albic Retisols, WRB) and hydromorphic salt (Gleic Solonetz Albic, WRB)) amaranth (*Amaranthus cruentus* L.) was grown to comparatively assess the distribution of phosphates and As-containing compounds in soils and to identify patterns of As accumulation by plants. The group and fractional composition of phosphates and the As content in the obtained extracts were determined in the soils. With an increase in the arsenic content in sod-podzolic soil, the mass of amaranth increased significantly (r = 0.90). Arsenic introduced into the salt shaker inhibited the growth of amaranth (r = -0.94). The metalloid content in plants on the studied soils varied in direct proportion to its content in the soil. The coefficients of accumulation of As by amaranth from hydromorphic salt on average in the experiment were 3.3 times greater than from sod-podzolic soil. The content of hydrolyzable phosphates in the sod-podzolic soil was 52% of the total phosphorus content, in the hydromorphic salt -23%. At the same time, 77% of hydrolyzable phosphates in the salt lake were included in the most soluble fractions of single-substituted and double—substituted phosphates, 49% of active phosphates in sod-podzolic soil. The content of hydrolyzable As-containing compounds in sod-podzolic soil was 3.8 times less than in saline with a comparable gross content of the element in both soils. In general, this provided a high availability of As to amaranth plants on saline compared to sod-podzolic soil.

Key words: arsenic, group composition of phosphates, amaranth, sod-podzolic soil, hydromorphic salt.