

## СОДЕРЖАНИЕ ВАЛОВОГО МЫШЬЯКА В ПОЧВАХ ПРЕДКАМЬЯ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

R.V. Okunev, B.R. Grigoryan

## ARSENIC IN THE SOILS OF PREDKAMYE OF THE REPUBLIC OF TATARSTAN

**Окунев Р.В.** – ассист. каф. почвоведения Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань. E-mail: tutinkaz @yandex.ru

**Григорьян Б.Р.** – канд. биол. наук, доц., зав. лаб. агроэкологических разработок Института проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан, г. Казань. E-mail: Boris.Grigoryan@kpfu.ru

**Okunev R.V.** – Asst., Chair of Soil Science, Kazan (Privolzhsky) Federal University, Kazan. E-mail: tutinkaz@yandex.ru

**Grigoryan B.R.** – Cand. Biol. Sci., Assoc. Prof., Head, Lab. of Agroecological Development, Institute of Environmental Problems and Subsurface Use, Acad. of Sci., Republic of Tatarstan, Kazan. E-mail: Boris .Grigoryan@kpfu.ru

Контроль за содержанием тяжелых металлов и токсичных элементов в почвах Республики Татарстан проводится регулярно, однако о содержании такого опасного для здоровья человека элемента, как мышьяк, имеются лишь ограниченные сведения. Нами было проведено обследование почв на содержание валового мышьяка одного из агропочвенных районов республики – Предкамья. Исследовалось поверхностное и внутрипрофильное распределение элемента в основных типах зональных (дерново-подзолистые, серые лесные) и азональных (дерново-карбонатные, аллювиальные) почв Предкамья. Устанавливались связи с основными свойствами почв. Исследования показали, что количество мышьяка в образцах изменяется в диапазоне от 1,8 до 9,5 мг/кг и не превышает ОДК. Значимых различий между содержанием мышьяка в разных типах почв не обнаружено. Однако его концентрации в почвах различного гранулометрического состава (за исключением легкоглинистых почв) достоверно отличаются друг от друга. Наименьшее содержание элемента наблюдается в наиболее легких почвах региона – легкосуглинистых. В почвах, не затронутых сельскохозяйственной деятельностью, мышьяк имеет положительную связь со значениями рН ( $r=0,61$ ), содержанием физической глины ( $r=0,67$ ) и ила ( $r=0,48$ ), а в пахотных почвах связей с данными свойствами не обнаружено. Поведение мышьяка в профиле серых лесных и дерново-подзолистых почв носит

элювиально-иллювиальный характер. В профиле аллювиальных почв распределение мышьяка имеет достаточно равномерный характер, с небольшим его преобладанием в поверхностном горизонте. Как в верхних горизонтах, так и в профиле исследуемых почв валовое содержание мышьяка тесно связано с гранулометрическим составом.

**Ключевые слова:** почва, мышьяк, внутрипрофильное распределение мышьяка, гранулометрический состав, Предкамье Республики Татарстан.

The content of heavy metals and toxic elements in the soils of the Republic of Tatarstan is controlled regularly, but as for the concentration of such hazardous element for human health, as arsenic, there is only limited information. In the study the content of total arsenic in one of the regions of the Republic of Tatarstan – Predkamyie was tested. The surface and profile element distribution in the main zonal (sod-podzolic, gray forest) and azonal (calcareous, alluvial) soil types of Predkamyie were studied. The correlations with basic soil properties were established. The studies have shown that the arsenic concentration in the samples ranges from 1.8 to 9.5 mg/kg and does not exceed the concentration limit. Significant differences between the levels of arsenic in various types of studied soils were not found. However, element concentration in soils with different values of particle size distribution (except light clay soils) was significantly different from each other. The smallest element content was observed

*in the lightest soil of the region – sandy loam. In natural soils not affected by agricultural activities, arsenic had positive correlations with the values of pH ( $r = 0.61$ ), physical clay ( $r = 0.67$ ) and silt ( $r = 0.48$ ) content. In arable soils significant correlations with such properties were not found. The behavior of arsenic in the profile of gray forest and sod-podzolic soils had eluvial-illuvial character. Arsenic was uniformly distributed in the alluvial soil profiles, with some of its predominance in the surface horizon. As in the upper soil layers, in the profile of the investigated soils arsenic content was closely related to particle size distribution.*

**Keywords:** soil, arsenic, soil profile distribution of arsenic, granulometric contents, Predkamye of the Republic of Tatarstan.

**Введение.** В условиях усиливающейся антропогенной нагрузки высок риск загрязнения почвы токсичными элементами, такими как кадмий, свинец, мышьяк, ртуть, хром и т.д. Передаваясь по пищевой цепочке, эти элементы наносят серьезный вред здоровью человека и животных, вызывая тяжелые заболевания кожных покровов и внутренних органов [1]. Среди них мышьяк является одним из наиболее опасных элементов. Его содержание в почвах и влияние на свойства почв активно изучаются во многих странах [2–4]. Контроль за уровнем его концентрации в почвах, воде и биоте является одной из приоритетных задач биогеохимического мониторинга. Обследование территории республики на содержание тяжелых металлов проводится регулярно [5], однако о содержании валового мышьяка имеются лишь ограниченные сведения.

**Цель работы.** Исследовать содержание валового мышьяка в почвах Предкамья Республики Татарстан.

**Задачи исследования:** провести обследование почвенного покрова и внутрипрофильного распределения мышьяка в основных типах почв Предкамья Республики Татарстан; установить взаимосвязи между содержанием элемента и некоторыми физико-химическими свойствами почв.

**Материалы и методы исследования.** Обследованы почвы агропочвенного района Пред-

камья Республики Татарстан, где неоднородность факторов почвообразования сформировала разнообразный почвенный покров. Образцы гумусового горизонта основных типов зональных (дерново-подзолистые, серые лесные) и азональных почв (дерново-карбонатные, аллювиальные) отбирали в Арском, Атнинском, Балтасинском, Высокогорском, Кукморском, Пестречинском, Тюлячинском районах Республики Татарстан.

Отбор проб почв для анализа проводили в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84 и ГОСТ 28168-89. В образцах определяли гранулометрический состав по ГОСТ 12536-79, рН водной вытяжки по ГОСТ 26423-85, содержание гумуса по ГОСТ 26213-91 и валовую форму металлов по РД 52.18.191-89.

Определение мышьяка проводили с помощью метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с двухстадийной зондовой атомизацией, который позволяет проводить анализ содержания элементов в почвах, приготовленных в виде суспензий [6, 7].

Математическая обработка результатов выполнена в программе Statistica, корреляционный анализ – по Спирмену, значимость различий между вариантами – с помощью теста ANOVA при  $p < 0,05$ . Нормальность распределения оценивалась по критерию Шапиро–Уилка ( $p < 0,05$ ).

**Результаты и их обсуждение.** Количество мышьяка в исследованных образцах колеблется в диапазоне от 1,8 до 9,5 мг/кг, что сравнимо с содержанием в почвах Русской равнины [8] и не превышает ОДК [9]. Совокупность данных по анализу элемента имело нормальное распределение ( $p = 0,106 > 0,05$ ) по критерию Шапиро–Уилка.

В гумусовом горизонте серых лесных почв мышьяк содержится в диапазоне от 2,4 до 7,3 мг/кг, в дерново-карбонатных – от 4,2 до 6,8 мг/кг, в аллювиальных от 4,2 до 6,5 мг/кг, в дерново-подзолистых почвах – от 1,8 до 9,5 мг/кг (табл. 1). Дисперсионный анализ показал, что значимых различий между содержанием мышьяка в разных типах почв не обнаружено ( $p = 0,68$ ).

Содержание мышьяка в почвах Предкамья Республики Татарстан

Почвы	Объем выборки, n	M	Med	Min	Max	S	E
Серые лесные	15	4,92	4,70	2,47	7,31	1,31	0,33
Дерново-подзолистые	9	4,75	4,51	1,80	9,49	2,47	0,87
Дерново-карбонатные	8	5,46	5,65	4,27	6,84	0,84	0,30
Аллювиальные	9	5,38	5,51	4,27	6,55	0,84	0,28
Естественные	22	4,80	4,65	1,80	9,5	1,71	0,37
Пахотные	19	5,43	5,70	4,18	7,31	0,96	0,22
Все образцы	41	5,09	5,51	1,80	9,5	1,44	0,22

Исследуемые почвы подразделяются по гранулометрическому составу (ГМС) на четыре группы: легкосуглинистые (n=7), среднесуглинистые (n=13), тяжелосуглинистые (n=11) и легко-

глинистые (n=10). Содержание мышьяка в почвах различного ГМС (за исключением легкоглинистых почв) достоверно отличается друг от друга (рис. 1).

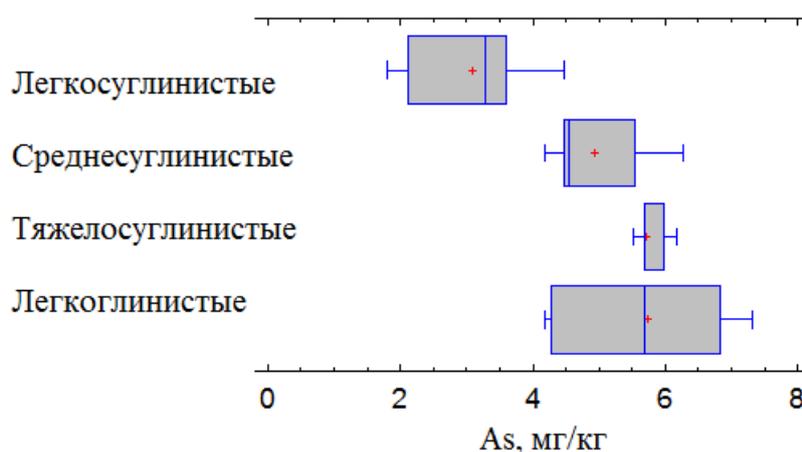


Рис. 1. Содержание мышьяка в почвах различного гранулометрического состава

В незатронутых сельскохозяйственной деятельностью почвах (n=22) среднее содержание мышьяка составляет 4,8 мг/кг и достоверно не

отличается от содержания элемента в пахотных почвах (n=19) – 5,4 мг/кг (рис. 2).

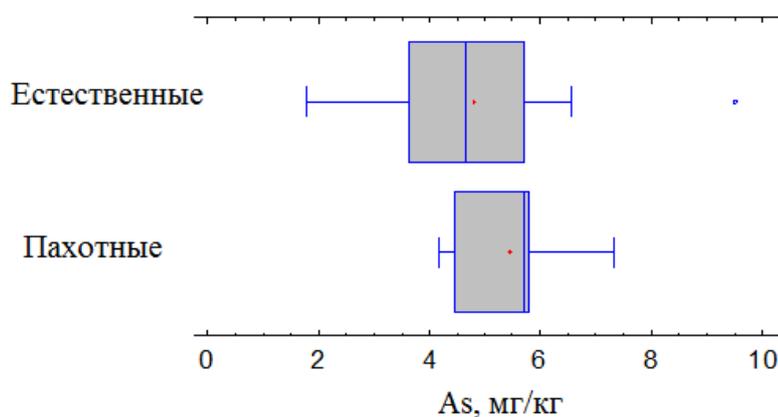


Рис. 2. Содержание мышьяка в пахотных и естественных почвах

В таблице 2 представлены коэффициенты корреляции между содержанием мышьяка и физико-химическими свойствами почв. Сильная корреляционная связь наблюдается между содержанием элемента и значениями pH в дерново-подзолистых почвах ( $r=0,86$ ). Вероятно, в почвах данного подтипа в условиях кислой ре-

акции среды может происходить кислотный гидролиз первичных и вторичных минералов, мобилизация полуторных оксидов [10] и, как следствие, миграция связанного с ними мышьяка, что приводит к выносу элемента из верхней части профиля.

Таблица 2

**Коэффициенты корреляции между содержанием мышьяка и физико-химическими свойствами почвы**

Почвы	Fe	Mn	Гумус	pH	Физ, глина	Ил
Серые лесные	0,40	0,22	0,17	0,39	0,72*	0,69*
Дерново-подзолистые	0,31	0,40	-0,62	0,86*	0,45	0,28
Аллювиальные	-0,01	-0,61	0,12	0,22	0,75*	0,91*
Дерново-карбонатные	0,05	-0,72	-0,26	-0,05	-0,05	0,16
Естественные	0,15	-0,17	0,07	0,64*	0,67*	0,48*
Пахотные	-0,33	-0,38	0,02	0,22	0,32	0,10

\* – данные достоверны при  $p = 0,95$ .

В серых лесных почвах обнаружена положительная корреляция между содержанием элемента и физической глины ( $r=0,72$ ). Также мышьяк коррелирует с содержанием илистой фракции ( $r=0,69$ ). Данная зависимость показывает, что большая часть мышьяка здесь находится в составе тонкодисперсных фракций. Тесная связь между содержанием мышьяка и физической глиной и ила обнаружена и для аллювиальных почв ( $r=0,75$  и  $0,91$  соответственно). Следовательно, мышьяк в составе тонкодисперсных частиц мог вымываться из коренных пород и переотлагаться в аллювиальных почвах в процессе почвообразования [2].

В почвах, не затронутых сельскохозяйственной деятельностью, мышьяк имеет положительную связь со значениями pH ( $r=0,61$ ), содержанием физической глины ( $r=0,67$ ) и ила ( $r=0,48$ ), а в пахотных почвах связей не обнаружено.

По профилю почвы распределение мышьяка имеет корреляционные связи с содержанием тонкодисперсных фракций в профилях серых лесных ( $r=0,64$ ), аллювиальных ( $r=0,74$ ) и дерново-подзолистых почв ( $r=0,98$ ).

Поведение мышьяка в профиле серых лесных и дерново-подзолистых почв носит элювиально-иллювиальный характер. Кривые распределения мышьяка имеют два максимума (рис. 3, а и в). Первый – в верхнем горизонте А1, второй максимум характерен для иллювиальных горизонтов. Такое поведение элемента характерно для почв подзолистого ряда [2, 10].

Проявление данной закономерности уменьшается в ряду от серых к темно-серым почвам, что становится заметным по постепенному сглаживанию линий на графиках распределения элемента в профиле почв (рис. 3, б).

В профиле аллювиальных почв распределения мышьяка имеют достаточно равномерный характер. За редким исключением, в дерновом горизонте большинства аллювиальных почв содержание мышьяка все же несколько выше, чем в нижележащих слоях. Это может быть связано с тем, что обильная растительность с развитой корневой системой способствует биогенному закреплению элемента в верхнем горизонте почв [2].

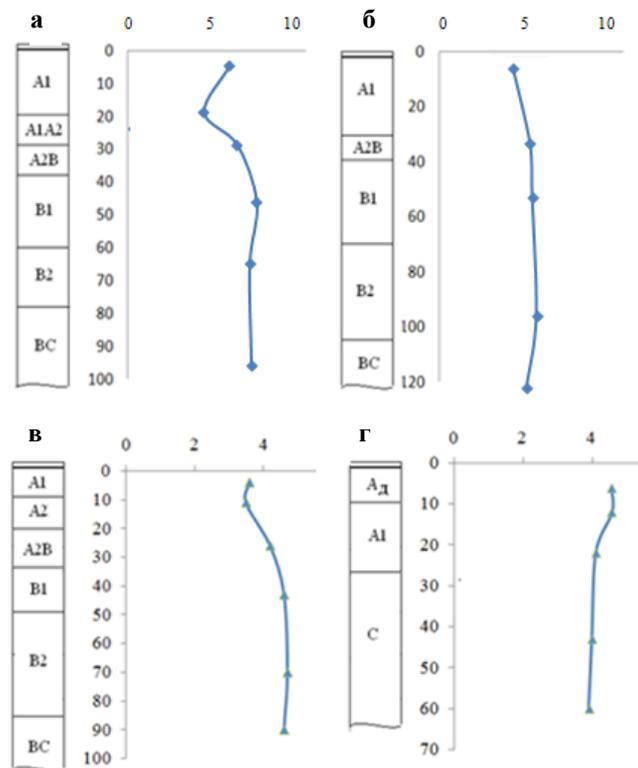


Рис. 3. Кривые распределения мышьяка в почвах; а – серая лесная на элювии пестроцветных пород; б – темно-серая лесная на делювиальных отложениях; в – дерново-среднеподзолистая на делювиальных суглинках; г – аллювиальная дерновая почва

**Выводы.** В почвах Предкамья Республики Татарстан валовое содержание мышьяка в зависимости от типа почвы и распределения по профилю варьирует от 1,8 до 9,5 мг/кг и не превышает российские ОДК. Таким образом, данные почвы не являются опасными по содержанию элемента для сельскохозяйственного использования.

По данным корреляционного и дисперсионного анализов, как в верхних горизонтах, так и в профиле исследуемых почв валовое содержание мышьяка тесно связано с гранулометрическим составом. Наименьшее содержание элемента наблюдается в наиболее легких почвах региона – легкосуглинистых. Наиболее сильные корреляционные связи между концентрацией элемента и содержанием тонкодисперсных фракций обнаружены в серых лесных, аллювиальных и дерново-подзолистых почвах.

### Литература

1. Hutton M. Human Health Concerns of Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic: In Lead, Mer-

cury, Cadmium and Arsenic in the Environment. – New York: John Wiley and Sons Ltd, 1987. – P. 53–68.

2. Бабошкина С.В. Мышьяк в компонентах окружающей среды Алтая: автореф. дис. ...канд. биол. наук: 03.00.16. – Новосибирск, 2005. – 23 с.
3. Ghosh M.M., Yuan J.R. Adsorption of inorganic arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides // Environ. Progress. – 1987. – V. 6. – P. 150–157.
4. Lorenz N., Hintemann T., Kramarewa T. [et al.]. Response of microbial activity and microbial community composition in soils to long-term arsenic and cadmium exposure // Soil Biology and Biochemistry. – 2006. – V. 38. – P. 1430–1437.
5. Разработка региональных нормативов фонового содержания тяжелых металлов в основных типах почв Республики Татарстан: отчет о НИР / Д.В. Иванов [и др.]. – Казань, 2014. – 121 с.
6. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Григорьян Б.Р. [и др.]. Прямой атомно-абсорбционный

- анализ почв с помощью приставки Атзонд-1 для двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – № 2. – С. 159–169.
7. Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хайбуллин Р.Р. [и др.]. Модернизация атомно-абсорбционных спектрометров серии МГА-915 для выполнения анализа горных пород и донных отложений в виде суспензий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. – № 2. – С. 12–17.
  8. Аптикаев Р.С. Соединения мышьяка в почвах природных и антропогенных ландшафтов: дис. ...канд. биол. наук: 03.00.16. – М., 2005. – 183 с.
  9. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах с различными физико-химическими свойствами (валовое содержание, мг/кг) (дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК п 6229-91). Гигиенические нормативы. ГН 2.1.7.020-94 (утв. Постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 27.12.1994 № 13).
  10. Ковда В.А., Розанова Б.Г. Почвоведение: учеб. Ч. 2. – М.: Высш. шк., 1988. – 368 с.
  4. Lorenz N., Hintemann T., Kramarewa T. [et al.]. Response of microbial activity and microbial community composition in soils to long-term arsenic and cadmium exposure // Soil Biology and Biochemistry. – 2006. – V. 38. – P. 1430–1437.
  5. Razrabotka regional'nyh normativov fonovogo soderzhanija tjazhelyh metallov v osnovnyh tipah pochv Respubliki Tatarstan: otchet o NIR / D.V. Ivanov [i dr.]. – Kazan', 2014. – 121 s.
  6. Zaharov Ju.A., Kokorina O.B., Grigor'jan B.R. [i dr.]. Prjamoj atomno-absorbcionnyj analiz pochv s pomoshh'ju pristavki Atzond-1 dlja dvuhstadijnoj zondovoj atomizacii v grafitovoj pechi // Analitika i kontrol'. – 2013. – Т. 17. – № 2. – S. 159–169.
  7. Zaharov Ju.A., Okunev R.V., Hajbullin R.R. [i dr.]. Modernizacija atomno-absorbcionnyh spektrometrov serii MGA-915 dlja vypolnenija analiza gornyh porod i donnyh otlozhenij v vide suspenzij // Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. – 2014. – Т. 80. – № 2. – S. 12–17.
  8. Aptikaev R.S. Soedinenija mysh'jaka v pochvah prirodnyh i antropogennyh landshaftov: dis. ...kand. biol. nauk: 03.00.16. – М., 2005. – 183 s.
  9. Orientirovochno dopustimye koncentracii (ODK) tjazhelyh metallov i mysh'jaka v pochvah s razlichnymi fiziko-himichesкими свойствами (valovoe soderzhanie, mg/kg) (dopolnenie № 1 k perechnju PDK i ODK n 6229-91). Gigenicheskie normativy. GN 2.1.7.020-94 (utv. Postanovleniem Goskomsanjepidnadzora RF ot 27.12.1994 № 13).
  10. Kovda V.A., Rozanova B.G. Pochvovedenie: ucheb. Ch. 2. – М.: Vyssh. shk., 1988. – 368 s.

### Literatura

1. Hutton M. Human Health Concerns of Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic: In Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment. – New York: John Wiley and Sons Ltd, 1987. – P. 53–68.
2. Baboshkina S.V. Mysh'jak v komponentah okruzhajushhej sredy Altaja: avtoref. dis. ...kand. biol. nauk: 03.00.16. – Novosibirsk, 2005. – 23 s.
3. Ghosh M.M., Yuan J.R. Adsorption of inorganic arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides // Environ. Progress. – 1987. – V. 6. – P. 150–157.