

УДК 574.2

**Петренко Д.Б.<sup>1,2</sup>, Нестеров И.С.<sup>1</sup>, Якунина Ю.Н.<sup>1</sup>,  
Новикова Н.Г.<sup>3</sup>, Корсакова Н.В.<sup>3</sup>, Васильев Н.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный областной университет

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии РАН (г. Москва)

<sup>3</sup>Институт проблем комплексного освоения недр РАН (г. Москва)

<sup>4</sup>Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва)

## **ФТОР В ПОЧВАХ ПРИДОРОЖНЫХ ТЕРРИТОРИЙ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

***D. Petrenko<sup>1,2</sup>, I. Nesterov<sup>1</sup>, Yu. Yakunina<sup>1</sup>,  
N. Novikov<sup>3</sup>, N. Korsakova<sup>4</sup>, N. Vasil'ev<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Moscow State Regional University

<sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrology, Mineralogy and Geochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow

<sup>3</sup>Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources,  
Russian Academy of Sciences, Moscow

<sup>4</sup>V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow

## **FLUORIDE IN ROADSIDE SOILS OF MOSCOW REGION**

*Аннотация.* Осуществлена оценка общего содержания фтора и его подвижной формы в почвах придорожных территорий Московской области на примере участков, прилегающих к Ярославскому, Фряновскому и Носовихинскому шоссе. Аналитическое определение проводилось методом рентгено-флуоресцентного анализа, а также потенциметрически, корректность выполнения анализов контролировалась по стандартным образцам состава почвы. Показано, что наблюдается значительное загрязнение фтором исследованных придорожных зон, что проявляется в повышении общей концентраций его в почвах. При этом содержания подвижной формы фтора в исследуемых территориях не превышены.

*Ключевые слова:* фтор, подвижный фтор, экология, Московская область, придорожные территории, автотранспорт.

*Abstract.* We have estimated the total content of fluorine and its mobile forms by X-ray fluorescence analysis and potentiometry in roadside soils of the Moscow region by the example of areas adjacent to Yaroslavskoe, Fryanovskoe and Nosovikhinskoe highways. The accuracy of the analysis is controlled by the soil reference materials. It is shown that roadside areas under study are significantly polluted by fluorine, which is manifested in an increased total concentration of fluorine in the soil. However, the content of mobile forms of fluoride in the areas under study is not increased.

*Key words:* fluorine, mobile fluorine, ecology, Moscow region, roadside areas, vehicles.

Повышенные концентрации фторид-иона в природной среде, как показано в последние годы, могут приводить к выработке микроорганизмами и растениями монофторорганических соединений, которые обладают крайне высокой токсичностью для теплокровных [11]. В связи с этим актуальность выявления уровней загрязнения окружающей среды фторсодержащими соединениями и фторид-ионом чрезвычайно возросла. Основными источниками техногенно-

го поступления фтороводорода и фторидов в окружающую среду являются производства алюминия, минеральных удобрений, стекла, кирпича, а также тепловые электростанции, работающие на угле с высоким содержанием фтора [8]. Имеются сведения о том, что фтор, содержащийся в горюче-смазочных материалах, продуктах истирания дорожного покрытия, резины и пыли от перевозимых сыпучих грузов, способен накапливаться в почвах придорожных территорий [3]. Несомненно, что в общий баланс антропогенного распространения фтора определенный вклад вносят и фреоны, используемые в автомобильных системах кондиционирования [1]. Вместе с тем влияние автомобильного транспорта на содержания фтора на придорожных территориях подробно не изучалось. В настоящей работе осуществлена оценка общего содержания фтора и его подвижной формы на почвах придорожных территорий Московской области.

### Экспериментальная часть

Пробы почвы массой не менее 500 г отбирали с глубины 0-5 см в октябре 2012 г. и мае 2013 г. на пробных площадках в непосредственной близости от Ярославского (рис. 1а), Фряновского (ул. Московская (рис. 1б) шоссе, ул. Проспект Мира (рис. 1в) и Носовихинского (рис. 1г) шоссе в соответствии с рекомендациями, приведенными в [2]. При подготовке к анализу пробы рассыпали на кальке и выбирали инородные включения. Затем их высушивали до воздушно-сухого состояния, просеивали через сито с размером ячеек 0,4 мм, часть полученной пробы использовали для измерения рН водной вытяжки и определения подвижной формы фтора по [6]. Другую часть высушивали при 105 °С до постоянной массы, истирали до крупности 200 меш и использовали для определения макрокомпонентов и общего содержания фтора.

Определение макрокомпонентов и фтора в пробах проводили методом рентгено-флу-

оресцентного анализа на спектрометре ARL Advant'x ThermoTechno по [5]. Для потенциометрического определения подвижной формы фторид-иона использовали электродную систему, состоящую из фторид-селективного электрода «ЭЛИТ-221» и вспомогательного хлорид-серебряного электрода. Измерение потенциала фторидного электрода проводили рН-метр/иономером «Эксперт-001». Корректность выполнения анализов контролировали по стандартным образцам состава почвы ООКО-151, ООКО-152, ООКО-153 (содержание фтора составляет  $360 \pm 40$ ;  $280 \pm 40$ ;  $210 \pm 20$  мг/кг соответственно [7]). Содержание гигроскопической воды в пробах и потери при прокаливании определяли по [9]. Погрешности выполнения анализов не превышали приведенные в стандарте [4].

### Результаты и их обсуждение

Результаты определения общего содержания фтора в пробах представлены в табл. 1. При анализе данных видно, что концентрации фтора в пробах почвы, отобранных на участках, прилегающих к автомагистралям, существенно превышают фоновое значение, в среднем составляющее для почв мира 320 мг/кг [4], что говорит о значительном загрязнении исследованных почв фтором. Степень загрязнения исследованных проб почв фтором в соответствии с [8] характеризуется, как недопустимая ( $> 800$  мг/кг).

Колебания содержания фтора на пробных площадках, по всей вероятности, не связаны с изменением типа почвы. Почвенный покров на исследованных территориях достаточно однороден, на что указывают данные макрокомпонентного анализа почвы (табл. 2) в которых мало изменяются от образца к образцу молярные отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Например, для Ярославского шоссе  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 11,08-12,31, а  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  - 9,99-11,16.

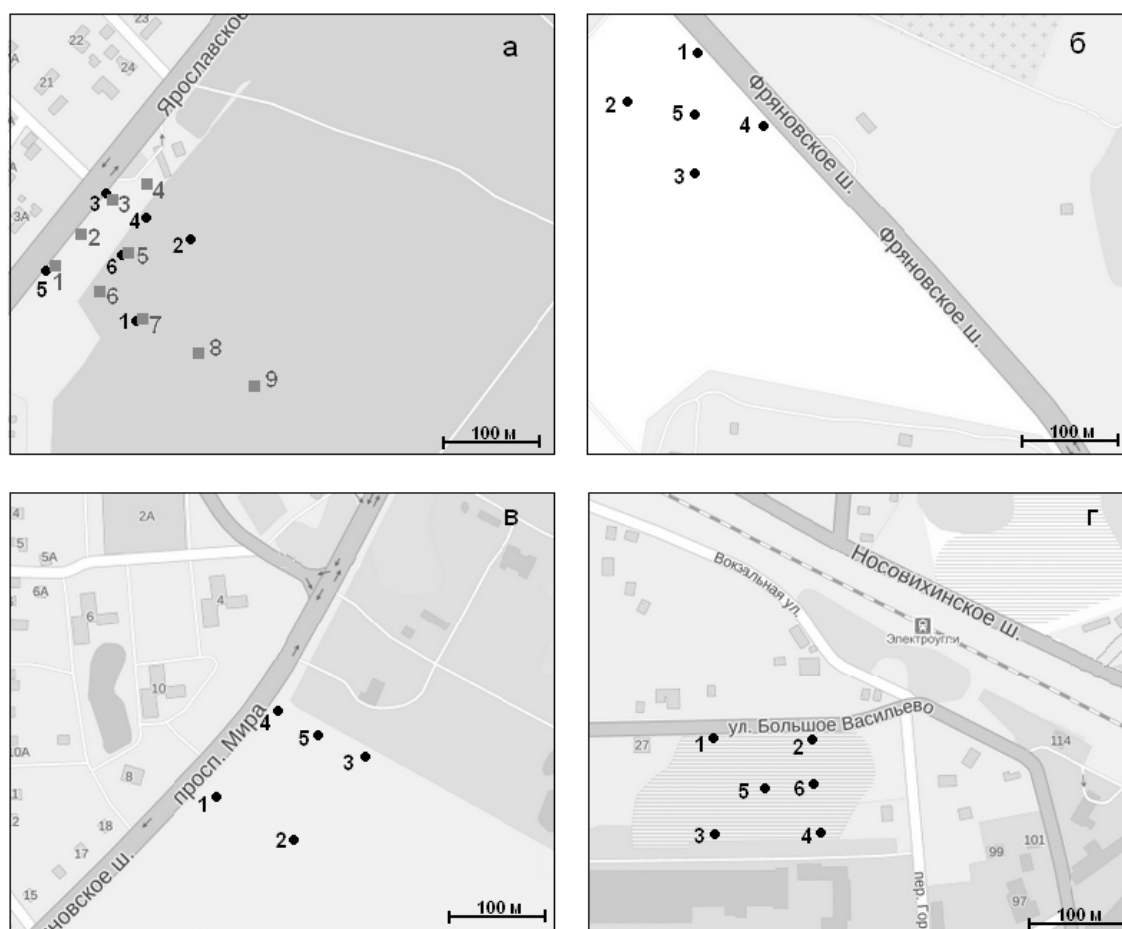


Рис. 1. Схема отбора проб почвы на участках, прилегающих к:  
 (1а) – Ярославскому шоссе (55°53'51.19"N; 37°45'9.48"E),  
 (1б) – Фряновскому шоссе (ул. Московская) (55°53'37.28"N; 37°58'58.83"E)  
 (1в) – Фряновскому шоссе (ул. Проспект Мира) (55°57'46.53"N; 38°4'49.49"E).  
 (1г) – Носовихинскому шоссе (55°43'43.45"N; 38°11'57.02"E).  
 ● – пробы, отобранные в октябре 2012; ■ – пробы, отобранные в мае 2013 г.

Таблица 1

**Содержание фтора в придорожных почвах, мг/кг**

Ярославское шоссе		Фряновское шоссе (ул. Московская)		Фряновское шоссе (ул. Проспект Мира)		Носовихинское шоссе	
Номер точки	Содержание	Номер точки	Содержание	Номер точки	Содержание	Шифр пробы	Содержание
1	1550	1	1160	1	1930	1	930
2	1250	2	1360	2	2330	2	1340
3	1550	3	1350	3	1670	3	930
4	1410	4	1720	4	2520	4	760
5	1330	5	1030	5	1700	5	1180
6	1040					6	1520

Таблица 2.

**Макрокомпонентный состав почв, отобранных на придорожных территориях  
Московской области, % масс.**

Компонент	Ярославское шоссе					Фряновское шоссе (ул. Московская)					
	Номер пробы					Номер пробы					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	77,22	77,73	68,96	74,05	67,28	78,44	81,97	79,98	76,78	75,32	82,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,85	10,94	9,40	11,32	9,73	10,83	9,85	11,46	13,36	12,83	10,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	1,84	2,55	2,00	2,88	1,75	1,60	1,87	2,45	2,29	1,71
CaO	0,73	0,76	7,67	1,41	8,16	0,73	0,89	0,75	1,13	1,70	0,64
MgO	0,87	0,77	1,58	1,07	2,73	0,83	0,79	0,90	1,15	1,29	0,71
K <sub>2</sub> O	1,99	1,88	1,81	1,84	1,72	1,87	1,64	1,91	2,10	2,02	1,68
Na <sub>2</sub> O	0,93	0,90	1,52	0,86	1,58	0,88	0,84	0,90	0,84	0,83	0,84
TiO <sub>2</sub>	0,53	<0,02	0,31	0,42	0,35	0,45	0,40	0,51	0,56	0,56	0,43
S	<0,02	<0,02	0,70	0,08	0,63	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,28	0,34	0,27	0,29	0,21	0,30	0,58	0,49	0,58	0,68	0,50
ППП*	3,33	4,13	3,96	6,33	3,55	3,73	1,24	0,97	0,82	2,12	1,17
Сумма	99,75	99,28	98,72	99,67	98,82	99,81	99,80	99,75	99,77	99,64	99,79

Компонент	Фряновское шоссе (ул. Проспект Мира)					Носовихинское шоссе					
	Номер пробы					Номер пробы					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	76,08	76,25	75,93	76,06	69,39	83,41	82,80	71,48	78,94	84,79	79,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,68	12,75	13,45	13,25	8,95	9,41	9,74	7,71	6,82	8,31	9,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,08	2,04	2,42	2,48	1,48	1,48	1,67	2,03	1,16	1,49	1,87
CaO	1,63	1,55	1,59	1,83	0,70	0,51	0,67	1,06	0,61	0,45	1,64
MgO	1,29	1,12	1,14	1,14	0,62	0,72	0,85	0,85	0,67	0,62	1,21
K <sub>2</sub> O	1,94	1,95	1,96	1,96	1,46	1,4	1,42	1,06	1,05	1,28	1,39
Na <sub>2</sub> O	0,87	0,83	0,79	0,79	0,73	0,53	0,58	0,48	0,56	0,52	0,47
TiO <sub>2</sub>	0,56	0,53	0,55	0,55	0,37	0,26	0,30	0,23	0,22	0,25	0,24
S	<0,02	0,08	<0,02	<0,02	<0,02	0,09	0,04	0,84	0,32	0,03	0,32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,66	0,61	0,58	0,67	0,44	0,191	0,15	0,40	0,22	0,17	0,37
ППП*	1,9	1,84	1,3	0,9	15,63	1,49	1,52	12,35	8,86	1,92	3,24
Сумма	99,69	99,56	99,72	99,64	99,78	99,49	99,74	98,50	99,41	99,82	99,31

\* ППП-потери при прокаливании.

Представлялось интересным провести оценку не только общего содержания фтора в почве, но и содержания подвижной формы фтора, поскольку последний показатель нормируется по СанПиН. Оценка содержания подвижного фтора проводили для проб, отобранных в мае 2013 г. на пробной площадке, прилегающей к Ярославскому шоссе. В соответствии с [6] подвижная форма фтора извлекается из почвы с pH ≤ 6,5 раствором HCl с концентрацией 0,006 моль/дм<sup>3</sup>, с pH > 6,5 - 0,03

M раствором K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Поэтому предварительно определяли pH водной вытяжки почвы. Содержание подвижной формы фтора и pH водной вытяжки в исследованных образцах почвы приведены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что содержание подвижной формы фтора не превышает ПДК, составляющего 2,8 мг/кг, таким образом, корреляция между общим содержанием фтора в почве и содержанием подвижного фтора отсутствует. Тот факт, что в пробах обнаружены высокие

Таблица 3.

**Содержание подвижной формы фтора и рН водной вытяжки  
в исследованных образцах почвы (пробная площадка у Ярославского шоссе)**

Проба	Содержание подвижной формы фтора мг/кг	рН водной вытяжки
1-2013	1,6	8,4
2-2013	1,2	8,3
3-2013	0,9	8,0
4-2013	2,0	7,4
5-2013	1,7	6,6
6-2013	0,8	6,4
7-2013	0,6	6,6
8-2013	2,6	6,55
9-2013	2,0	6,55

общие содержания фтора и невысокие содержания подвижной формы фтора, может быть связан с тем, что сорбция фторид-иона компонентами почвы в области рН = 6-7 максимальна [10]. Другой возможной причиной наличия в почвах низких содержаний подвижной формы фтора при высоком его общем содержании может являться включение фтора в состав органических соединений, которые потенциометрическим методом не определяются.

Таким образом, в настоящей работе на примере участков, прилегающих к Ярославскому, Фряновскому и Носовихинскому шоссе, показано, что наблюдается значительное загрязнение фтором придорожных зон на территории Московской области, проявляющееся в повышении общей концентрации его в почвах, но не проявляющегося в повышении содержания подвижной формы фтора. Причины повышенного содержания общего фтора на этих территориях неясны.

**ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ:**

1. Барабанов В.Г. Монреальский протокол и перевод промышленности России на озонобезопасные компоненты // Тезисы докладов девятой Всероссийской конференции «Химия фтора», Москва, 22-26 октября 2012 г. – М.: ИНЭОС РАН, 2012. – С. 5.
2. [ГОСТ 17.4.4.02-84] Межгосударственный стандарт. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа (дата введения: 01.01.1986 г.)
3. Лысиков А.Б. Влияние МКАД на придорожные лесные экосистемы // Актуальные проблемы лесного комплекса. – Брянск: БГИТА, 2007. – С. 192-194.
4. [ОСТ 41-08-212-04] Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов / разработчик ВИМС, изд. 2005 г.
5. [ПНД Ф 16.1.42-04] Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа / разработчик ООО «НПО «Спектрон», изд. 2010 г.
6. [СанПиН 42-128-4433-87] Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве (утв. заместителем Главного государственного санитарного врача СССР от 30 октября 1987 г. № 4433-87).
7. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: метод. рекомендации составитель Арнаутов Н.В. – Новосибирск: ИГИГ СО АН СССР, 1987. – 204 с.
8. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва–растение / 2-е изд., перераб. и доп. – Красноярск: РАСХН, 2012. – 146 с.
9. Химический анализ горных пород и минералов / под ред. Н.П. Попова, И.А. Столяровой. – М.: Недра, 1974. – 248 с.
10. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants / 4-th ed. – Boca Raton, FL: Crc. Press, 2010. – 548 P.
11. O'Hagan D., Harper D. B. Fluorine-containing natural products // J. Fluorine Chem. – 1999. – V. 100. – P. 127-133.