

УДК 574.2

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

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

<sup>2</sup>Институт проблем комплексного освоения недр РАН (г. Москва)

<sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва)

## **ФТОР В РАСТЕНИЯХ ПРИДОРОЖНЫХ ТЕРРИТОРИЙ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ (НА ПРИМЕРЕ ЯРОСЛАВСКОГО ШОССЕ, г. МЫТИЩИ)**

*Аннотация.* Осуществлена оценка содержания фтора в пробах 11 видов растений, отобранных на участках, прилегающих к Ярославскому шоссе (Московская область). Содержание фтора в исследованных растениях составило 170-320 мг/кг, что свидетельствует о серьезной загрязненности фтором придорожных территорий. Показано некоторое снижение коэффициентов биоаккумуляции фтора с увеличением его концентраций в почвах, что позволяет сделать предварительное заключение о наличии адаптационных механизмов, препятствующих его транспорту в растения.

*Ключевые слова:* фтор, растения, экология, Московская область, придорожные территории, биоаккумуляция.

***D. Petrenko<sup>1</sup>, N. Novikova<sup>2</sup>, V. Dmitrieva<sup>1</sup>, I. Nesterov<sup>1</sup>,  
N. Korsakova<sup>3</sup>, L. Krigman<sup>3</sup>, N. Vasiliev<sup>1</sup>***

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

<sup>2</sup>Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources,  
Russian Academy of Sciences, Moscow

<sup>3</sup>V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow

## **FLUORIDE IN ROADSIDE PLANTS OF THE MOSCOW REGION (YAROSLAVSKOE HIGHWAY, MYTISHCHI)**

*Abstract.* The estimation of the fluorine content in the samples of 11 species of plants, sampling on a site to the Yaroslavl highway (Moscow region). Fluorine content in the studied plants totaled 170-320 mg / kg, which is evidence of serious pollution by fluorine roadside areas. It is shown a slight decrease with the increase of bioaccumulation of fluoride concentrations in soils, that lead to a preliminary conclusion about the presence of adaptive mechanisms that prevent its accumulation in plants.

*Key words:* fluorine, plants, ecology, Moscow region, roadside areas, bioaccumulation.

В работах отечественных и зарубеж-

© Петренко Д.Б., Новикова Н.Г., Дмитриева В.Ю., Нестеров И.С., Корсакова Н.В., Кригман Л.В., Васильев Н.В., 2014.

ных авторов показано, что фтор и его соединения в значительном количестве поглощаются растениями из природных вод, почв, воздуха, особенно вблизи

предприятий металлургической промышленности и заводов минеральных удобрений. Содержание фтора в растениях в этих зонах возрастает в 10-100 раз по сравнению с фоновыми и достигают нескольких сот мг на 1 кг сухого вещества [3]. Механизмы ассимиляции и биотрансформации соединений фтора растениями до конца еще не установлены, однако известно, что их поглощение происходит как из воздуха путем транспирации через устьица, так и из почвы [14; 17].

Реакции растений на загрязнение фтором, даже в невысоких концентрациях, проявляются в ослаблении темпов роста и подавлении воспроизводства [18]. Фтороводород и другие летучие фторированные соединения обладают высокой фитотоксичностью, вызывают хлороз и периферийный некроз растений, а также угнетение их роста [6]. Наиболее значимое влияние фтора на метаболизм растений проявляется в снижении темпов поглощения кислорода, нарушении респираторной деятельности, снижении ассимиляции питательных веществ, уменьшении содержания хлорофилла, подавлении синтеза крахмала, повреждении клеточных мембран, разрушении ДНК и РНК [15]. Одним из основных научных достижений последних лет является выявление метаболических превращений в растениях и грибах, приводящих при участии фермента флюориназы к биосинтезу монофторорганических производных – фторуглеводов, фторуксусной кислоты и др. [12].

Известно, что монофторорганические соединения чрезвычайно ядовиты для теплокровных [5]. Таким образом, серьезным последствием увеличения концентраций фтора в

растениях является возможность токсического действия на животных при переносе по пищевым цепям. В связи с этим изучение распределения фтора в растениях имеет существенное значение для экологии регионов.

Известно, что для большинства почв (не подверженных избыточному антропогенному воздействию) фоновое содержание фтора изменяется в пределах 150-400 мг/кг, хотя верхние пределы концентраций отличаются большим разбросом. В частности, в некоторых тяжелых почвах содержание фтора превышает 1000 мг/кг. Еще более высокие концентрации фтора в незагрязненных почвах были установлены в провинциях с эндемией флюороза [2]. Ранее на примере участков, прилегающих к крупным автомагистралям Московского региона, нами отмечалось [7-8], что автотранспорт может служить серьезным источником загрязнения фтором почв и атмосферного воздуха. Целью настоящей работы является оценка содержания фтора в растениях придорожных территорий Московского региона (на примере Ярославского шоссе).

### Экспериментальная часть

Отбор проб растений и почвы проводили в мае 2013 г. по общепринятым стандартным методикам<sup>1</sup> на

<sup>1</sup> Методические указания [МУ 1.2.2742-10.1.2. Гигиена, токсикология, санитария] «Порядок отбора проб для выявления и идентификации наноматериалов в растениях» (утв. Роспотребнадзором 23.09.2010 г. и введены в действие с 10.10. 2010 г.); [ГОСТ 17.4.4.02-84. Межгосударственный стандарт] «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» (введен в действие с 01.01.1986 г.)

участках, прилегающих к Ярославскому шоссе. Было отобрано 26 проб травянистых и древесных растений 11 видов, наиболее широко представленных в придорожных территориях: клевера ползучего (*Trifolium repens*), тимофеевки луговой (*Phleum pratense*), березы повислой (*Betula pendula*), полыни черныбыльника (*Artemisia vulgaris*), ромашки пахучей (*Matricaria discoidea*), клена американского (*Acer negundo*), одуванчика лекарственного (*Taraxacum officinale*), щавеля конского (*Rumex confertus*), осины обыкновенной (*Populus tremula*), осота полевого (*Sonchus arvensis*), рябины обыкновенной (*Sorbus aucuparia*). У древесных растений отбирали образцы листьев. Видовую принадлежность растений определяли по работе [4]. При подготовке к анализу пробы почвы рассыпали на кальке и выбирали инородные включения, затем их измельчали до воздушно-сухого состояния и просеивали через сито с размером ячеек 0,4 мм. Воздушно-сухие пробы почв и растений высушивали до постоянной массы при 105 °С и истирали до 200 меш.

Для определения фтора в пробах почв использовали метод рентгено-флуоресцентного анализа. Растения анализировали методом потенциометрии с ион-селективным электродом. Рентгено-флуоресцентное определение выполняли на волново-дисперсионном спектрометре (ARL ADVANT'X) по  $K_{\alpha}$  линии фтора (1,8307 нм) после подготовки препаратов путем прессования навески пробы с полистиролом под давлением 5 т/см<sup>2</sup>. В качестве источника излучения использовали охлаждаемую воздухом рентгеновскую трубку с роди-

евым анодом.

Подготовка проб для потенциометрического определения включала в себя их сплавление со смесью карбоната и тетрабората натрия в платиновых тиглях с последующем растворением полученного плава в 3М хлороводородной кислоте в соответствии с описанной методикой [1]. Для потенциометрического определения 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 «HANNA-221». Качество результатов анализа соответствует требованиям ОСТ РФ 41-08-205-99.

### Результаты и их обсуждение

Результаты определения содержания фтора в пробах растений, представлены в табл. 1. Полученные значения существенно превышают концентрации, в норме составляющие для многолетних видов трав 5-30 мг/кг [11; 13] и в ряде случаев сопоставимы с содержанием фтора в растениях, выросших на участках, прилегающих к мощным источникам фторидного загрязнения (см. табл. 2).

Коэффициент биоаккумуляции фтора растениями, известный из литературы составляет 0.2-0.6, что свидетельствует об его относительно низкой биодоступности [10]. Это в принципе труднообъяснимый факт, поскольку размер иона фтора невелик  $R(F) = 0,133$  нм и существенно ниже, чем размер ионов других галогенид-ионов и прежде всего хлорид-иона  $R(Cl) =$

Таблица 1

**Содержания фтора в растениях и почвах на участках, прилегающих к Ярославскому шоссе (г. Мытищи)**

№ п/п	Координаты точки отбора пробы	Тип пробы	Содержание фтора в растениях, мг/кг	Содержание фтора в почвах, мг/кг	Коэффициент био-аккумуляции
1	55.895993 N 37.750120 E	Тимофеевка луговая	170	1110	0.153
		Полынь-чернобыльник	270		0.243
		Ромашка пахучая	310		0.279
		Американский клен	190		0.171
2	55.896950 N 37.751493 E	Одуванчик лекарственный	320	1410	0.227
		Полынь-чернобыльник	300		0.213
3	55.896977 N 37.752984 E	Одуванчик лекарственный	210	1640	0.128
		Полынь-чернобыльник	220		0.134
		Щавель конский	230		0.140
4	55.896324 N 37.752716 E	Осина обыкновенная	240	1080	0.222
5	55.895631 N 37.752226 E	Одуванчик лекарственный	250	1560	0.160
6	55.895381 N 37.752580 E	Осот полевой	280	1190	0.235
		Клевер ползучий	250		0.210
7	55.895120 N 37.752990 E	Тимофеевка луговая	190	1600	0.119
		Береза повислая	230		0.144
8	55.894928 N 37.753438 E	Береза повислая	310	1230	0.252
		Одуванчик лекарственный	210		0.171
		Рябина обыкновенная	230		0.187
Среднее значение 0.188					

Таблица 2

**Содержание фтора в растениях, выросших на загрязненных территориях [6; 9; 16].**

Источник загрязнения	Растение	Максимальное содержание или пределы колебаний, мг/кг	Страна
Незагрязненные территории	Люцерна, надземная часть	1-9	США
	Клевер, надземная часть	2,8-7,8	Швеция
	Шпинат, надземная часть	1,3-28,3	Германия
Отходы шахт	Трава, надземная часть	130-5450	Англия

Продолжение табл. 2

Источник загрязнения	Растение	Максимальное содержание или пределы колебаний, мг/кг	Страна
Алюминиевая промышленность	Растительность, листья	396	Канада
	Клевер, надземная часть	14-173	Польша
	Трава, надземная часть	75-340	Польша
	Береза, листья	230	Норвегия
	Сосна, хвоя	48	Норвегия
	Тополь бальзамический	4530	Россия
	Лиственница сибирская	980	Россия
Производство кирпича	Пастбищные растения	160	Англия
Производство стекловолокна	Растительность, листья	945	Канада

0,181 нм. В придорожных территориях Московской области средняя величина коэффициента еще ниже – 0.188 (см. данные табл. 1). При этом не наблюдается существенной разницы накопления фтора между травянистыми растениями и древесными.

Считается, что растворимые формы фтора поглощаются растениями пассивно, то есть в результате диффузионных процессов, и легко переносятся в растительные ткани, при этом в растения фтор поступает не только в форме аниона, но и, возможно, в форме комплексных ионов [10]. Однако полученные нами данные свидетельствуют о сравнительном постоянстве коэффициента бионакопления, который не находится в симбатной или антисимбатной зависимости от концентраций фтора в почвах (рис.1). Диффузионное равновесие в системе «почва – растение» устанавливается так, чтобы концентрация фтора в растении была

минимальна (приблизительно 1:5), и ответственными за поддержание таких концентраций являются клеточные барьеры растений. На рис. 1 можно наблюдать даже некоторое снижение аккумуляции фтора с увеличением его концентрации в почвах, что позволяет сделать предварительное заключение о наличии у растений адаптационных механизмов, формирующих дополнительные барьерные функции для защиты от повышенных концентраций экотоксиканта.

Таким образом, содержание фтора в почвах придорожных территорий и в растениях этих территорий свидетельствуют об их серьезной загрязненности, которая приближается к загрязненности территорий горнорудных и промышленных районов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Московской области: Закон Московской области № 23/2013-ОЗ (2013 г.), № 27/2014-ОЗ (2014 г.).

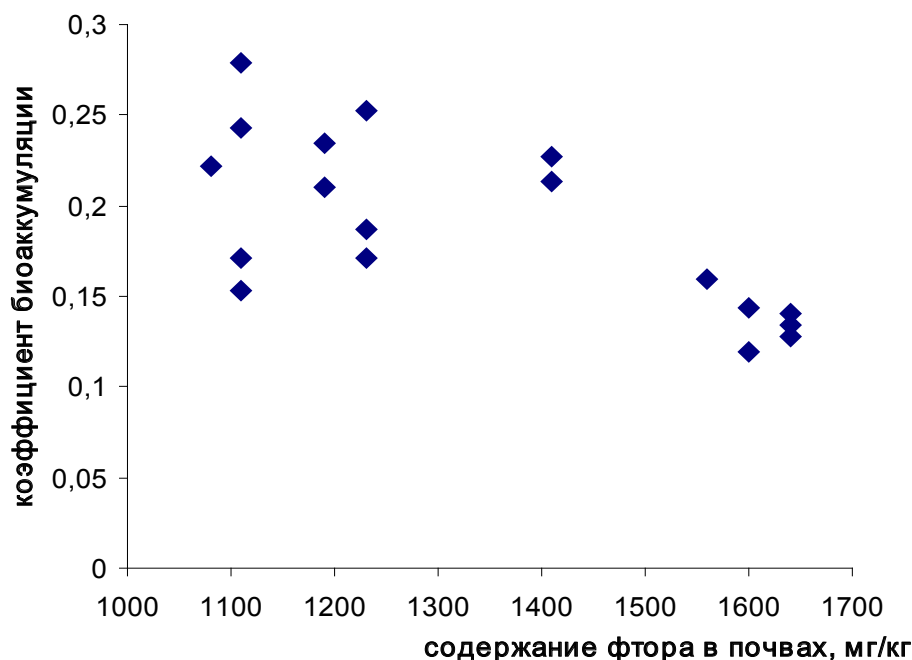


Рис. 1. Влияние концентраций фтора в почвах придорожных территорий на коэффициент его биоаккумуляции растениями

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. [Бешешко Г.И., Хализова В.А.] Ионметрическое определение фтора в минеральном сырье и горных породах: инструкция Научного совета по аналитическим методам (НСАМ) № 189-Х. – М.: ВИМС, 1981. – 22 с.
2. Белякова Т.М., Фтор в почвах и растениях в связи с эндемическим флюорозом // Почвоведение. – 1977. – № 8. – С. 55.
3. Власюк П.А. Биологические элементы в жизнедеятельности растений. – Киев: Наукова думка, 1966. – 515 с.
4. Определитель сосудистых растений центра европейской России / И.А. Губанов, К.В. Киселева, В.С. Новиков и др. – 2-е изд., дополн. и перераб. – М.: Аргус, 1995. – 560 с.
5. Исикава Н., Кобаяси Ё. Фтор, химия и применение. – М: Мир, 1982. – 240 с.
6. Павлов И.Н. Изучение сорбции фтора в листьях древесных растений // Химия растительного сырья. – 1998. – № 2. – С. 37-43.
7. Петренко Д.Б. Определение неорганических фторидов в атмосферном воздухе г. Мытищи (Московская область) / Д.Б. Петренко, Д.Ю. Марченко, И.С. Нестеров и др. // IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика 2014»: тезисы докладов, 22-28 июня 2014 г. – Калининград: Изд-во БГАРФ, 2014. – С. 177.
8. Петренко Д.Б. Фтор в почвах придорожных территорий Московской области / Д.Б. Петренко, И.С. Нестеров, Ю.Н. Якунина и др. // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2013. № 4. С. 75-79.

9. Плеханова И.О., Аймалетдинов Р.А. Влияние отходов производства фосфорных удобрений на экологическое состояние близлежащих территорий // Проблемы агрохимии и экологии. – 2014. – №1. – С. 50-54.
10. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва-растение / 2-е изд., перераб. и доп. – Красноярск: РАСХН, 2012. – 146 с.
11. Devis R.D., Beckett P.H.T., Vollan E. Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley // Plant Soil. – 1978. – Vol. 49. – P. 395.
12. Dong C. Crystal structure and mechanism of a bacterial fluorinating enzyme / Dong C., Huang F.L., Deng H. et al. // Nature. – 2004. – V. 427. – P. 561-565.
13. Gough L.P., Shacklette H.T., Case A.A. Element concentrations toxic to plants, animals and man // U.S. Geol. Surv. Bull. – 1979. – Vol. 1466. – P. 80.
14. Haidouti C., Chronopoulou A., Chronopoulos J. Effects of fluoride emissions from industry on the fluoride concentration of soils and vegetation // Biochem. Syst. Ecol. – 1993. – V. 21. – P. 195-208.
15. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants / 4-th Edition. – Boca Raton, FL: Crc Press, 2010. – 548 p.
16. Mezghani I., Elloumi N., Ben Abdallah F. Effects of Fluoride Emissions from Industry on the Fluoride Concentration of Soils and Vegetation // Fluoride. – 2005. – V. 38. – P. 69-75.
17. Miller G.W. The effect of fluoride on higher plants with special emphasis on early physiological and biochemical disorders // Fluoride. – 1993. – V. 26. – P. 3-22.
18. Weinstein L.H., Davison A.W. Native plant species suitable as bioindicators and biomonitors for airborne fluoride // Environmental Pollution. – 2003. – V. 125. – P. 3-11.