

**Министерство сельского хозяйства Российской Федерации  
Российская академия сельскохозяйственных наук**

*Ю.П. Танделов*

## **ФТОР В СИСТЕМЕ ПОЧВА–РАСТЕНИЕ**

2-е изд., перераб. и доп.

Красноярск 2012

ББК 40.3  
Т 18

*Под редакцией академика РАСХН В.Г. Минеева*

*Танделов, Ю.П. Фтор в системе почва–растение. – 2-е изд., перераб. и доп. / Ю.П. Танделов; под ред. акад. РАСХН В.Г. Минеева. – Красноярск, 2012. – 146 с.*

В издании рассматриваются вопросы техногенного и аэрогенного загрязнения почвы и растений фтором, изучение которых представляет определенную значимость как для экологической безопасности планеты, так и для здоровья ее жителей. Автором детально анализируются различные пути и приемы снижения возможных негативных последствий фтора на окружающую среду.

Предназначено для широкого круга специалистов в области агрохимии, почвоведения, экологии.

ББК 40.3

© Танделов Ю.П., 2012  
© Красноярская городская  
типография, 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора.....	5
Введение.....	7
Глава 1. Фтор в окружающей среде.....	10
1.1. Свойства фтора.....	10
1.2. Фтор в литосфере.....	12
1.3. Фтор в атмосфере.....	13
Глава 2. Фтор в системе почва–растение.....	15
2.1. Содержание фтора в почве.....	15
2.2. Источники загрязнения почв фторсодержащими соединениями.....	20
2.3. Влияние фтора на состояние растений.....	34
Глава 3. Критерии оценки при фторидном загрязнении окружающей среды.....	48
Глава 4. Влияние агрохимических средств на состояние фтора в системе почва–растение.....	53
4.1. Накопление фтора в почве и растениях.....	53
Глава 5. Фтор в окружающей среде.....	64
5.1. Природное содержание водорастворимого фтора в почвах Красноярского края и техногенное загрязнение окружающей среды.....	64
5.2. Распределение водорастворимого фтора по типам почв.....	71
5.3. Распределение водорастворимого фтора по профилю почв в разных природных округах Красноярского края.....	75
5.4. Содержание водорастворимого фтора в снеге и водоисточниках Красноярского края.....	81
Глава 6. Влияние разных уровней фтора в почве на накопление его в растениях.....	89
6.1. Результаты вегетационных опытов с пшеницей в зависимости от степени загрязнения почв.....	89
6.2. Результаты вегетационных опытов с козлотом безостым в зависимости от степени загрязнения почв.....	100
Глава 7. Оценка содержания фтора в сельскохозяйственных культурах по данным полевых исследований.....	103
7.1. Влияние разных уровней водорастворимого фтора в почве на накопление его в растениях.....	103

7.2. Пути получения экологически чистой продукции на загрязненных фтором почвах.....	116
7.3. Рациональное использование загрязненного земельного фонда.....	121
Глава 8. Методы определения фтора в почвах и растениях	
8.1. Определение фтора в почвах.....	127
8.2. Определение фтора в растительном материале.....	128
Заключение.....	131
Литература.....	136

## ОТ РЕДАКТОРА

Книга Ю.П. Танделова «Фтор в системе почва–растение» актуальна и своевременна. Фтор элемент токсичный и достаточно распространенный во всех звеньях биосферы (почвенный покров, литосфера, гигросфера, атмосфера) вследствие естественного содержания, а также негативного комплексного антропогенного воздействия на природную среду. Особую опасность представляет загрязнение фтором агроэкосистем, так как этот элемент через почву и растение попадает в трофическую цепь, оказывая серьезное негативное воздействие на здоровье человека.

Как ученый-агрохимик, Ю.П. Танделов много лет занимается исследованием состояния фтора в агроэкосистеме в условиях Средней Сибири. Он рассматривает данную проблему в плане развития экологических функций агрохимии. Перечисляя источники загрязнения агроэкосистем фтором, автор справедливо подчеркивает, что особую опасность представляют комбинаты-гиганты по производству алюминия, выбрасывающие в атмосферу не только фтор, но и другие загрязнители. Поэтому Ю.П. Танделов обращает внимание на необходимость разработки системы мер при техногенном загрязнении фтором, так как в этом случае почва и растения загрязняются не только фтором, но и другими токсикантами.

Негативное значение данной проблемы состоит в том, что при техногенном загрязнении атмосферы поллютанты могут попадать в растения не только через почву, но и некорневым путем, усиливая экологическую опасность получаемой продукции растениеводства. Это также подчеркивает сложность и масштабность существующей проблемы.

Что касается агрогенного загрязнения окружающей среды различного рода токсикантами, то это можно объяснить, прежде всего, неразумным хозяйствованием в АПК в масштабе страны. Нельзя продавать за рубеж минеральные удобрения, а в отечественном земледелии применять различные отходы промышленности, коммунального хозяйства, осадки сточных вод и другие нетрадиционные виды удобрений, в основе своей представляющих серьезную экологическую опасность.

Накапливаясь в почве, фтор ухудшает ее свойства, ингибирует биологические процессы, снижает продуктивность растений. В работе автора показана разная реакция растений на загрязнение почвы фтором, что позволяет дифференцированно подходить к использованию техногенно загрязненных земель, в том числе к специализации севооборотов.

Улучшать экологическую ситуацию в агроэкосистемах можно также с помощью создания оптимальных условий питания растений, применяя научно обоснованные системы удобрений и химической мелиорации земель с использованием обесфторенных фосфатов.

Небольшая по объему, но важная по содержанию, книга Ю.П. Танделова представляет интерес для широкого круга научных работников, специалистов сельского хозяйства – агрохимиков, земледельцев, агроэкологов, работающих не только в Сибири, где выполнены исследования, но и в других регионах России.

*В.Г. Минеев, академик РАСХН*

## ВВЕДЕНИЕ

Всевозрастающее ухудшение экологической ситуации вследствие многостороннего комплексного загрязнения природной среды, в том числе фтором, требует обстоятельного исследования и оценки всех источников попадания токсикантов в биосферу и разработки приемов, снижающих негативные экологические последствия.

За последние годы особенно остро возникает проблема импактного (высоколокального) фторидного загрязнения агроэкосистем на территориях, непосредственно прилегающих к предприятиям, которые являются источниками загрязнения.

Наибольшую опасность представляют комбинаты-гиганты по производству алюминия, такие, как Красноярский, Саянский, Братский, Иркутский алюминиевые заводы, выбрасывающие в атмосферу не только фтор, но и натрий. Такой характер выбросов этих предприятий обусловлен технологией получения алюминия, связанной с разрушением кристаллической решетки глинистых минералов (бокситов). На одну тонну произведенного алюминия в атмосферу выбрасывается до 7 кг фтора в форме  $\text{HF}$ ,  $\text{NaF}$ , пыли.

Высокое содержание натрия в выбросах алюминиевого завода связано также и с использованием криолита при плавлении алюминия. Использование технологий дезактивации поллютантов, которые обычно применяются в случае обезвреживания токсикантов при компактном размещении промышленных отходов, не представляется возможным при загрязнении агроэкосистем из-за больших площадей пашни и других видов сельскохозяйственных угодий, высокой стоимости рекультивационных работ и возможных отрицательных экологических последствий.

В связи с этим необходимо изучение эффективности традиционных и нетрадиционных агрохимических средств дезактивации фтора, таких, как известь, удобрения. В настоящее время научная информация по этому вопросу посвящена в основном обоснованию внесения извести как средства рекультивации при низком загрязнении почв фтором и в случае, когда источником загрязнения являются фосфорные удобрения, содержащие этот элемент, и пестициды. При техногенном ло-

кальном загрязнении соединениями фтора требуется применение системы мер, так как в этом случае наряду с фтором в почву, а, следовательно, и в растения попадают также другие не менее токсичные химические соединения и элементы, в том числе тяжелые металлы.

К сожалению, и до настоящего времени не уделяется должного внимания разработке и применению системы мер по предотвращению загрязнения, особенно сельскохозяйственных земель, что определяет качество продуктов питания и здоровье человека.

Нередко расчет ведется на высокие потенциальные возможности почвы к самоочищению за счет ее биологических и физико-химических свойств, буферной способности, то есть способности почвы противостоять подкислению или подщелачиванию почвенного раствора. Однако не все почвы в одинаковой степени обладают хорошими экологическими функциями, к тому же способность к самоочищению не беспредельна даже у почв, обладающих большими возможностями к воспроизводству своих естественных биосферно-экологических функций. В зависимости от свойств почв и степени их загрязнения подход к их использованию может быть разным: выведение сильно загрязненных земель из сельскохозяйственного оборота, изменение специализации их использования, применение системы мер с целью очищения почв и восстановления их первоначальных экологических функций.

Деградация почв вследствие химического загрязнения одна из острых проблем, которая волнует как потребителей растительной продукции, так и широкий круг специалистов научно-исследовательских структур.

В Красноярском крае изучением вопросов загрязнения почв и растений тяжелыми металлами и фтором на протяжении нескольких десятилетий занимается агрохимический центр «Красноярский». Если в 1990-е годы информация о загрязнении почв в регионе тяжелыми металлами и фтором была ограниченной, то в настоящее время ее объемы значительно возросли. И хотя круг учреждений и конкретных лиц, причастных к этой проблеме, расширился незначительно, объемы и содержание информации заметно увеличились.



Обнародование этих результатов не только реклама достигнутого, но и стремление сделать эту информацию достаточной и оперативной для населения. Вполне уместно напомнить о ходе инвентаризации почвенного покрова в окрестностях промышленных предприятий – этапа необходимого в деле организации охраны природной среды от загрязнения. Вместе с этим целесообразно систематически доводить до сведения общественности достижения науки и агрохимической службы, практических предложений и рекомендаций по снижению негативных последствий загрязнения окружающей среды различными токсикантами, в том числе фтором.

Важно сделать доступной для населения информацию об общей оценке остроты проблемы загрязнения почв и растительного покрова тяжелыми металлами и особенно фтором. Детализация и популярное изложение хода решения отдельных вопросов намного усиливает внимание общественности страны и делает более объективной оценку проблемы общего экологического состояния любой зоны или региона.

В публикуемой научной работе нетрудно определить и оценить основные источники химического загрязнения почв и растений. Автором сделана попытка также дополнить имеющуюся информацию критериями оценки уровня загрязнения почв и влияния загрязнителей на качество урожая отдельных растений.

Исследуемые материалы бесспорно требуют того, чтобы на них обратили внимание как специалисты разных отраслей знаний, так и общественность, поскольку они затрагивают острейшие вопросы по загрязнению почв и растений тяжелыми металлами, а также фтором.

Автор выражает глубокую признательность специалистам О.В. Ерышовой, Р.А. Трофимовой, О.А. Безиковой, Н.Е. Белоусовой, принимавшим участие в выполнении экспериментов.

# ГЛАВА 1. ФТОР В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

## 1.1. Свойства фтора

Фтор (Fluogim) – химический элемент VII группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Он относится к галогенам, атомный вес – 18,9984. В свободном состоянии при нормальных условиях двухатомный газ –  $F_2$ . Все галогены в свободном состоянии окислители, самый сильный из них фтор.

В отличие от других галогенов, ион фтора имеет аномально малую величину радиуса:

Ион	R, Å°
$F^-$	1,33
$Cl^-$	1,81
$Br^-$	1,86
$I^-$	2,19

Первым известным соединением фтора был плавиковый шпат ( $CaF_2$ ), описанный еще в конце XV века Валентином под названием «флюор».

В 1771 году К. Шееле получил плавиковую кислоту, которую А. Ампер представил как соединение водорода и неизвестного элемента флюора.

Ампер предложил для нового элемента название «фтор» (гр. – разрушительный), употребляющееся в настоящее время только в русской терминологии. Экспериментальные трудности получения фтора и работ с ним привели к тому, что интенсивные исследования химии фтора начались лишь в 30-х годах XX века. Наиболее серьезное развитие химия фтора получила в годы Второй мировой войны.

Фтор – газ бледно-желтого цвета с характерным запахом хлора и озона. Плотность газообразного фтора составляет 1,693 г/л, плотность жидкого – 1,5127 г/см<sup>3</sup>.

Химия фтора отличается специфичностью, проявляющейся главным образом в исключительно высокой реакционной способности фтора и в своеобразии свойств фторсодержащих соединений. Высокая реакционная способность фтора связана с экзотермичностью реакций фторирования, которые в свою

очередь определяются аномально малой величиной энергии диссоциации молекулы фтора и большой величиной энергии связей атомов фтора с другими атомами.

Фтор реагирует практически со многими элементами, в том числе с азотом, серой, с другими галогенами, а также с водородом, кислородом, с большинством металлов. Энергичная реакция фтора с органическими веществами приводит к образованию различных фторорганических соединений.

Источником производства фтора служит фтористый водород (HF), который получается при действии серной кислоты на плавиковый шпат при температуре 130°C. Фтор токсичен. Предельно допустимая концентрация его в воздухе составляет  $2 \times 10^{-4}$  мг/л.

Физиологическая активность фтора очень высока. Загрязнение им является серьезной проблемой, особенно в районах размещения заводов по производству алюминия, где в качестве флюса используют криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Фтор обладает способностью отлагаться в костях человека. Небольшое его количество ( $1 \times 10^{-4}\%$ ) в питьевой воде уменьшает вероятность появления кариеса зубов, но избыток может вызвать повреждение эмали на зубах у людей и домашних животных. Большие дозы фтора весьма токсичны и подавляют образование коллагена – фибриллярного белка, составляющего основу соединительной ткани животных (сухожилие, кость, хрящ) и обеспечивающего ее прочность.

Фтор может вызывать остеохондроз, изменять цвет и форму зубов, вызывать огрубление суставов и их неподвижность, костные наросты. Человек начинает с трудом передвигаться. Организм старается выделять фтор с мочой, но часто не может справиться с его избытком. Большие дозы фтора экстрагируют магний из лимфы и крови, мобилизуют кальций из костей, который часто оседает в почках, легких, мышцах. По сообщению японских ученых, «существует связь между увеличением солей фтора в продуктах питания и случаями заболевания раком пищеварительной системы» [Александрович, Гумовска, 1991].

Физиологическое действие фтор оказывает на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, на легкие, а также на центральную нервную систему и другие органы (сердце, глаза).

Контакт с кожей при концентрации фтора выше 10 мг/л вызывает трудно заживающие ожоги. Высокая агрессивность фтора и экзотермический характер реакций с его элементарной формой требуют особой техники безопасности при работе с различными минеральными и органическими фторсодержащими веществами.

Широкое применение получили многочисленные соединения фтора – фтористый водород, фторид алюминия, фторид кремния и другие соединения. Водные растворы фтористого водорода получили название плавиковой кислоты.

Химические свойства фтористого водорода определяются ярко выраженной кислотностью его безводной формы и способностью к образованию комплексных соединений. Попадание на кожу как безводного, так и водного фтористого водорода, вызывает пузырьковые дерматиты. Пары HF сильно раздражают верхние дыхательные пути. Хронические отравления вызываются токсичностью иона фтора (протоплазмальный яд, действующий на ферменты, – холинэстеразу, аденозинтрифосфатазу и др.). Предельно допустимая концентрация паров HF в воздухе составляет 0,0005 мг/л.

Промышленный способ получения фтористого водорода основывается на реакции плавикового шпата с концентрированной серной кислотой:  $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HF} + \text{CaSO}_4$ .

Получают HF также из отходов при производстве удобрений серно-кислотным разложением апатита и фосфоритов.

Фториды металлов в основном твердые вещества с высокими температурами плавления. Фториды неметаллов – жидкости или газы. Фториды используются для получения фтора, алюминия, урана, а также как фторирующие агенты ( $\text{CoF}_3$ ,  $\text{AgF}$  и др.).

## 1.2. Фтор в литосфере

Фтор относится к числу наиболее распространенных элементов в природе. Содержание его в земной коре по разным источникам составляет  $2,7 \times 10^{-2}$  –  $6,5 \times 10^{-2}$  вес.%. Фтор встречается в природе исключительно в виде соединений, главным образом, с кальцием и алюминием.

Основной источник фтора – плавиковый шпат (флюорит)  $\text{CaF}_2$ , в котором содержится около 48,7% фтора. Он входит в

состав апатита. Плавиновый шпат используется для получения фтористого водорода, из которого получают фтор. Содержится он также в природных фосфатах – апатитах и фосфоритах. Во фторапатите –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  – содержание фтора обычно составляет 3,3%. При получении фосфорных удобрений из апатита значительная его часть (50–80%) переходит в их состав, что является серьезным недостатком, так как фтор загрязняет систему почва–растение.

Большое процентное содержание фтора есть также в криолите  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (54,3%). Промышленное же значение имеет плавиновый шпат. Его крупные месторождения находятся в России, Казахстане, Таджикистане, во многих странах Западной Европы. Важным источником получения фтора является фосфатное сырье при переработке его на фосфорное удобрение. Запасы криолита находятся в основном в Гренландии. Они ограничены и в связи с интенсивной разработкой быстро истощаются (Краткая химическая энциклопедия. М., 1967. Т. 5. С. 573).

В природных условиях фторапатит и флюорит растворяются медленно, а криолит является легкорастворимым минералом. Подвижный фтор легко сорбируется глинами и фосфоритами. Стабильным минералом, содержащим фтор, является топаз  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$ . Фтор способен замещать гидроксильные группы в глинистых минералах, в частности, в иллитах. Пределы содержания фтора в иллитах и хлоритах составляют 0,1–2,3% [Поступление фтора..., 1984]. Свободный фтор может встречаться в горных породах в виде газовых пузырьков. При выветривании горных пород он связывается с силикатами, что способствует его накоплению в остаточном материале.

### **1.3. Фтор в атмосфере**

Загрязнение атмосферного воздуха фтористыми соединениями происходит главным образом в результате деятельности предприятий следующих видов промышленности: алюминиевой, черной и цветной металлургии, керамической, производства фосфатов и фосфатных удобрений [Moeuer D.Tomas, 1962]. Некоторое количество фтора попадает в атмосферу также в результате сгорания каменного угля (от 85 до 250 мг/кг) [Габович, 1957].

Среди промышленных предприятий алюминиевые заводы составляют наиболее токсичную группу. О высокой загрязняющей способности говорит тот факт, что при производстве 1 т алюминия в атмосферу выбрасывается 20–40 кг фтора [Павлов, 2006]. Такое загрязнение обусловливается в основном улетучиванием фтористых соединений из ванн с расплавленным криолитом в алюминиевом производстве. Фтористый водород и четырехфтористый кремний образуются в результате высокотемпературных реакций между водой, кремнием и фтористыми соединениями, а также в результате действия кислоты на фтористые соединения, постоянно присутствующие в фосфоритном сырье. При восстановлении фосфоритов происходит выделение фтористых соединений как и при других высокотемпературных процессах [Moeuer D.Tomas, 1962]. В промышленных выбросах среди солей фтора 40–50% составляет фтористый натрий [К обоснованию пересмотра ПДК..., 1980]. Кроме того, в пылевых выбросах содержится большое количество загрязняющих веществ (оксидов натрия, свинца, меди, железа, магния и др.) [Gresta, Braniewski, Nosek, 1982]. Наряду с обычными загрязнителями имеется большое количество других соединений, не менее токсичных для растений:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и ряд других [Bonte, Cantuel, 1981]. Однако ведущая роль принадлежит фтору. Такие элементы, как бор и сера, усиливают его токсическое действие [Голов, Каменщикова, 1985]. При этом надо не забывать, что негативное влияние выбросов алюминиевых заводов сказывается и на значительном удалении от них [Павлов, 2006].

## ГЛАВА 2. ФТОР В СИСТЕМЕ ПОЧВА–РАСТЕНИЕ

### 2.1. Содержание фтора в почве

Поведение фтора в почвах изучалось многими исследователями. Его миграционные свойства разнообразны, а уровень содержания в почвенном растворе зависит от присутствия глинистых минералов, величины рН и концентрации кальция и фосфора в почвах. Наибольшая адсорбция фтора минеральными компонентами почв отмечается в интервалах рН от 6 до 7.

В природных условиях фтор малоподвижен и не накапливается в верхних горизонтах почв, особенно кислых. Присутствие натрия, калия, аммония обуславливает его высокую растворимость в кислых почвах, в то время как  $AlF_3$ ,  $FeF_3$  малорастворимые. Фтор вымывается из верхних гумусированных горизонтов, что свидетельствует о его инертности к органическому веществу. Концентрация фтора в органическом веществе верхних горизонтов не превышает 0,03–0,12 мг/кг.

Установлена связь между содержанием фтора и механическим составом почв: супесчаные почвы содержат в среднем фтора 105 мг/кг, пылеватые – 181, суглинистые – 283, глинистые – 650 мг/кг. По данным авторов [Omueti, Jones, 1980], относительные содержания фтора по фракциям механического состава следующие: илистая – 41–69%, пылеватая – 18–59, песчаная – 0,2–4, в составе органических соединений <0,04%.

Повышенным содержанием фтора характеризуются почвы, богатые карбонатами. В свою очередь известкование уменьшает мобильность фтора за счет образования труднорастворимых  $CaF_2$ . Содержание водорастворимых форм фтора тем выше, чем больше степень засоления почв, но при этом содержание F зависит от состава солей [Филиппова, Власова, Иванов, 1971].

Среднее содержание фтора в почвах составляет примерно 320 мг/кг. Наиболее низкое содержание отмечено в песчаных почвах (20–150 мг/кг), наиболее высокое – в тяжелосуглинистых (черноземы – 450–1200 мг/кг).

Известно, что фтор в первую очередь загрязняет атмосферу, а через нее почву, воду, растения. Поведение фтора в почвах в сильной степени зависит от их свойств, а поглощение ими фтора – от физико-химических свойств почвы, концентрации фторидов и от приуроченности почвы к определенному элементу ландшафта [Дончева, 1978; Кабата-Пендиас, 1989; Кремленкова, 1995].

Минеральный, химический и гранулометрический составы почвообразующих пород интенсивно влияют на условия рассеивания фтора в почвенных горизонтах [Жовинский, Кураева, 1987]. Распространено мнение, что наибольшая адсорбция фтора минеральными компонентами почв отмечается в интервалах pH от 6 до 7. Однако некоторые исследователи приводят несколько иные данные и говорят о том, что чем выше щелочность почвы, тем больше концентрация фторид-иона [Сысо, 1998].

Противоположного мнения придерживаются А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, которые утверждают, что кислые почвы характеризуются наибольшей поглотительной способностью в отношении фторидов и максимальной энергией связи. Поглотительная способность кислых почв в отношении фторидов достигает 1000–1500 мг/кг, тогда как в щелочных почвах – 100–200 мг/кг.

В кислых почвах поглощение фтора обусловлено высоким содержанием аморфных гидроксидов и несиликатных окислов железа и алюминия, то есть основными механизмами фиксации фторидов являются специфическая и неспецифическая сорбции в потенциалоопределяющем и компенсирующем слое коллоидов [Литвинович, Павлова, 2002].

В нейтральных почвах снижается роль специфической и неспецифической сорбции, возрастает поглощение фторидов глинистыми минералами и особенно увеличивается роль седиментационного кальциевого барьера. Максимальные уровни содержания фтора при минимальной его подвижности характерны для горизонтов, содержащих карбонаты кальция за счет образования малорастворимых соединений фтора с данными веществами [Гришко, 1996].

Таким образом, кальций является барьером на пути миграции водорастворимых форм фтора. Максимальное количе-



ство водорастворимого фтора отмечается, как правило, до вскипания почвы от соляной кислоты. Ниже этого горизонта содержание фтора резко уменьшается.

Эта закономерность менее выражена там, где имеет место сильное загрязнение пахотного горизонта и на орошаемых почвах. Степень подвижности фтора снижается с увеличением содержания в почвах карбонатов кальция, илистых и глинистых фракций [Павлов, 2006].

Для геохимии фтора большое значение имеет плохая растворимость фтористого кальция (около  $2,10 \cdot 10^{-3}\%$ ), что предопределяет возможность осаждения фтора на кальциевом барьере [Перельман, 1973]. Следует отметить различную растворимость соединений. Например, фториды щелочных элементов легко растворимы в воде (для NaF 40540 – 42100 мг/л при  $25^{\circ}\text{C}$ ) [Маккленахен, 1982], фториды щелочно-земельных элементов растворимы в ней слабо, фторсиликаты металлов растворимы в воде лишь в незначительной степени [Филимонова, 1977].

В кислых и нейтральных почвах с малой буферной способностью, расположенных вокруг алюминиевых заводов, происходят изменения кислотно-основных свойств, обусловленные действием фторида натрия. Например, в районах Братского, Иркутского, Красноярского алюминиевых заводов на загрязненных участках отмечен сдвиг pH почв от 6,3 до 8.

Наиболее отчетливо отрицательное действие фтора проявляется на кислых почвах легкого гранулометрического состава. В условиях орошения возможны случаи миграции водорастворимого фтора в подпахотные горизонты [Моршина, 1986].

Содержание водорастворимых форм фтора тем выше, чем больше степень засоления почв, но при этом содержание фтора зависит и от состава солей [Филиппова, Власова, Иванов, 1971]. Увеличение солей натрия в растворе способствует миграции фтора, а соли  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgSO}_4$  действуют на нее подавляюще.

Наиболее интенсивная миграция фтора происходит под воздействием содовых вод, содержащих растворенные соли  $\text{NaHCO}_4$  [Иванов, Кашин, 2003].

Щелочные почвы имеют слабую фторфиксирующую способность: присутствие гидрокарбонатов натрия и соды, щелочная реакция среды снижают сорбционную способность почвы по отношению к фтор-ионам и способствуют увеличению содержания водорастворимых и легкорастворимых форм элемента в почвах. Но при этом возрастает интенсивность миграции фтора как по почвенному профилю, так и по геохимическим элементам ландшафта [Литвинович, Павлова, Лаврищев, 1999].

Под действием фторида натрия увеличивается содержание водорастворимых фракций гуминовых кислот. Увеличение растворимости органического вещества ведет к его вымыванию из пахотного горизонта и снижению содержания гумуса в почвах; концентрация фтора в органическом веществе верхних горизонтов не превышает 0,03–0,12 мг/кг [Кремленкова, Гапонюк, 1984; Гапонюк, 1986; Гришко, 1996].

На загрязненных почвах биогенные элементы связываются ионами фтора и щелочными фторидами в устойчивые труднорастворимые соединения [Перельман, 1975; Кремленкова, Гапонюк, 1989]. Увеличение растворимости гумусовых кислот при низких концентрациях фторидов ведет к активизации микробиологических процессов, что вызывает усиление эмиссии углекислого газа в атмосферу, повышение минерализации почвенного азота.

В то же время высокие концентрации фтора вызывают угнетение биохимических реакций и нарушение азотного режима [Кремленкова, Гапонюк, 1984; Эмиссия углерода и азота..., 1997; Помазкина, Котова, Репнина, 1999; Влияние уровней загрязнения..., 2000].

Важным последствием фторидного загрязнения является изменение состава почвенно-поглощительного комплекса (ППК). Фториды взаимодействуют с ионами кальция и магния, входящими в состав ППК, в результате чего наблюдается вытеснение и замещение их на ионы водорода, что ведет к ненасыщенности ППК [Гришко, 1996].

Кроме того, дегградация твердой фазы почвы происходит за счет взаимодействия фторидов с соединениями, содержащими в своем составе ионы железа, алюминия и т.п. При растворении гидроксидов и основных полимеров данных катио-

нов идет увеличение катионных форм железа и алюминия в почвенном растворе. Также при этом идет подщелачивание, что вызывает изменение кислотно-основных свойств почв.

Повышение pH почвенного раствора происходит в результате ряда процессов: неэквивалентного обмена между фторид-ионами и гидроксил-ионами в потенциалоопределяющем слое коллоидов, химического взаимодействия элемента с гидроксидами алюминия и железа, переосаждения карбонатов во фториды кальция, где при этом в растворе появляются ионы бикарбоната.

Повышение pH способствует снижению поглотительной способности почв по отношению к фторид-иону и неблагоприятно сказывается на характере биологических процессов, ведет к снижению активности ферментов, в частности, фостотазы [Изменение свойств..., 1982].

Исследования, проведенные многими авторами, доказывают, что фтор при высоком уровне загрязнения отрицательно действует на свойства почв. По оценкам разных авторов, ежегодно с фосфорным удобрением в почвы поступает от 3 до 30–35 кг/га фтора, что увеличивает общее содержание элемента на 3–5% в год. На дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве длительное применение аммофоса увеличивало концентрацию фтора по сравнению с подзолистыми почвами [Минеев, 1988].

Установлена связь между содержанием фтора и гранулометрическим составом почв. Меньше фтора содержится в песчаных почвах, существенно больше – в тяжелосуглинистых [Геохимия окружающей среды, 1990]. Ряд авторов придерживается аналогичного мнения, утверждая, что глинистые почвы и органические коллоидные компоненты служат превосходными сорбентами токсичных веществ [Таранков, Матвеев, 2000; Ермолов, 2002].

При их накоплении возможно подавление многих биохимических реакций, изменение их направленности и интенсивности, что нарушает характерное для почв динамическое равновесие между синтезом и распадом органического вещества [Евдокимова, 1982; Самойлова, 1985].

Согласно исследованиям Г.П. Стрижовой и З.А. Синкевич, изучавших фтор в гранулометрических фракциях нескольких подтипов черноземов, илистая фракция обыкновенных черноземов содержит фтора до 40%, крупная пыль – 15–30, мелкая пыль – до 28% [Стрижова, Синкевич, 1979].

Другие исследователи приводят следующие данные по относительному содержанию фтора по фракциям механического состава: илистая – 41–69%, пылеватая – 18–59, песчаная – 0,2–0,4%; в составе органических соединений его менее 0,04% [Omueti, Jones, 1980].

На степень загрязнения почв фтором значительное влияние оказывает вид сельскохозяйственных угодий. Почвы пастбищ и сенокосов, как правило, загрязнены в большей степени, чем почвы на пашне. Этот факт обусловлен тем, что в пашне происходит перемешивание почвы и разбавление концентрации. Кроме того, часть элемента отчуждается с продукцией [Танделов, 1997].

Известно также, что орошаемые земли менее загрязнены, чем неорошаемые. Это, по-видимому, связано с двумя причинами: отчуждение на поливных землях большого количества продукции (более высокие урожаи) и более интенсивное вымывание водорастворимого фтора по почвенным профилям, вплоть до грунтовых вод [Танделов, 2004].

Изучение лизиметрических вод в зоне Саянского алюминиевого завода показало очень высокую миграционную способность техногенного фтора по профилю почвы в период снеготаяния [Сараев, 1993], что свидетельствует о возможности проникновения фтора в более глубокие горизонты.

## **2.2. Источники загрязнения почв фторсодержащими соединениями**

Основными источниками загрязнения почв фторсодержащими соединениями являются предприятия по производству алюминия и стали, керамики, фосфорных удобрений, стекольные, цементные и кирпичные заводы.

Источниками загрязнения почв и сельскохозяйственных растений являются и фосфорные удобрения, так как более

50% фтора, поступающего с фосфатным сырьем, остается в удобрениях в виде легкорастворимых солей.

Поступление фтора в агроэкосистемы происходит в основном за счет атмосферных выбросов предприятий. Так, по данным о загрязнении почв в 1991 году вокруг Ростова-на-Дону, Белой Калитвы, Магадана, Рудной Пристанни, Новокуйбышевска (Самарская обл.), Нижнего Тагила, Алапаевска (Свердловская обл.) средние уровни водорастворимого фтора в почвах были ниже ПДК [Ежегодник..., 1992]. С 1990 года отмечается увеличение атмосферных выпадений фтора вокруг Братского алюминиевого завода в 1,5 раза, Иркутского алюминиевого завода – в 4,5 раза. Плотность атмосферных выпадений фторидов в 1991 году превысила фоновые уровни в районе размещения Братского алюминиевого завода в 20 раз, Иркутского – в 28 раз.

Радиус воздействия выбросов предприятий-гигантов по производству алюминия весьма велик и превышает 50 км. В зоне, непосредственно прилегающей к источнику загрязнения – Братскому алюминиевому заводу (0–10 км), валовое содержание фтора в почве в среднем составляет 800 мг/кг (по данным Роскомгидромета, 1992), а максимальное – более 2000 мг/кг. Таким образом, выращивание сельскохозяйственной продукции на землях, подверженных данному роду антропогенного воздействия, становится опасным с экологической точки зрения.

В кислых и нейтральных почвах с малой буферной способностью, расположенных вокруг алюминиевых заводов, происходит изменение кислотно-основных свойств, обусловленное действием фторида натрия. В районе указанных алюминиевых заводов отмечается сдвиг pH почв в щелочную область на 1,5–1,8 единиц (6,3 – фон, 8,0 – на загрязненных участках). Подщелачивание почв наблюдалось в районе размещения суперфосфатного завода (г. Ревда, дерново-подзолистые почвы) и составляло более 2 ед. pH [Моршина, 1986]. Серьезное загрязнение почв отмечено в окрестностях г. Кувандыка Оренбургской области (табл. 1) в зоне расположения Криолитового завода (ЮУКЗ) [Головкова, Сиволобова, 1992].

Таблица 1

**Содержание валового и водорастворимого фтора  
в черноземных почвах окрестностей г. Кувандыка, мг/кг**

Горизонт	Слой почвы, см	Содержание фтора	
		валового	водорастворимого
Площадка 1 – 0,5 км от ЮУКЗ			
А	0-3	1800	Не опр.
	3-10	820	46,0
АВ	10-25	520	20,0
	25-40	540	2,1
В	40-50	540	1,1
ВС	55-96	540	0,0
Площадка 2 – 1,5 км от ЮУКЗ			
А	0-2	1400	Не опр.
	2-13	1300	27,0
АВ	13-25	540	15,0
В	25-38	410	0,0
Площадка 3 – 7 км от ЮУКЗ			
А	0-3	390	3,0
	3-18	540	3,0
АВ	18-28	390	0,0
В	28-35	290	0,0

Контрольная площадка в 30 км от ЮУКЗ (вне влияния завода) с фоновым содержанием в верхнем слое почвы валового фтора 290 мг/кг, водорастворимого – 1,1 мг/кг.

Исследователи, используя данные [Влияние фтора..., 1981], оценивают степень загрязнения почвенного покрова фтором по следующим критериям:

Показатель	Степень загрязнения почвы		
	Допустимая	Критическая	Недопустимая
Коэффициент опасности	0-1	2-3	>3
Валовой фтор, мг/кг	0-500	500-800	>800

С учетом этих критериев оценки содержание валового фтора в почвах площадки 1, расположенной в непосредственной близости от источника загрязнения, превышает фоновое в 3–6 раз, а при удалении от него заметно уменьшается. Количество водорастворимого фтора изменяется в зависимости от

расстояния от источника загрязнения в значительно большей степени: в почве площадки 1 оно превышает фоновое в 40 раз, а площадки 2 – в 20 раз.

Таблица 2

**Влияние NaF на кислотность дерново-подзолистой почвы (рН водн.). Культура – горох**

Вариант	Среднее	Ошибка средней	НСР (0,95)	
			Интервал для средних	
Контроль	7,11	0,00	7,05	7,15
F1	7,68	0,02	7,63	7,73
F2	7,22	0,03	7,67	7,77
Известь	7,55	0,03	7,50	7,60
Известь + F1	7,90	0,01	7,85	7,95
Известь + F2	7,84	0,03	7,79	7,89
НРК	7,08	0,05	7,03	7,13
НРК + F1	7,57	0,02	7,52	7,62
НРК + F2	7,68	0,08	7,62	7,72
Изв. + НРК	7,49	0,05	7,44	7,54
Изв. + НРК + F1	7,76	0,03	7,71	7,81
Изв. + НРК + F2	7,70	0,03	7,65	7,75
НСР (95 %) = 0,10				

Значительное загрязнение фтором почвы приводит к снижению ее плодородия и качества сельскохозяйственной продукции. В связи с этим рекомендуется проводить постоянный контроль за содержанием фтора в почве и растениях.

В эксперименте, проведенном Г.В. Цаплиным, на дерново-подзолистой, слабокультуренной почве наблюдалось подщелачивание почвы (табл. 2) как следствие внесения фторида натрия. При высоком уровне загрязнения (1000 мг фтора на 1 кг почвы) почва заплывала, нарушалась ее структура, появлялись признаки осолонцевания. Высокий уровень загрязнения вызывал деструкцию гумусовых веществ. На поверхности почвы появлялась органическая водорастворимая пленка [Цаплин, 1994].

В данном эксперименте известь использовалась как средство рекультивации – связывания фтора в труднорастворимый комплекс с кальцием, а не как средство, оптимизирующее кис-

лотно-основное равновесие в почве. Основная часть исследований по фторидному загрязнению как у нас в стране, так и за рубежом, посвящена именно этой части проблемы, а ведь фтор в почву поступает с сопутствующим катионом, также изменяющим химические свойства почвы и эффективность рекультиванта.

В случае внесения извести при уровне загрязнения 1000 мг фтора на 1 кг почвы наблюдалось изменение значений рН. По-видимому это связано с тем, что при смещении кислотно-основного равновесия в почве в сторону подщелачивания активность процессов диссоциации органических веществ фенольной природы, поступления протонов водорода в почвенный раствор и последующей его нейтрализации возрастает. Кальций извести, возможно, занимает освободившиеся обменные позиции.

Серьезную опасность представляет поступление фтора с осадками сточных вод (2740 мг/кг сухого вещества), фосфорными удобрениями (8500–38000 мг/кг сухого вещества), известью (300 мг/кг) и пестицидами (18–45%). Одним из основных источников загрязнения почв и сельскохозяйственных растений фтором являются фосфорные удобрения.

Наличие балластных элементов (фтора, хлора, натрия и др.) является серьезным недостатком промышленных минеральных удобрений. При систематическом их внесении, особенно в повышенных дозах, балластные элементы могут накапливаться в почве в значительном количестве и отрицательно влиять на ее свойства и плодородие, на величину урожая и его качество, а мигрируя в грунтовые воды, – повышать в них концентрацию солей.

Фтор в фосфорных рудах является естественной примесью, содержащейся в рудах. Поэтому его количество в удобрениях зависит от исходного сырья и технологии его переработки. Сырьем для производства фосфорных удобрений являются природные залежи апатитов и фосфоритов (табл. 3).



Таблица 3

### Химический состав фосфорного сырья различных месторождений

Месторождение	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
Хибинское (Кукисвумчорр, Юкспор)	39,0	52,0	0,15	-	0,2	0,7	0,95
Ковдорское (Мурманская обл.)	35,3	53,5	2,5	7,0	0,7	0,7	1,1
Ошурковское (Бурятская АССР)	37,6	50,2	0,5	2,9	1,8	1,8	2,8
Фосфоритные руды:							
а) пластовые (Каратау, Джамбульская обл.)							
Чулактау, Джанатас	28,3	43,8	2,0	5,4	0,9	0,9	2,6
Кокджон, Коксу	25,0	40,7	3,1	7,5	1,0	1,15	2,3
Аксай, Джанатас	23,5	42,0	3,5	8,0	2,5	1,5	2,2
б) желваковые							
Вятско-Камское (Кировская обл.)	28,1	44,5	-	6,3	3,3	0,9	2,7
Егорьевское (Московская обл.)	28,5	43,2	-	5,0	4,0	1,5	2,9
Полпинское (Брянская обл.)	20,5	31,7	1,4	4,2	1,9	1,5	2,5
в) оболочковые ракушечниковые							
Кингисеппское (Ленинградская обл.)	29,0	43,5	2,7	6,2	1,4	0,5	3,0
Маарду (Эстония)	29,0	42,1	1,0	3,5	1,8	1,0	2,7
Тоолсе (Эстония)	29,6	44,8	1,8	3,6	2,6	-	3,0

Апатиты – породы эндогенного происхождения, часто кристаллизуются с другими минералами, например, нефелином. В чистом минерале содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> достигает 42%. Самые крупные запасы апатитов в нашей стране открыты в Хибинах в 1925 году.

Эмпирическая формула апатита Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F. Фторид кальция может замещаться хлоридом, карбонатом, гидратом окиси.

Фосфориты – осадочная порода кристаллических и аморфных кальциевых фосфатов с примесью кварца, глинистых частиц и других минералов. Фосфорная кислота в фосфоритах представлена соединениями типа фторапатита [Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>×CaF<sub>2</sub> и гидроксил-apatита [Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>×Ca(OH)<sub>2</sub>.

Фосфориты отличаются от апатитов большей пористостью частиц, обладают мелкокристаллической структурой.

Таблица 4

**Содержание фосфора и фтора в фосфоритах некоторых месторождений (территория бывшего СССР)**

Фосфориты	Содержание фосфора, %	Содержание фтора, кг/т фосфора
Актюбинский мытый (Новоукраинский участок)	8,3	300
Флотационный (Багдановский участок)	11,0	277
Апатитовый концентрат (Хибинский)	15,7	190
Вятский мытый	10,5	230
Вятский флотационный	12,2	219
Егорьевский мытый	9,7	238
Егорьевский флотационный	12,4	277
Каратауский обогащенный	12,5	216
Кинчиссыиский концентрат	15,6	150
Колпинский флотационный концентрат	13,2	255
Щигровский концентрат	12,9	196

Фосфоритные месторождения по геотектоническому положению разделяют на платформенные и геосинклинальные. Обычно выделяют несколько видов фосфоритов: желваковые (конкреционные) в виде окатанных камней, пластовые (массивные), представляющие слитую массу, и зернистые ракушечниковые разновидности фосфоритов. Общий недостаток залежей фосфоритов в нашей стране – низкая концентрация фосфора и высокое содержание балластных веществ. О содержании фтора в фосфорном сырье можно судить по его химическому составу (табл. 4).

Практически все фосфорные руды содержат значительное количество фтора. Если же учесть, что в них содержатся и другие экологически опасные элементы (стронций, радиоактивные элементы), то нельзя говорить о меньшей опасности природных удобрений, например, фосфоритной муки, в сравнении с фосфорными удобрениями, полученными в результате хими-

ческой переработки фосфатного сырья. О содержании фтора в фосфатном сырье различных месторождений можно судить по данным таблицы 4.

Количество фтора, попадающего в фосфорные удобрения, зависит не только от месторождения исходного фосфорного сырья, но и технологии его переработки. В среднем апатитовый концентрат содержит около 3% фтора, а фосфатные концентраты из фосфоритов Кара-Тау – 2,8%. Большое количество фтора содержится в фосфоритах сибирских месторождений (табл. 5).

Таблица 5

**Химический состав фосфатного сырья,  
% от массы [Макарикова ,1996]**

Месторождение	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	MgO	MnO	SO <sub>3</sub>	F	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Белкинское	19,6	10,8	5,2	26,4	0,8	0,2	0,01	2,1	0,3	0,7	2,03
Телекское	33,5	9,6	6,0	21,3	2,2	0,4	0,03	2,1	0,7	1,1	2,51
Обладжанское	3,6	2,1	1,2	45,9	4,0	0,1	0,11	3,0	0,4	0,3	14,3
Сейбинское	25,7	2,3	4,2	35,2	3,7	0,2	0,12	2,0	0,3	0,4	-

Поскольку 50–80% фтора, поступающего с фосфатным сырьем, остается в удобрениях, то в среднем с каждой тонной необходимого растениям фосфора на поля поступает около 60 кг фтора. Среди элементов-загрязнителей фтор в фосфоритах занимает преобладающее положение [Постников, Чумаченко, Кривопуст, 1994] (табл. 6).

В природных фосфатах часто содержатся и другие элементы, такие, как стронций, редкоземельные, радиоактивные и другие. По опубликованным данным, на 1 т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в некоторых фосфорных рудах приходится 80–100 кг фтора, 30–40 кг стронция, 20–25 кг оксидов редкоземельных элементов.

Таблица 6

**Химический состав фосфоритов разных месторождений,  
мг/кг**

Элемент	Месторождение				
	Верхне-Камское (Кировская область)	Полпинское (Брянская область)	Сюндюковское (Татарская АССР)	Ашинское (Челябинская область)	Бурунбаевское (Дальний Восток)
Свинец	21	22	9	26	4
Галлий	5	9	-	9	-
Хром	80	53	30	51	24
Никель	15	76	-	58	-
Бериллий	3	8	2	7	2
Иттерий	8	83	-	13	-
Иттрий	95	110	-	140	-
Лантан	95	125	-	200	-
Ниобий	32	51	-	60	-
Молибден	9	10	15	15	19
Скандий	16	25	-	25	-
Цирконий	185	205	-	350	-
Стронций	18	26	-	28	-
Кобальт	8	45	40	23	42
Таллий	1100	925	-	2050	-
Марганец	390	2650	750	3800	680
Фтор	17800	16300	13000	18900	8000
Кадмий	11	8	8	12	9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	22,1	19,9	-	23,0	-

Мировые запасы фтора в фосфорных рудах оцениваются в 0,9–1,3 млрд. т. При существующих кислотных способах переработки природного фосфатного сырья основная часть соединений фтора, а также весь стронций, остается в удобрениях. Вследствие низкой степени извлечения содержание фтора в суперфосфате достигает 1–1,5%, в аммофосе – 3–5%.

В отличие от природных фосфорных руд, где фтор находится в составе нерастворимого апатита или фтористого кальция, в удобрениях содержатся растворимые соединения фтора.

При увеличении производства комплексных удобрений потери фтора будут возрастать из-за низкой степени его утилизации. В настоящее время разработана технология получения обесфторенных фосфатов на удобрение и в качестве кормовой добавки в рацион скоту.

Загрязнение агроэкосистем фтором возможно и при использовании на удобрение и химическую мелиорацию различных нетрадиционных агрохимических средств: отходов отраслей промышленности, коммунального хозяйства, теплоэлектростанций и других. При этом, как правило, проводится подсчет экономической эффективности.

Что же касается экологического ущерба, то это часто в расчет не принимается. Более того, нередко отмечается, что утилизация отходов подобным образом сокращает расходы на природоохранные мероприятия. Такой слишком прагматический подход может привести к серьезным негативным последствиям и, прежде всего, попаданию химических соединений в трофические цепи, что в конечном итоге может вызвать серьезные заболевания животных и человека.

Например, С.М. Бойко и другие рекомендуют использовать в сельском хозяйстве в качестве известкового мелиоранта золошлаковые отходы теплоэлектростанций, в частности, золу ирша-бородинских углей, химический состав которой представлен в таблице 7 [Влияние золы..., 1996].

Исследования показали, что внесение золы в почву оказало определенное влияние на химический состав почвы. В первую очередь в почве повысилось содержание кальция и магния по сравнению с контролем в 1,5–2,0 раза.

Таблица 7

## Химический состав золы и шлака ирша-бородинского угля

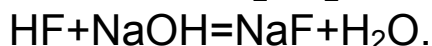
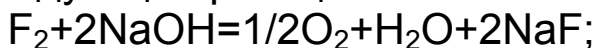
Компонент	Усть-Илимская ТЭЦ		Братская ТЭЦ			
	Зола из электро-фильтра	Шлак	Зола 1 электро-фильтра	Зола 2 электро-фильтра	Зола из золоот-вала	Шлак
SiO <sub>2</sub> , %	48,20	57,32	60,33	42,04	62,59	66,29
TiO <sub>2</sub> , %	0,21	0,25	0,26	0,33	0,37	0,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	4,0	4,4	4,7	6,4	5,5	7,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	8,4	10,7	7,5	9,6	8,7	8,0
MgO, %	6,6	4,0	4,2	7,1	3,6	3,1
MnO, %	0,13	0,18	0,12	0,17	0,14	0,16
CaO, %	26,3	20,5	18,2	28,5	17,6	16,8
Na <sub>2</sub> O, %	0,32	0,41	0,22	0,77	0,39	0,03
K <sub>2</sub> O, %	0,25	0,28	0,29	0,36	0,40	0,63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	0,01	0,01	0,01	0,01	0,12	0,01
Sn, г/т	1,4	<1,0	1,7	1,8	1,1	0,8
Zn, г/т	64	22	25	83	23	15
Pb, г/т	5,7	2,2	3,3	21,0	1,6	0,9
Ag, г/т	0,1	0,07	0,11	0,18	0,04	0,05
Ge, г/т	<1,0	<1,0	<1,0	1,9	<1,0	<1,0
Ni, г/т	42,0	55,0	69,2	64,4	66,3	50,5
Co, г/т	24,6	21,4	36,5	36,2	21,8	27,0
Cr, г/т	38,6	222,0	136,0	59,5	162,0	112,0
V, г/т	38,9	69,6	53,2	85,5	60,1	96,8
Cu, г/т	61,4	6,6	55,3	85,9	27,5	24,8
Mo, г/т	1,0	6,6	2,9	3,3	<1,0	3,5
Sc, г/т	14,5	59,7	28,7	16,0	55,1	58,5
Ba, г/т	2800	2000	1200	2500	2300	1200
Sr, г/т	9500	6000	3300	6000	5900	3000
As, г/т	3,0	2,3	4,5	4,1	3,5	2,9
Bi, г/т	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Hg, г/т	Не опр.	Не опр.	0,07	0,005	Не опр.	Не опр.
F, г/т	230	160	570	360	190	200
Be, г/т	2,5	3,7	3,5	4,3	3,0	5,0
B, г/т	1000	220	600	600	270	120

Зола, воздействуя на ряд свойств почвы (рН, емкость поглощения, плотность сложения и др.), меняет подвижность многих элементов. При этом возрастает содержание биогенных

микроэлементов (Mn, Si, Co, B). Однако с дозой 30–40 т/га золы почва заметно загрязняется токсическими элементами, в том числе и фтором, стронцием, никелем, хромом.

Нетрудно подсчитать, что при существующей технологии и масштабах производства фосфорных удобрений на планете (30 млн т  $P_2O_5$  в год) с ними рассеивается 2–3 млн т фтора. Растворимые и летучие соединения фтора рассеиваются также при производстве фосфорных и комплексных удобрений. Потери фтора в процессе переработки природных фосфатов на удобрения и соли варьируют от 3 до 25%, а иногда и больше. Рассеивание фтора вокруг предприятий создает эндемические зоны флюороза вследствие повышенного его содержания в воде, почве, растениях, пище, кормах [Гладушко, 1979].

Заводы по производству суперфосфата путем обработки серной кислотой измельченной фосфатной руды выделяют в атмосферу фтористый водород и другие фторсодержащие газы. Источниками фторидов также являются процессы электролитической выплавки алюминия, где в качестве сырья используют криолит (фторид алюминия и натрия). Выделение фторидов в атмосферу происходит также из печей по обжигу кирпича, так как глина, используемая для производства кирпича, содержит следы фтора. Присутствие фторсодержащих примесей даже в очень низких концентрациях (порядка нескольких частей на миллиард) оказывает вредное действие на растительность. Поэтому их удаление из отходящих газов при производстве алюминия, удобрений и других является необходимой мерой. Фтористый водород хорошо растворим в воде, поэтому для его поглощения могут применяться различные приемы [Химия окружающей среды, 1982]. При наличии в отходящих газах фтора вместо воды используют 5–10% раствор едкого натра. В колоннах с насадками при контакте газа и жидкости в течение 1 мин протекают следующие реакции:



В водных или слабощелочных (менее 2%) растворах образуется очень ядовитый оксид фтора  $F_2O$ . Фторид натрия затем обрабатывают известью для регенерации едкого натра:  $2NaF + CaO + H_2O = CaF_2 + 2NaOH$ . Для удаления газообразных и твердых фторидов, образующихся в печах при выплавке алю-

миния, был разработан метод, состоящий в пропускании газов через псевдосжиженный слой глинозема, который затем направляют в плавильную печь, возвращая в процесс. Абсорбцию ведут при температуре 65–160°С, толщина слоя абсорбента 50–300 мм, а эффективность улавливания газообразных фторидов составляет более 99,2%, твердых фторидов – свыше 90%, при этом концентрация фторидов в газах снижается от 100–200 до 3 мг/м<sup>3</sup> и менее.

Попадая в почву, фтор ингибирует многие ферментативные процессы в системе почва–растение. Так, исследованиями ученых, выполненными в Индии, было установлено, что растения в районе Алюминиевого завода имели ярко выраженные симптомы негативного действия фторидов. В связи с этим были отобраны образцы почвы на глубине до 10 см от поверхности из 8 мест, расположенных на расстоянии 0,5–16 км от завода. В этих же местах были взяты для анализа образцы опада растений. В почве определяли содержание фтора и органического вещества, в растительных остатках – содержание фтора [Rao, Pal, 1978]. Результаты исследований зарубежных коллег показали, что концентрация фторидов в образцах почвы и опада, взятых вблизи завода, значительно выше, чем в образцах из мест, удаленных от источника загрязнения.

Содержание органического вещества в образцах почв на расстоянии до 3,5 км от завода было намного выше, чем в контрольном образце почвы. Даже на расстоянии 10–16 км от Алюминиевого завода содержание фтора в почве было значительно выше, чем на контроле (рис. 1–2). Содержание органического вещества в почве и растительных остатках положительно коррелировало с содержанием фторидов в поверхностных слоях почвы и в опаде.

Высокая концентрация органического вещества в верхнем слое почвы вблизи завода свидетельствовала о торможении процессов разложения вследствие того, что фториды в повышенных концентрациях ингибируют активность почвенных микроорганизмов.



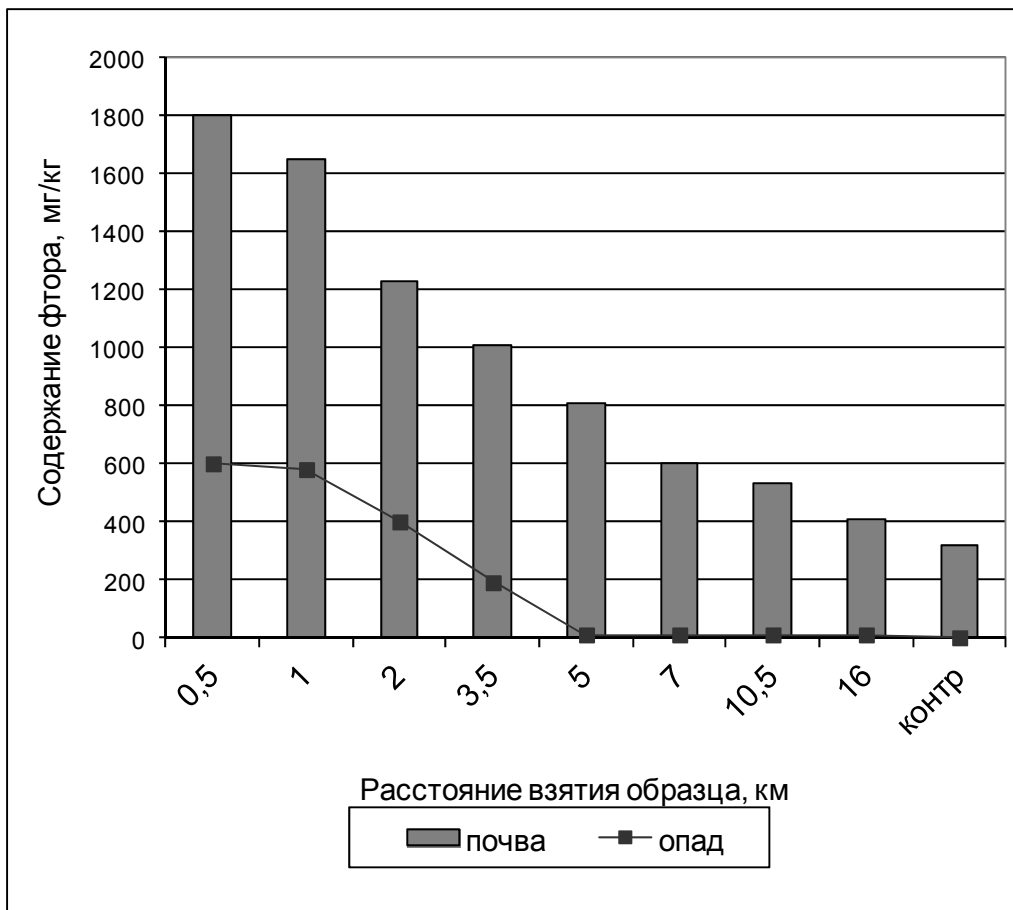


Рис. 1. Содержание фтора в почве и растительном опаде

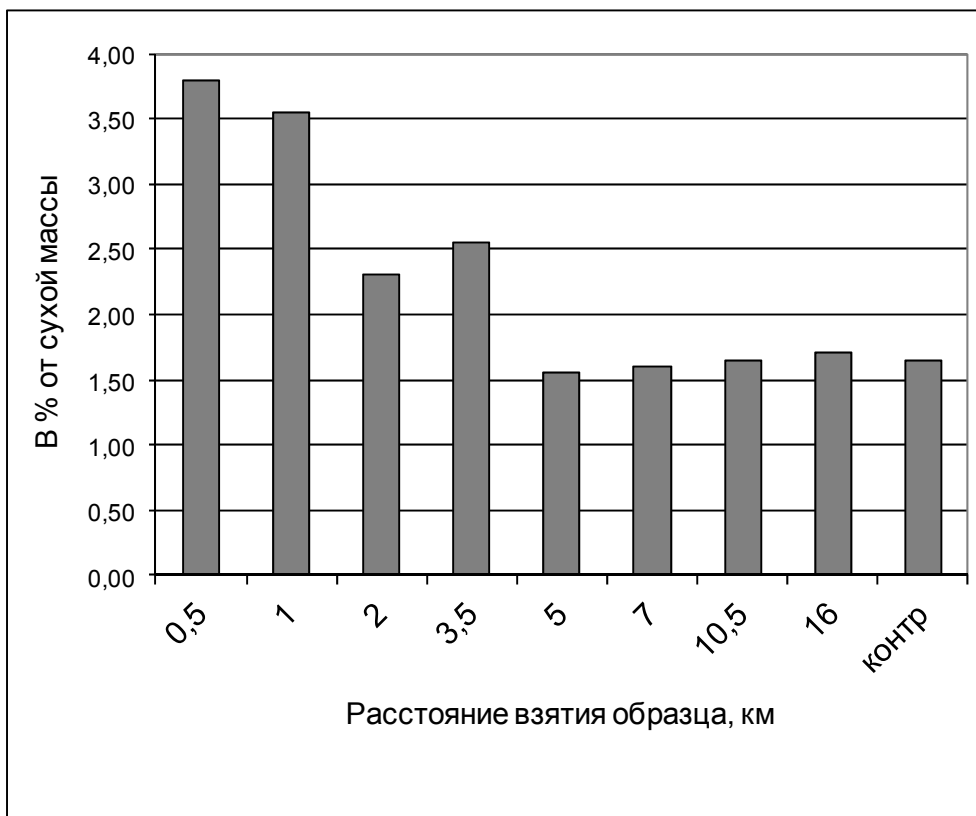


Рис. 2. Содержание органического вещества в почве

Применение высоких доз фосфорных удобрений может привести к загрязнению почв фтором [Потатуева, Капаева, 1978]. Наиболее отчетливо отрицательное действие фтора проявлялось на кислых почвах легкого механического состава. В условиях орошения возможны случаи миграции водорастворимого фтора в подпахотные горизонты.

Поступление фтора в растения, изменение его миграционных свойств в почвах зависит от его общего содержания в почвах, форм соединений, свойств почвы: кислотности, механического состава, минералогического состава, наличия карбонатов, окислов Fe и Al. Соединения фтора техногенного происхождения, в частности, HF, вызывают разрушение глинистых и других минералов, кремнезема, деструкцию гумусо-минеральных комплексов (выщелачивание органического вещества).

Имеются данные о снижении ферментативной активности некоторых почв при добавлении в почву NaF [Russel, Swiecicki, 1978]. Фтористые соединения могут оказать заметное влияние на почвенные микроорганизмы [Влияние фтора..., 1981]. При содержании фтора в почвах выше 1000 мг/кг наблюдается снижение активности почвенных микроорганизмов (уреазы, фосфатазы, дегидрогеназы) по сравнению с контролем. Фтористые соединения замедляют рост всех систематических групп почвенных микроорганизмов [Оглоблина, 1977].

### **2.3. Влияние фтора на состояние растений**

Общеизвестно, что растения, выращенные вблизи источников загрязнения фтором, поглощают его в повышенных количествах, что приводит к накоплению элемента в продуктах питания и кормах. Исследованиями отечественных ученых доказано, что содержание фтора в пшенице, картофеле, рисе не превышает 0,5–1 мг/кг сухой массы. При увеличении доз фосфорных и комплексных удобрений, а также при выращивании культур вблизи источников загрязнения фторидами, содержание фтора в них возрастает в несколько раз (2–10 мг/кг).

Коэффициент биологического накопления фтора – 0,2–0,6, что свидетельствует об относительно низкой его биодоступности. Растворимые формы поглощаются растениями пассивно и

легко переносятся в растительные ткани. В растения фтор поступает не только в форме аниона, но и, возможно, в форме комплексонов.

Обзоры Грота [Groth, 1975], Вайштейна [Weistein, 1977] показали, что осажденный из атмосферы на почву F оказывает небольшое влияние или практически не накапливается в растениях, однако это заключение оспаривается. Поглощение газообразного фтора растениями происходит через устьицы, возможна адсорбция через кутикулу.

В настоящее время фтор считается наиболее опасным и наиболее фитотоксичным микрополлютантом среди других загрязняющих веществ, таких, как CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>. Данные о фитотоксичности фтора при его поглощении корнями отсутствуют, хотя суммарные концентрации фтора в поверхностном слое почв, считающиеся предельными в отношении фитотоксичности по данным различных авторов, колеблются от 200 до 1000 мг/кг [Kabata-Pendias, 1979].

Фтор влияет на метаболизм растений и способен вызывать снижение темпов поглощения кислорода, расстройства респираторной деятельности, снижение ассимиляции питательных веществ, уменьшение содержания хлорофилла, подавление синтеза крахмала, разрушение ДНК и РНК и ингибировать ряд других процессов. Он оказывает тормозящее действие на гидролиз гексозодифосфорной кислоты и является ингибитором образования молочной кислоты. Есть данные, что фториды ингибируют ферменты: энолзу, фосфоглюкомутазу, фосфотазу. Активность фосфоглюкомутазы и кислой фосфотазы уменьшается даже при небольших концентрациях [Власюк, Мицко, 1967].

При хорошем обеспечении растений питательными элементами их устойчивость к воздействию фтора возрастает [Ballantyne, 1972]. Фтор проявляет антагонистические свойства в растениях к кальцию, магнию, калию, азоту. Выявлен синергический эффект по отношению к фосфору.

Реакция растений на загрязнение фтором даже до появления каких-либо симптомов токсичности проявляется в ослаблении темпов роста, снижении урожайности. Однако наиболее опасным последствием фторидного загрязнения является накопление его в кормовых растениях. Накопление фтора в

растительной продукции, используемой человеком, тоже весьма опасно [Presense of fluoro-organic..., 1973]. Фтор взаимодействует с железом и марганцем, содержащимися во многих органических веществах, с образованием комплексных соединений и тем самым разрушает жизненно важные для растений ферменты и катализаторы [Халитов, 1976].

Фтор осаждает сначала кальций, а затем магний из хлорофилла и активированных магнием ферментов, а также образует целый ряд фосфор-фтор-магниевых комплексных соединений, угнетающих энзимы [Власюк, 1969]. Растения превращают усвоенные ими соединения фтора в вещества, ядовитые или вредные для людей. Органические соединения фтора, экстрагированные из сои, были в 500 раз токсичнее неорганических соединений, находящихся в воде и воздухе [Александрович, Гумовска, 1991].

Примерная концентрация фтора в листьях (по обобщенным данным) для многолетних видов трав в нормальных пределах составляет 5–30 мг/кг сухой массы, токсичная – 50–500 [Devis, Beckett, Vollan, 1978; Gough, Shacklette, Case, 1979; Mengel, Kirkby, 1978].

Растения обладают разной устойчивостью к высоким концентрациям фтора. К устойчивым из них относят спаржу, фасоль, капусту, морковь, иву, а к чувствительным – ячмень, кукурузу, гладиолус, абрикос, сосну, лиственницу. Существует разнообразие в отклике на накопление фтора между сортами и генотипами некоторых видов.

Необходимость фтора в жизнедеятельности растений не доказана [Власюк, 1969; Деслер, 1981; Смит, 1988]. Однако его наличие в растениях было установлено достаточно давно. С 1913 г. проводились широкие исследования содержания этого элемента в растениях. Фтор обнаружен во всех 64 исследованных видах растений, причем различия между видами были очень велики. Так, щавель, листья свеклы, папоротник содержали фтора соответственно 139, 134 и 85 мг/г сухого вещества, а бобы, морковь, клубни картофеля – 2; 3,6; 30 мг/г сухого вещества [Загрязнение почв..., 1991].

По данным Р.Д. Габовича, в пищевых продуктах растительного происхождения количество этого элемента находится в пределах 0,01–0,07 мг/кг сырого вещества, наиболее богатые

фтором оказались зерновые продукты (0,2–0,7 мг/г) [Габович, 1957]. По другим сведениям, его количество в овощах колеблется от десятых долей миллиграмма до целых миллиграммов на 1 кг сухого вещества. Наибольшее содержание фтора обнаружено в листьях петрушки (32 мг/кг сухого вещества), наименьшее – в моркови, свекле, капусте белокачанной и репчатом луке (соответственно 0,025; 0,030; 0,039; 0,038 мг/кг сухого вещества).

Согласно современным представлениям, фтор не является необходимым элементом для развития растений [Weistein, 1977; Школьник, 1974]. Однако из атмосферного воздуха растения поглощают фтор более эффективно, чем любую другую загрязняющую примесь, что определяется его высокой растворимостью в воде и высокой реакционной способностью [Смит, 1988]. В случае одновременного загрязнения воздуха и почвы фтором растения более активно осуществляют его поглощение из воздуха [Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989]. После аккумуляции фтора из почвы его содержание всегда выше в корнях, чем в надземных частях растений. Отношение носит обратный характер после пребывания растений в атмосфере, содержащей фтор. Это доказывает чрезвычайно низкую скорость миграции токсиканта по растению. Слабый отток фтора все же намечается в лубе и корнях [Kronbergen, Halbwachs, 1978].

Обзоры ряда исследователей [Groth, 1975; Weistein, 1977] показали, что осажденный из атмосферы на почву фтор практически не оказывает влияния на растения и не накапливается в них. Более того, некоторые исследователи [Белякова, 1977] отрицали наличие связи между содержанием фтора в почвах и растениях. Однако другими учеными [Илькун, 1971] установлено, что поступление фторидов в растение через корневую систему приводит к развитию такого же повреждения, как и при действии атмосферного фтора. Картина визуального поражения не изменяется и в том случае, если фтор проник в растительный организм через кору ствола. Таким образом, ион фтора при любом пути поступления вызывает одинаковое повреждение растений [Рожков, Михайлова, 1989]. Авторами данной информации обнаружена прямая связь между содержанием легкорастворимых форм фтора в почвах и количеством этого элемента в растениях: увеличение в почвах данной формы

фтора на 1 мг/кг ведет к повышению содержания фтора в вегетативной массе растений на 0,062 мг/кг.

Были проведены эксперименты для выяснения поступления фтора через корневую систему и кору деревьев, минуя ассимиляционный аппарат. Установлено, что при фумигации в первую очередь фтором насыщается хвоя и луб. Газообразные токсиканты проникают и через клетки эпидермиса листьев и неодревесневших побегов, а также через кору ствола и ветвей. В условиях постоянного загрязнения среды выбросами алюминиевых заводов фтор, обладающий большой агрессивностью, также проникает всеми доступными путями, в частности, в хвойные деревья, через устьицы, кутикулу листьев и молодых побегов, а также вторичную кору корня. Соотношение его содержания в живых тканях остается при этом достаточно устойчивым. Наибольшая концентрация повышенного содержания фтора наблюдается в хвое, в лубе его содержание ниже, а в заболони и корнях – наименьшее. Р. Гудериан также считает, что фториды из воздуха проникают в лист не только через устьицы и эпидермис, но и через кутикулу [Гудериан, 1979]. Есть данные о проницаемости эпидермиса для солей фтора.

Поражение растений вредными газами начинается с момента проникновения их через устьичную щель и кутикулу. Однако прежде токсиканты должны быть адсорбированы листовой поверхностью [Рожков, Михайлова, 1989].

Процесс адсорбции полярных газов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HF}$ ) подробно рассмотрен Г.М. Илькуном, Ю.Н. Юдиным, С.Е. Кустовским. Механизм связывания молекул газов листьями осуществляется, по мнению этих авторов, следующим образом. Адсорбционные центры на поверхности листа обычно заполнены молекулами воды. При появлении в воздухе полярных молекул газов на активных участках адсорбции они начинают адсорбироваться вместе с молекулами воды. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не установится динамическое равновесие между концентрацией газов в воздухе и содержанием их на поверхности листа (в удерживаемом состоянии) [Илькун, Юдин, Кустовский, 1983].

Большое значение для процесса связывания газов имеет микрорельеф листовой поверхности. Глубокорасчлененные покровы увеличивают поверхность взаимодействия листьев с ат-

мосферным воздухом, что повышает объем поглощаемых газов [Рожков, Михайлова, 1989].

Поглощенные химические загрязнители растворяются в пленочной воде на поверхности листьев, и образующиеся ионы проникают через кутикулу к клеткам эпидермиса. Далее они мигрируют по свободному пространству к соседним клеткам мезофилла и проводящим сосудам, по которым разносятся в другие органы и ткани [Илькун, 1971; Негруцкий, Приседский, Еремка, 1981]. Однако не все исследователи согласны с тем, что фтор в растении перемещается. Так, например, Р. Гудериан считает, что перемещение фтора как фактор, ведущий к перераспределению токсиканта в листьях разного возраста, можно не принимать во внимание [Гудериан, 1979]. Так, ни у кормовой капусты, ни у кормовых бобов не обнаружено передвижение фторидов от более старых листьев к более молодым, еще не полностью дифференцированным к моменту фуригации. Представленные данные согласуются с наблюдениями над различными видами сорго. Передвижение фторидов от верхушечных к базальным участкам кроны ели также не удалось показать [Рожков, Михайлова, 1989]. Отсутствие передвижения фторидов из листьев в стебли и корни было показано с помощью химического анализа.

Также нельзя с уверенностью назвать место аккумуляции фторидов в клетках листа, хотя ряд исследователей [Рожков, Михайлова, 1989] считают, что фториды в значительных количествах накапливаются в хлоропластах.

В результате накопления ионов загрязнителя в клетках разница между содержанием токсиканта в атмосфере и листе сглаживается, что, по-видимому, должно уменьшить скорость дальнейшего поступления. Для поддержания равномерного притока элемента в клетки необходимо, чтобы эти различия поддерживались на одном уровне [Негруцкий, Приседский, Еремка, 1981].

Рассматривая вопросы поступления в клетку различных минеральных элементов, А.С. Трошин показал, что размеры накопления клеткой того или иного элемента определяются двумя факторами физико-химической природы – адсорбционной емкостью белкового комплекса клетки и коэффициентом растворимости этого элемента в цитоплазме (то есть отноше-

нием растворимости этого элемента в клеточном соке к растворимости его в воде). Он указывает на то, что эти показатели сами по себе не остаются неизменными для клетки и всего организма в целом, поскольку они зависят от напряженности дыхания как экзоэнергетического процесса [Трошин, 1956]. Сама зависимость накопления элементов от коллоидных свойств клетки носит прямой характер: как увеличение адсорбционной емкости белкового комплекса клетки, так и увеличение коэффициента растворимости элемента в цитоплазме, влечет за собой усиление его поступления в клетку. Таким образом, основываясь на вышеобозначенном, можно предположить, что устойчивость растений к фтору в какой-то степени зависит от времени суток и фазы развития растения.

Реагирование растений на неблагоприятное воздействие складывается из двух фаз – реакции и восстановления. Для периода восстановления характерны процессы новообразования как физиологического, так и морфологического характера [Генкель, 1967].

Фтор влияет на метаболизм растений и способен вызывать снижение темпов поглощения кислорода, расстройства респираторной деятельности, снижение ассимиляции питательных веществ, уменьшение содержания хлорофилла, подавление синтеза крахмала, разрушение ДНК и РНК, а также он ингибирует ряд других процессов. Фтор оказывает тормозящее действие на гидролиз гексозодифосфорной кислоты и служит ингибитором образования молочной кислоты. Также установлено, что фториды ингибируют такие ферменты, как энолаза, фосфоглюкомутаза, фосфотаза. Активность фосфоглюкомутазы и кислой фосфотазы уменьшается даже при небольших концентрациях [Власюк, Мицко, 1967].

Реакция растений на загрязнение фтором даже до появления каких-либо симптомов токсичности проявляется в ослаблении темпов роста, снижении урожайности [Presence of fluororganic..., 1973]. Но некоторые исследователи считают, что вовлечение фтора в метаболические процессы достоверно не показано и может только предполагаться на основе данных, согласно которым небольшие дозы фторидов повышают урожайность некоторых растений [Рожков, Михайлова, 1989].



Фтор и его соединения разносторонне влияют на физиолого-биохимические процессы растений. Анионы фтора легко проникают в клетки, а их органоиды могут оказывать токсическое действие при весьма малом содержании. Считается, что отрицательное влияние фторидов для растений обусловлено ионной формой присутствия их в клетке и возможностью значительного накопления, прежде всего, в хлоропластах.

Изменение физико-биохимических показателей у хвойных при отсутствии видимых признаков повреждения и при слабом их проявлении, когда содержание фтора в хвое превышает контроль в 1,5–2,5 раза, свидетельствует о проявлении защитных механизмов, направленных на детоксикацию. В это время происходит активирование детоксирующего фермента пероксидазы, повышение интенсивности дыхания, окисление аскорбиновой кислоты и использование ее водорода на восстановительные процессы, быстрое снижение количества органических кислот, препятствующих сдвигу ионного равновесия в кислую почву [Рожков, Михайлова, 1989].

Согласно данным авторов, накопление органических кислот и снижение содержания свободных катионов приводят к необратимому нарушению ионного равновесия. Происходят глубокие нарушения в углеводном и белковом обмене. Восходящий ток в стволе падает до минимума, дерево усыхает. При повышении степени повреждения большинство физиолого-биохимических показателей фиксирует снижение защитных свойств, усиление расстройства метаболизма и необратимое ослабление дерева.

При проникновении повышенного содержания фтора в клетку защитная реакция направлена, прежде всего, на его детоксикацию или изолирование [Дурмишидзе, Угрехеладзе, Митатшвили, 1981]. Под детоксикацией в большинстве случаев подразумеваются химические превращения загрязнителя, а также вовлечение его в метаболические процессы, в результате чего токсичность снижается. Есть данные, что устойчивость к стрессу, вызываемому действием вредоносных внешних факторов, обусловлена действием механизмов, влияющих на способность организма противостоять этим факторам. Поглощение загрязнителя может уменьшаться в результате действия

специфических, морфологических, анатомических и экологических факторов.

Уменьшение токсичности определяется характером и скоростью биохимических и физиологических реакций, зависящих от факторов внешней среды, а именно от почвы, климата, питания.

Есть также мнение, что основным путем обезвреживания поступающих в растение ионов фтора является связывание их свободными катионами [Илькун, Мотрук, 1980].

Другим путем уменьшения вредного влияния токсического вещества является выведение его из растительного организма во внешнюю среду. Фториды могут удаляться путем десорбции листьями, вымывания осадками, выделения корнями, а также при ежегодном листопаде деревьев и с транспирационной водой [Илькун, 1978; Илькун, Мотрук, 1980; Маховская, Илькун, 1980; Алексеева-Попова, Косицын, 1986; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989].

По мнению А.С. Рожкова и Т.М. Михайловой, у древесных растений существует возможность снижения активности уже поступивших в них веществ путем консервации последних в мертвых или слабо функционирующих тканях ствола и корней. Перемещение фтора из метаболически активных тканей следует рассматривать как один из важных способов детоксикации [Рожков, Михайлова, 1989].

Результаты этих исследований позволяют авторам предположить наличие следующих закономерностей в поддержании хвойным деревом относительной резистентности при действии избыточного содержания фтора:

- во-первых, процесс освобождения от фтора наиболее интенсивно протекает в хвое и лубе, которые в первую очередь им и насыщаются при фумигации. Высокое остаточное содержание фтора в хвое, находившейся в камере, объясняется ее сильным поражением и частичным отмиранием, при котором концентрация токсиканта становится предельно высокой;

- во-вторых, выведение фтора хвоей в окружающую среду с транспирационной водой представляет собой важную, но не основную часть механизма снижения в ней концентрации токсиканта;

- в-третьих, равномерное и значительное нарастание концентрации фтора в корнях в постфумигационный период опыта, а затем спад ее, не отражались или слабо отражались на динамике его содержания в заболони. Это свидетельствует, с одной стороны, об ограниченном оттоке токсиканта из корней в крону (ксилемный ток), с другой – об интенсивном его выведении корнями в почву. Сам процесс корневого выведения фтора, по-видимому, в основном осуществляется в конце вегетации или, что менее вероятно, весной.

В вышеизложенном материале достаточно подробно рассмотрены вопросы детоксикации фтора в хвойных деревьях, что же касается других видов растений, то информация о способах детоксикации в них фтора довольно скудная. По мнению некоторых исследователей [Moyer D. Thomas, 1962], можно назвать несколько факторов, которые, по-видимому, играют роль в способности растений противостоять вредному воздействию проникновения в них фтора:

1. Поглощенные листьями фтористые соединения переносятся по направлению к краям широкого листа или кончику узкого. В силу этого, то место листа, где произошла адсорбция, может содержать небольшое количество фтористых соединений, тогда как по краям концентрация их может достигать летального уровня, вызывающего краевой некроз. Концентрация фтористых соединений по краям и на кончике листа может превышать его концентрацию в центре в 2–3 раза и даже в 100 раз. Заметного переноса фтористых соединений из листа к другим частям растения, очевидно, не наблюдается.

2. Соединения фтора откладываются в тканях в виде нерастворимых солей, что уменьшает активность элемента. Это, по всей вероятности, в некоторой степени зависит от высокого содержания золы в растениях, однако различные растения, несмотря на идентичное содержание золы, значительно варьируют по восприимчивости к фтористому водороду.

3. Фтористый водород частично адсорбируется на поверхности листьев, откуда он может быть смыт водой. Количество его, адсорбированное таким образом, представляет различную, но существенную часть всего поглощенного фтора. Некоторая доля его может улетучиваться.

4. В листьях возможно образование органических фтористых соединений. Существует мнение, что такие вещества образуются в действительности и извлекаются органическими растворителями, однако ни одно из них не выделено в чистом виде и значение их не выяснено.

5. Фтористые соединения в очень низких концентрациях могут угнетать некоторые растительные ферменты. Однако имеет ли этот факт какое-либо отношение к токсичности фтора для растений неизвестно. Токсическое действие фтористых соединений на растения характеризуется многими парадоксальными явлениями. Некоторые растения поражаются уже при крайне малых концентрациях фтористых соединений в воздухе и (или) тканях; другие могут противостоять в сто раз большим концентрациям. Причина такого огромного различия пока не ясна.

Известно, что различные группы растений по-разному реагируют на содержание фтора в окружающей среде. Проведенные многолетние опыты ГЦАС «Красноярский» свидетельствуют о неодинаковой устойчивости различных групп растений и их товарной продукции к загрязнению фтором. Минимальное количество вещества накапливается в овощных, плодовых и ягодных культурах: загрязнение зерновых культур возрастает от пшеницы у овсу; среди многолетних трав сильнее загрязняется костер и природные разнотравья по сравнению с люцерной и волоснецом.

Из опытов, проведенных с хвойными деревьями [Рожков, Михайлова, 1989], следует, что ель сибирская при сильной степени поражения кроны фтористым водородом проявляет большую резистентность по сравнению с сосной и лиственницей. Так от чего же зависит устойчивость растений к фтору? В литературе устойчивость природных систем определена как способность к длительному, но не бесконечному накоплению вредных воздействий без видимого вреда для системы [Головкин, 1973].

Согласно гипотезе Ю.З. Кулагина, промышленные газы и пыль являются новым, ранее не свойственным растениям экологическим фактором, возникшим сравнительно недавно, и последние еще не выработали специфических защитных приспособлений, обеспечивающих нормальную их жизнедеятельность

в условиях промышленной среды. Поэтому повышенную устойчивость к дыму имеют растения с перистым жилкованием листьев, утолщенными наружными покровами, уменьшенным объемом воздушных полостей в мезофилле, ослабленным газообменом и способные легко восстанавливать листья при дефолиации. Одно и то же растение наименее устойчиво в критические периоды, когда слабо выявлена морфологическая защищенность молодых побегов, отсутствует способность к повторному олиствлению и вслед за действием повышенных доз газа складываются неблагоприятные погодные условия – засуха, низкие температуры и т.д. [Кулагин, 1974].

Однако другие исследователи [Павлов, 2006] считают, что загрязнение окружающей среды промышленными выбросами не может рассматриваться как новый экологический фактор. В эмиссиях содержатся все земные элементы. В природе достаточно обычны зоны избыточной биохимической эндемии.

Ю.З. Кулагин настаивал на том, что газоустойчивость растений не может быть сведена к какой-либо одной функции или структуре, как бы велика не была их роль в защите от токсиканта [Кулагин, 1974]. Еще Н.Н. Красинский (1950), отмечая, что газоустойчивость растений не создавалась в процессе эволюции, указывал на причастность к газоустойчивости различных структурно-физиологических свойств, выступающих в роли предпосылок той или иной степени повреждаемости.

Г.М. Илькун определяет газоустойчивость как способность сохранять свойственные растениям процессы жизнедеятельности и семенного воспроизводства в условиях загрязненного газами и парами атмосферного воздуха. Уровень газоустойчивости каждого вида растений или особи оценивается по предельной концентрации токсических веществ в воздухе, которые не вызывают функциональных и структурных нарушений в организме в период наивысшей физиологической активности и чувствительности к действующим атмосферным примесям [Илькун, 1978]. В его понимании газоустойчивость – это новое свойство растений, которое реализуется:

- при ксерофитизации за счет уменьшения скорости поступления токсичных газов во внутренние ткани листа;
- обезвреживании загрязнителя содержащимися в растении специфическими веществами, которые используются в об-

менных процессах и превращают токсиканты в нетоксичные вещества;

- естественном отборе особей, наиболее устойчивых в местных условиях.

Некоторые исследователи выделяют такие виды газоустойчивости растений, как биологический, морфологический, физиологический [Илькун, 1971]. Под биологической газоустойчивостью они понимают способность растений восстанавливать пораженные газами надземные органы. Данная устойчивость наиболее четко проявляется у растений с высокой интенсивностью и продолжительным периодом роста.

Морфолого-анатомическая газоустойчивость обусловлена особенностями строения листьев, уменьшающими скорость поступления в них газообразных веществ. Этим объясняется повышенная газоустойчивость всех суккулентов, а также растений с кожистыми листьями.

Физиологическая устойчивость к газам присуща тем растениям, которые не обладают отчетливо выраженной биологической морфолого-анатомической газоустойчивостью, но имеют низкую общую окисляемость цитоплазмы, в особенности водорастворимых веществ.

Известно, что промышленное загрязнение, как сильнодействующий экологический фактор, может изменять уровень индивидуальной изменчивости растений. Амплитуда варьирования признака в неблагоприятных условиях увеличивается [Мамаев, 1972]. Степень варибельности особей популяции зависит от экстремальности воздействия, и с учетом силы действия фактора возрастает средняя повреждаемость растений, одновременно уменьшается уровень изменчивости [Дорофеева, 1981].

В.С. Николаевский утверждает, что устойчивость к газам – видовой признак растений. Он считает, что стабильность этого признака обуславливается устойчивым сохранением видовых различий в интенсивности газообмена и других физиологических процессов [Николаевский, 1979]. Однако некоторые ученые [Moyer D. Thomas, 1962] придерживаются другого мнения, утверждая, что существует разнообразие в отклике на накопление фтора между сортами и генотипами некоторых видов. Разновидности одного и того же вида могут обладать различ-

ной чувствительностью. Это справедливо для гладиолуса, винограда, абрикоса, кукурузы и батата.

По мнению Р. Гудериана, растения не обладают наследственными защитными механизмами, препятствующими поглощению загрязнителей или их действию [Гудериан, 1979].

Устойчивость растений к поступающему в ткань фтору будет зависеть от способности организма переводить избыточное содержание фтора в нерастворимые, не участвующие в физиологических процессах, формы, то есть от наличия в тканях растений элементов с высокой осаждающей способностью. Установлено, что с увеличением повреждения возрастает количество вымываемого фтора [Павлов, 2006]. Это говорит о том, что гибель организма наступает после полного связывания фтором свободных ионов, то есть заполнения буферных способностей организма, когда количество поступающих фтор-ионов превышает способность данного растения обезвредить их.

Поступающие в ткань газы могут связываться как органическими соединениями [Николаевский, 1979], так и минеральными, что выражается в зависимости повреждаемости листьев от суммарного содержания зольных элементов и повышении их количества в процесс накопления фитотоксикантов [Илькун, 1978].

Согласно опубликованным данным, устойчивость организма к вредоносным внешним факторам складывается из его способности избежать стресса и устойчивости к стрессу. Способность избегать стресс опосредована механизмами, влияющими на поглощение загрязнителя или его токсичность.

Обобщая вышесказанное, заметим, что тема поведения фтора в растениях уже достаточно освещена в литературе, однако мнения авторов по ее трактовке заметно расходятся. В частности, достаточно много противоречий вызывает вопрос о перемещении фтора в растениях: существует ли отток из жизненно важных органов растения в менее значимые, может ли это являться способом детоксикации? Снять же различные противоречия могут только вегетационные опыты, которые и могли бы показать как проникновение фтора в растение, так и возможность его перемещения.

### Глава 3. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ПРИ ФТОРИДНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При определении гигиенических норм содержания фторидов в основных пределах принято пользоваться твержденными нормами – предельно допустимыми концентрациями (ПДК) и максимально допустимыми уровнями (МДУ).

В Российской Федерации утверждены максимально допустимые уровни в кормах и предельно допустимые уровни в овощах, фруктах и зернопродуктах.

Для валового фтора в почве ПДК не определено, степень загрязнения им почв оценивается по водорастворимому фтору, содержание которого не должно превышать 10 мг/кг почвы. Критерии оценки загрязнения фтором приведены в таблице 8.

Таблица 8

#### Критерии оценки загрязнения почвенного покрова фтором

Содержание фтора, мг/кг	Общий фтор	Водорастворимый фтор
Допустимое	0-500	0-10
Критическое	500-800	10-30
Недопустимое	>800	>30
ПДК	-	10
Фон	300	15

Для оценки содержания фторидов в почвах, растениях, водных источниках и других используются ОСТы, методические указания научных учреждений Россельхозакадемии, инструкции санитарных правил и норм. Стандарты и методы определения фторидов приведены в таблице 9.



**Стандарты и методы определения фторидов**

Показатель	Стандарты, методические указания, рекомендации
Отбор почвенных образцов	Методические указания по проведению комплексного мониторинга плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения/ ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова. М., 2003
Организация мониторинга	Методические указания по проведению локального мониторинга на реперных участках: утв. МСХ России. М., 1996
Фтор (водорастворимый подвижный)	СанПиН 42-128-4433-87
Фтор в растениях и сельскохозяйственной продукции	Методические указания по ионометрическому определению содержания фтора в растительной продукции, кормах и комбикормах: утв. МСХ России /ЦИНАО. М., 1995
Фтор в воде	ГОСТ 51232-98. Питьевая вода. Общие требования к организации и методам контроля качества. СанПиН 1.2.4.1074-01/ Минздрав России. М., 2002
Фтор в биоматериале	Методика определения фтора в биологическом материале и минеральных веществах: утв. Главным управлением ветеринарии и МСХ СССР. М., 1985
Статистические вычисления и изолинейные графические изображения	Методика полевого опыта/ Б.А. Доспехов. М., 1985

Для оценки экологического состояния окружающей среды утверждены максимально допустимые уровни

(МДУ) в кормах и предельно допустимые концентрации в овощах, фруктах, зернофураже (табл. 10).

Таблица 10

**Предельно допустимая концентрация (ПДК), временный максимально допустимый уровень (ВМДУ) фтора в почве, сельскохозяйственной продукции**

Объект	Количество фтора, мг/кг	Официальные источники (НТД)
Фтор водорастворимый в почве	10	ПДК тяжелых металлов в почве: утв. Минздравом СССР. №6229-91; ОДК тяжелых металлов почвах: утв. Госкомсанэпиднадзором России. ГП 2.1.7020-94
Овощи, фрукты, хлебные и зернопродукты	2,5 натуральной влажности	ПДК: утв. СЭС СССР от 30.08.81 г. №2450-81
Зерно фуражное	10 натуральной влажности	Временный максимально допустимый уровень (ВМДУ) содержания некоторых химических элементов и госсипола в кормах для с.-х. животных и кормовых добавках: утв. ГУВ Госагропрома СССР от 07.08.87 г. №123-4/281-7 и согласован с зам. главного санитарного врача 19.08.87 г.
Грубые и сочные корма	20 натуральной влажности	
Корнеклубнеплоды	20 натуральной влажности	
Рыбопродукты	10 натуральной влажности	Утверждено СЭС СССР от 30.09.81 г. №2450-81
Мясопродукты	2,5 натуральной влажности	

Существуют различные мнения о предельном содержании фторидов в кормах, но обычно приводятся значения в интервале от 30 до 40 мг/кг. Предельно допустимые концентрации фтора в кормах, принятые в некоторых зарубежных странах, имеют следующие градации (мг/кг) [Петрухин, 1989]:

трава	1,5;
корнеплоды	2,3;
сено	30,0;
зерновые	
корма	3,0.

При превышении этих значений вероятность заболевания животных флюорозом резко возрастает.

В России утверждены следующие максимально допустимые уровни (МДУ) в кормах (мг/кг):

зерно и зернофураж	20;
грубые и сочные корма	20;
корнеклубнеплоды	20.

Гигиенические нормы содержания фторидов в основных средах, классы опасности групп химических веществ (на основе официальных данных органов Санэпиднадзора Российской Федерации) приведены в таблице 11.

Таблица 11

### Гигиенические нормы содержания фторидов в основных средах

Вещество	Воздух в производственной рабочей сфере, ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Атмосферный воздух		Вода питьевая, ПДК, мг/л	Почва, водорастворимый фтор, ПДК, мг/кг	Класс опасности
		ПДК МР, мг/м <sup>3</sup>	ПДК СС, мг/м <sup>3</sup>			
Растворимые соединения фтора в воде	-	-	-	1,5	-	2
Водорастворимые соединения фтора в почве	-	-	-	-	10	1
Фтористый водород, газообразные формы (HF)	0,05	-	-	-	-	1
Газообразные формы фтора (HF, SiF <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub> , CF <sub>6</sub> )	-	0,02	0,005	-	-	2
Соединения фтора, хорошо растворимые в воде (NaF, KF, ZrF, AlF <sub>3</sub> )	0,2	0,03	0,01	-	-	2

Согласно временным гигиеническим нормативам (Минздрав № 2450-81), предельно допустимая концентрация фтора в мясных, молочных, хлебобулочных продуктах, овощах и фруктах не должна превышать 2,5 мг/кг, в рыбопродуктах – 10 мг/кг.

В районах размещения предприятий алюминиевой промышленности растения поглощают фтор в несколько раз больше, чем в обычной местности, в результате чего они становятся токсичными и не пригодными для скармливания животным. Поэтому очень важно знать допустимое количество фтора, которое можно употреблять без риска для здоровья животных. По предварительным нормам ВОЗ, предельно допустимая концентрация в ежедневном рационе составляет для овец 50 мг/кг, коров – 30, свиней – 70 мг/кг.

Фтористоводородные соли оказываются очень токсичными для гидробиоты. Концентрация растворимых фторидов в воде, превышающая 1,5 мг/кг, токсична для рыб и икры. Летальный исход для рыб и мальков может наступить при концентрации фторидов, составляющей 10 мг/кг, через 16 ч, 60 мг/кг – через 12 ч, 130 мг/кг – через 1 ч.

Главная опасность повышенного содержания фтора как загрязнителя заключается в том, что он постепенно накапливается в тканях растений в возрастающих концентрациях даже в том случае, когда его концентрация в воздухе будет существенно ниже ПДК (МДУ). Тем самым он причиняет большой ущерб сельскому хозяйству и вызывает устойчивые изменения в природных экосистемах. Для того чтобы исключить эту негативную ситуацию, необходимо вести постоянный контроль за содержанием фтора в продукции растениеводства.

## ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ АГРОХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА СОСТОЯНИЕ ФТОРА В СИСТЕМЕ ПОЧВА–РАСТЕНИЕ

### 4.1. Накопление фтора в почве и растениях

Об интенсивном накоплении фтора в почве при длительном применении минеральных удобрений свидетельствуют многочисленные данные вегетационных и стационарных полевых опытов. Так, на мощном черноземе Мироновского НИИ селекции и семеноводства пшеницы в опыте с бессменной культурой кукурузой, где за время проведения опыта (1929–1974 гг.) было внесено  $P_2O_5$  2320 кг/га, общее содержание фтора в почве возросло на 22–28%. Длительное применение суперфосфата в опыте во ВНИИ сахарной свеклы и сахара повысило содержание фтора в почве на 90% по сравнению с контролем.

В свеклосеющих хозяйствах степных районов Украины длительное время под сахарную свеклу вносили около 150 кг фосфора в виде суперфосфата, с которыми поступало примерно 11 кг фтора [Кудзин, Пашова, 1978], что не могло не сказаться на накоплении фтора в сельскохозяйственных культурах (рис. 3–4). Растения кукурузы на варианте с полным минеральным удобрением потребляли примерно в 1,5 раза больше фтора, чем на контрольном варианте.

В связи с этим был сделан вывод, что повышенное содержание фтора в листьях является одним из факторов угнетения растений кукурузы. В нормальных условиях фтора содержится в зерне 0,2–7,1 мг/кг, в соломе – 2–7, в картофеле 0,2–0,9, в свекле – 0,2–0,6, в сене – 0,2–2,3 мг/кг.

Во Франции, где в течение длительного времени применяются высокие дозы минеральных удобрений, содержание фтора в пшенице составляет 10 мг/кг сухого вещества. В США интенсивно удобряемая кукуруза содержит фтор в концентрациях 8 мг/кг сухого вещества.

Как свидетельствуют результаты исследований Г.В. Цапина, представленные в таблице 12, внесение извести, NPK, извести + NPK не оказало существенного влияния на формы фтора в почве. В опыте с ячменем в вариантах с неудобренной почвой загрязнение первой дозой NaF (500 мг/кг д.в.) увеличи-

ло содержание водорастворимого F до 44 мг/кг, а дозой 1000 мг/кг – до 123,3 мг/кг [Цаплин, 1994].

Таблица 12

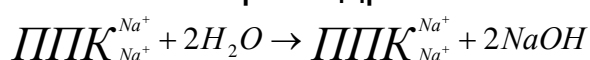
**Содержание легкорастворимого (0,01 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
и труднорастворимого (цитрат натрия) фтора в почве,  
мг/кг почвы**

Вариант	Ячмень		Горох	
	легко-растворимый	трудно-растворимый	легко-растворимый	трудно-растворимый
Контроль	2,2	4,9	2,1	3,3
F1	44,0	95,3	53,7	79,5
F2	123,3	186,9	119,1	166,1
Известь	4,0	4,9	3,4	4,4
Известь + F1	51,4	83,0	48,5	83,4
Известь + F2	128,3	170,1	109,1	156,3
НРК	3,6	4,1	2,4	3,2
НРК + F1	51,4	83,7	42,4	76,9
НРК + F2	127,3	172,4	105,3	161,8
Изв. + НРК	4,5	4,9	3,6	4,4
Изв.+ НРК + F1	54,0	93,3	42,6	82,5
Изв.+НРК+ F2	134,3	173,2	78,6	155,2

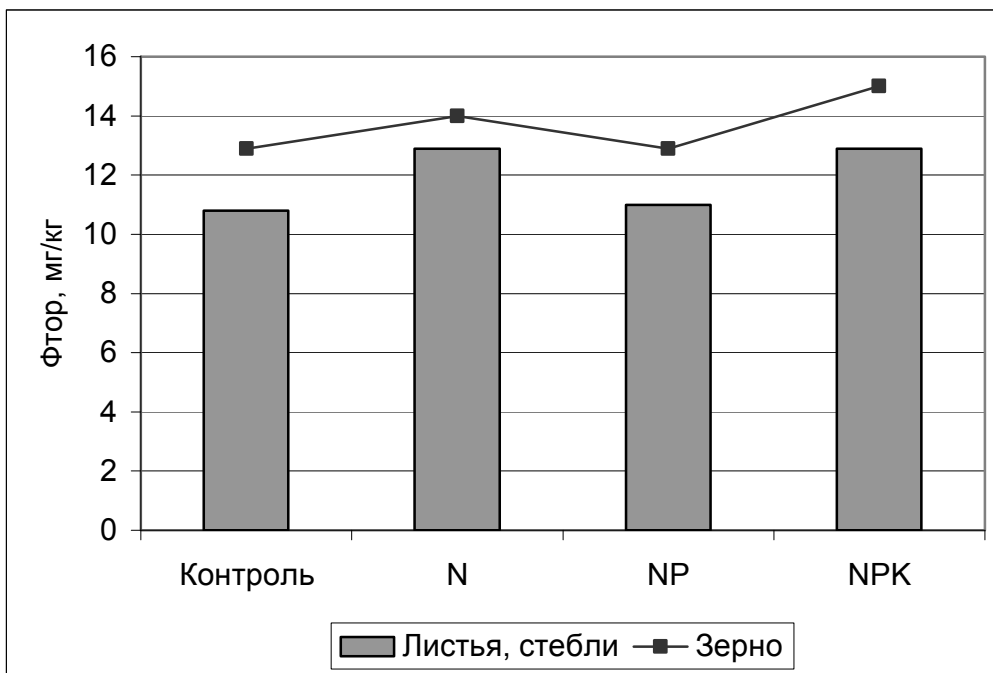
При фторидном загрязнении известь не оказала положительного влияния как инактивирующее средство, связывающее фтор в труднорастворимые комплексы. Более того, наблюдалось существенное повышение концентрации фтора в почве. Повышение концентрации легкорастворимого фтора было и в вариантах с НРК, известь+НРК. Вместе с тем та часть фтора, которая находилась в труднорастворимой форме, при внесении агрохимических средств уменьшилась.

В опыте с горохом наблюдался тот же самый эффект. По-видимому это обусловлено следующими причинами.

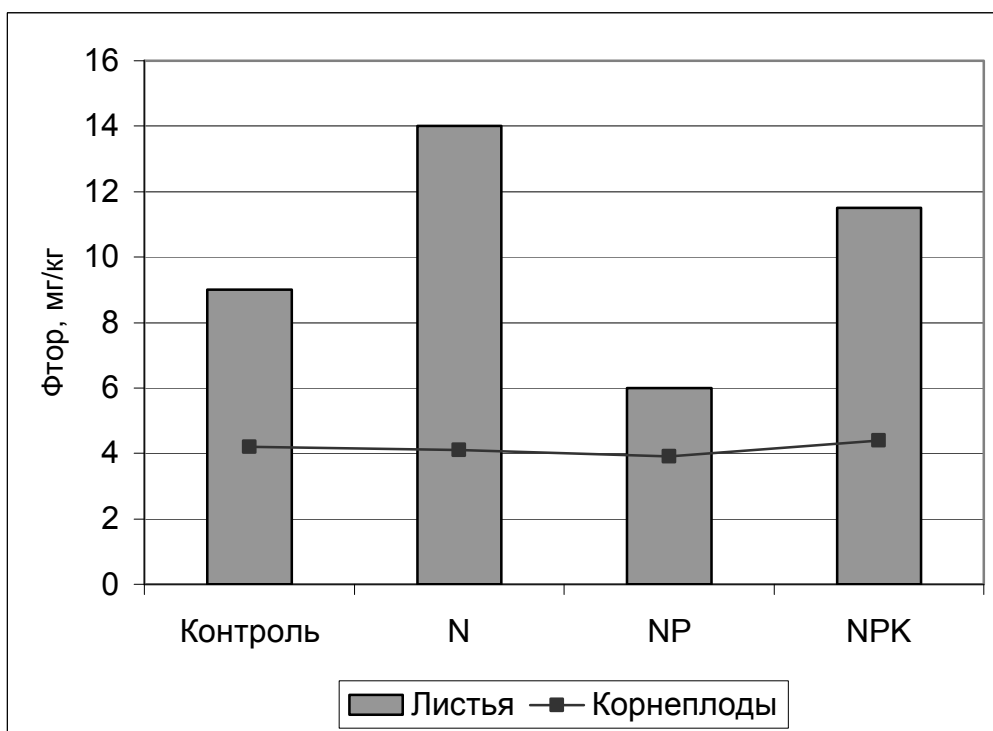
1. В почвенных условиях растворимость фторида натрия была выше, чем карбоната кальция. Натрий занял обменные позиции ППК и в дальнейшем при гидролизе по схеме



способствовал подщелачиванию почвы, что в свою очередь также повлияло на растворимость CaCO<sub>3</sub>.



*Рис. 3. Содержание фтора в кукурузе при систематическом применении удобрений*



*Рис. 4. Содержание фтора в свекле при систематическом применении удобрений*

2. Подщелачивание почвы способствовало диссоциации фенольных соединений. Таким образом, появились дополнительные обменные позиции отрицательно заряженных органических коллоидов, которые компенсировались частично перешедшим в раствор кальцием, так как энергия вхождения его в

ППК выше по сравнению с натрием. Возможно, что прочность связи кальция с ППК в щелочных условиях также выше, чем с фтором. Следовательно, фтор оставался в почвенном растворе в активной анионной форме.

В.В. Окорочковым и другими изучалось поведение фтора при химической мелиорации солонцов в условиях Северного Казахстана с использованием фосфогипса – отхода производства фосфорных удобрений. По техническим условиям содержание фтора в фосфогипсе в качестве примеси допускается не более 0,3%. Фактически, в зависимости от вида сырья, способа переработки и времени хранения, содержание фтора в фосфогипсе может колебаться от 0,15 до 1,2%. Наиболее подвижные и экологически опасные водорастворимые формы фтора составляют около 0,04%.

Содержание фтора в почве может возрастать и при систематическом применении фосфорных удобрений, в составе которых фтор в качестве примеси присутствует в концентрациях от 8500 до 38000 мг на 1 кг сухой массы. По литературным данным, допустимый уровень содержания валового фтора в почвах составляет 500 мг/кг, критический – 500–1000 мг/кг. В почвах же земного шара средний уровень фтора составляет около 320 мг/кг [Окорочков, 1991].

Поступающие в почву соединения фтора обычно легко растворимы и уже в начале вегетации могут поглощаться сельскохозяйственными культурами. Было установлено, что в условиях Северного Казахстана в 0–10-см слое солонцов содержание валового фтора было 350 мг/кг, а в слое 40–50 см оно возросло до 550 мг/кг при средней величине около 460 мг/кг. Максимальная величина валового фтора (около 650 мг/кг) обнаружена на глубине 70–80 см при среднем значении в слое 50–100 см около 610 мг/кг почвы. Среднее содержание несиликатных форм фтора во втором полуметре в 2–4 раза выше, чем в первом. Это связано с вымыванием подвижных форм фтора в нижележащие горизонты и последующим накоплением его в виде фторида кальция, образованию которого способствуют наличие карбонатного и гипсового горизонта.

Повышение содержания фтора в нижних слоях солонцовых почв связано как с их мелиорацией фосфогипсом, так и с переходом менее подвижных форм фтора почвы в рыхлосвя-



занные несиликатные формы. Этому благоприятствует повышение активности ионов кальция в почвенном растворе при внесении фосфогипса.

Заметное увеличение несиликатных форм фтора отмечено при внесении 90 кг/га  $P_2O_5$  двойного суперфосфата. При совместном применении двойного суперфосфата (90 кг/га  $P_2O_5$ ) и фосфогипса не наблюдалось увеличения несиликатных форм фтора по сравнению с применением только фосфогипса. Исследователи считают, что совместное применение фосфорных удобрений и гипсосодержащих мелиорантов может приводить к образованию фторапатита, что ведет к более прочному связыванию фтор-ионов.

Содержание водорастворимого фтора как на контрольных, так и на мелиорированных участках, возрастало вниз по профилю и достигало максимума на глубине 70–100 см. В слое 30–100 см колебания содержания фтора не превышало 10 %. Концентрация водорастворимого фтора глубже 40 см контролировалась содержанием ионов кальция в почвенном растворе. Равновесная концентрация водорастворимого фтора в нижней части почвенного профиля солонцов определялась растворимостью флюорита.

Несомненный интерес представляют исследования, проведенные в СибНИИИСХозе по проблеме экологического мониторинга на фтор и стронций в связи с мелиорацией солонцовых почв [Березин, 1992].

Наблюдения показали, что в почвах пашни северной лесостепи Западной Сибири в условиях преобладания луговых солонцовых комплексов содержание фтора в зеленой массе ячменя и овса в фазе цветения нередко достигало 20–30 мг/кг сухого вещества. При этом, несмотря на высокое содержание фтора в фосфогипсе, применяемом в качестве мелиоранта, не установлена прямая связь между дозами внесения мелиоранта и содержанием в зеленой массе растений фтора и стронция. Основным же источником накопления фтора и стронция, являются грунтовые воды, залегающие под почвами солонцового комплекса на глубине 1,5–2,5 м. Содержание фтора в них составляло около 10 мг/л, а стронция – 130–230 мг/л. Поступление этих элементов из почвенного раствора в растения зависит от погодных условий в период их вегетации. Так, в менее бла-

гоприятные засушливые годы фтор и стронций накапливаются в растениях в меньших количествах, чем в годы с благоприятным увлажнением (табл. 13).

Таблица 13

**Влияние агромелиоративных приемов  
на содержание фтора в почвах и растениях**

Год опыта, культура	Ежегодное рыхление на 18-20 см				Периодическое глубокое рыхление на 30-35 см			
	Контроль		Фосфогипс, 12 т/га		Контроль		Фосфогипс, 12 т/га	
	Содержание фтора, мг/кг							
	водн.	в рас- рас- тени- ях	водн.	в рас- тени- ях	водн.	в рас- тени- ях	водн.	в рас- тениях
Луговая солонцеватая почва. Мелиорация проведена в 1984 году								
1986г., овес	-	3,3	$\frac{2,5}{3,8}$	-	$\frac{0,8}{2,2}$	39,0	$\frac{1,6}{4,0}$	42,0
1987г., ячмень	$\frac{1,4}{2,2}$	14,5	$\frac{2,0}{2,3}$	15,1	$\frac{1,5}{4,7}$	10,9	$\frac{2,3}{4,8}$	14,0
1988г., овес	1,0	2,8	3,4	1,6	1,4	2,8	1,9	7,3
1989г., ячмень	$\frac{1,8}{2,5}$	26,5	$\frac{3,2}{3,8}$	14,8	$\frac{1,8}{2,1}$	21,3	$\frac{3,0}{3,4}$	6,5
Солонец мелкий, луговой, малонатриевый								
1987г., ячмень	-	-	-	-	$\frac{8,8}{11,8}$	27,4	$\frac{3,7}{6,2}$	16,8
1989г., ячмень	$\frac{3,9}{7,4}$	5,5	$\frac{5,4}{7,1}$	11,2	$\frac{10,4}{11,7}$	18,5	$\frac{5,4}{8,2}$	11,5

*Примечание. 1986 – 1987 годы благоприятные по увлажнению; 1988 – засушливый год. Числитель – в слое 0 – 20 см, знаменатель – в слое 0–40 см.*

В то же время внесение фтора с мелиорантами не может не повлиять на накопление его в продукции. Поэтому в Омской области с учетом проведения повторного гипсования 1 раз в 5 лет повсеместно ограничена максимально возможная доза

мелиоранта. Например, при разовом внесении фосфогипса доза его не должна превышать 20 т/га.

Возможное повышение содержания фтора в почвах солонцовых комплексов в условиях Западной Сибири при их мелиорации фосфогипсом показано в ряде исследований [Семендяева, 1992 и др.].

Так, в верхних слоях почвы контрольных вариантов, то есть без использования фосфогипса в качестве мелиоранта солонцов, содержание водорастворимого фтора составляло 0,6–2,1 мг/кг, а при внесении фосфогипса оно возрастало в первые два года до 7–8 мг/кг, а затем снижалось за счет возможного перехода фтора в более прочно связанные формы. Количество кислоторастворимого фтора в верхних слоях почвы без гипсования фосфогипсом колебалось от 1,5 до 7,5 мг/кг. С глубиной его содержание возрастало и в слое 50–100 см достигало 17–20 мг/кг. При внесении фосфогипса содержание кислоторастворимого фтора в верхних слоях повышалось до 18,9 мг/кг, а в последующие годы происходило его связывание в труднорастворимые соединения.

Содержание подвижных форм фтора в почвах этих опытов определяло его вынос растениями. Так, в соломе злаковых культур при внесении 20 т/га фосфогипса количество фтора возрастало с 1,5–2 мг/кг на контроле до 3–4 мг/кг. Однако эти величины были намного ниже предельно допустимых концентраций (в кормах – 30 мг/кг, в продуктах питания – 1,5 мг/кг). В зерне фтор практически не накапливался.

В длительном полевом опыте, заложенном на дерново-подзолистой почве Московской области, изучалось влияние систематического применения минеральных удобрений на содержание валового и подвижного фтора в почве и общего фтора в корнеплодах кормовой свеклы [Минеев, 1988].

Валовой фтор в почве определяли эмиссионно-спектральным методом, подвижный фтор в почве и общий в удобрениях и растениях – потенциометрически.

Концентрация общего фтора в двойном суперфосфате составляла 0,8%. Исходя из этого и учитывая дозы применявшегося фосфорного удобрения, специалисты рассчитали примерное поступление фтора в почву: 32 кг/га для варианта с внесе-

нием одной дозы удобрений, 64 – с двумя 96 – с тремя, 150 кг/га – с пятью дозами.

Анализ содержания валового фтора в почве не выявил закономерных изменений его уровня: он колебался по вариантам от 240 до 330 мг/кг вне связи с дозами удобрений. Наименьшее количество водорастворимого фтора присутствовало в контрольном варианте (2 мг/кг), а наибольшее (3,5 мг/кг) – при внесении в почву наивысшей дозы минерального удобрения (в том числе 400 кг/га двойного суперфосфата), а также в почве, получившей такое же количество питательных веществ, но при замене части минеральных удобрений органическими.

Однако использование одной дозы минеральных удобрений привело к увеличению ЭДТА-экстрагируемого фтора на 80%. При возрастании доз туков постепенно повышалось и содержание ЭДТА-экстрагируемого фтора, уровень которого составил 270% от контрольного при применении пяти доз NPK. При замене минеральных удобрений органическими содержание ЭДТА-экстрагируемого фтора несколько снизилось.

Это объясняется тем, что органическое вещество (навоз), возможно, связывало фтор в труднорастворимые комплексы. При увеличении доз минеральных удобрений содержание фтора в кормовой свекле увеличивалось и достигало максимума в варианте с пятью дозами NPK – 18 мг/кг сухого вещества. При замене части минеральных удобрений на органические содержание фтора в кормовой свекле уменьшилось, но при этом оставалось на 30% выше по сравнению с контрольным вариантом.

Таким образом, использование возрастающих доз полного минерального удобрения, в состав которого входит двойной суперфосфат, загрязненный фтором, сопровождается увеличением содержания в почве подвижных форм фтора, а также накоплением его в корнеплодах кормовой свеклы, выращенной на этой почве.

По данным авторов, ежегодно с фосфорными удобрениями в почву поступает от 3 до 30–35 кг/га фтора, что увеличивает общее содержание элемента на 3–5% в год. На дерново-подзолистых тяжелосуглинистых почвах длительное применение аммофоса увеличивало концентрацию фтора по сравнению с неудобренными почвами [Крейдман, 1992].

Для оценки систематического внесения фосфорных удобрений на накопление фтора в 1989 году на стационарном опытном поле агрохимического центра «Красноярский» были отобраны образцы почвы с пахотного горизонта каждой деланки согласно нижеприведенной схеме опыта (табл. 14).

Опыты были заложены в 1977 году на дерново-подзолистых почвах тяжелого гранулометрического состава. За 12 лет систематического применения минеральных удобрений было внесено двойного суперфосфата  $P_2O_5$  1008 кг на 1 га. Однако это не повлияло на накопление водорастворимого фтора (табл. 14) [Танделов, 1996].

Аналогичные исследования нами выполнены на длительном стационарном опыте Солянской опытной станции Красноярского НИИСХ, который был заложен в 1969 году на выщелоченном черноземе тяжелого гранулометрического состава с высоким содержанием гумуса.

Таблица 14

**Влияние систематического внесения минеральных удобрений на накопление водорастворимого фтора на дерново-подзолистых почвах**

Вариант	Опыт 1		Опыт 2	
	Содержание, мг/кг	Отклонение от контроля	Содержание, мг/кг	Отклонение от контроля
Контроль	0,3	-	0,4	-
Известь 1 НГ	0,3	0	0,4	0
$N_{90}P_{90}K_{90}$	0,3	0	0,5	+0,1
Известь $N_{90}P_{90}K_{90}$	0,2	-0,1	0,6	+0,2
$N_{60}P_{60}K_{60}$	0,3	0	0,3	-0,1
$N_{60}K_{60}$	0,3	0	0,3	-0,1
$N_{60}P_{60}$	-	-	0,3	-0,1

За 21 год систематического применения минеральных удобрений внесено фосфора ( $P_2O_5$ ) 860 кг д.в. на 1 га, азота (N) – 1000, калия ( $K_2O$ ) – 720 кг д.в. на 1 га. При этом уровень водорастворимого фтора как в пахотном, так и в подпахотном горизонтах, не превышал фонового содержания (табл. 15).

Таблица 15

**Влияние длительного применения минеральных удобрений на накопление водорастворимого фтора на выщелоченном черноземе Канской лесостепи, мг/кг**

Вариант	Глубина взятия проб, см	Среднее содержание	Диапазон концентраций
Контроль	0-20	0,8	0,7-0,8
	20-40	0,7	0,6-0,8
НРК	0-20	0,7	0,5-0,7
	20-40	0,7	0,5-0,8
НРК + навоз	0-20	0,7	0,7-0,8
	20-40	0,8	0,6-0,9

Таким образом, данные исследований показывают, что существующий уровень применения удобрений не загрязнил почву водорастворимым фтором.

В овощеводческих хозяйствах пригорода г. Красноярска многие годы применялись повышенные дозы удобрений, как фосфорных, так и органических. В двух хозяйствах (СПК «Березовский», СПК «Красноярский») были отобраны и проанализированы образцы с пашни, а также с целинных участков, расположенных вблизи этих полей.

Результаты исследований не показали существенных различий (табл. 16) по содержанию фтора между целиной и пашней, что еще раз подтверждает вывод об отсутствии загрязнения почв фтором от применения минеральных удобрений. Все вышеприведенные факты позволяют сделать вывод о том, что при существующем уровне применения минеральных удобрений в Красноярском крае загрязнение почв фтором, поступающим в почву от вносимых фосфорных удобрений, не наблюдается [Танделов, 1997, 2004].

**Распределение водорастворимого фтора на целинных участках и на пашне в слое 0–20 см**

Место отбора проб	Фон	Содержание водорастворимого фтора, мг/кг
СПК «Березовский»	Целина	8,5
	Целина	5,2
	Пашня	4,8
СПК «Красноярский»	Целина	12,0
	Пашня	10,7
	Целина	10,5
	Пашня	8,0
	Пашня	8,0
	Целина	7,3

Однако следует отметить, что на почвах при более длительном периоде применения фосфорных удобрений может происходить увеличение содержания фтора, что в некоторой степени наблюдается на почвах при систематическом внесении фосфорных удобрений, но это количество пока не превышает даже 0,5 ПДК. Однако это не исключает необходимости систематического контроля за накоплением водорастворимого фтора, особенно на полях, где вносятся повышенные дозы фосфорных удобрений.

Одним из источников загрязнения агроэкосистем являются химические средства защиты растений. В частности, установлено, что в течение длительного времени загрязнение агроэкосистем фтором происходило от применения гербицидного препарата, содержащего в качестве активного начала смесь тетрафторбората аммония ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ) и эфиров гели аминных солей, эфиры 4-фторфенола, 2,4-дифторфенола, смешанные ангидриды борной и геолифторалакил-карденовых кислот, а также фтор-дигалоидпропионовые кислоты [Мельников, Баскаков, 1962].

## ГЛАВА 5. ФТОР В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

### 5.1. Природное содержание водорастворимого фтора в почвах Красноярского края и техногенное загрязнение окружающей среды

Проблема загрязнения почв и растений в результате хозяйственной деятельности человека с каждым годом становится актуальнее. В последнее время резко увеличилось техногенное загрязнение окружающей среды, особенно в районах размещения заводов по производству алюминия, минеральных удобрений, мелиорантов.

Значительные площади пахотных почв вокруг промышленно развитых городов Красноярского края подвергаются локальному техногенному загрязнению. Из существующих загрязняющих веществ фтор занимает особое место. Большие его дозы очень токсичны, физиологическая активность высока. Однако фтор хорошо известен как микроэлемент, и в низких концентрациях он положительно влияет на рост и развитие растений. В целом необходимость его для растений недостаточно изучена. В то же время для животных и человека фтор является незаменимым микроэлементом [Ильин, Сысо, 2002].

Источниками загрязнения окружающей среды в Красноярском крае являются разные объекты, но главные среди них ОАО «Красноярский алюминиевый завод» (КрАЗ) и ОАО «Ачинский глиноземный комбинат» (АГК).

Суммарные выбросы загрязняющих веществ этими двумя объектами в 2002 г. составили 116 тыс. т, в том числе Красноярским алюминиевым заводом – 55 тыс. т [О состоянии окружающей..., 2001]. Основными специфическими загрязняющими веществами являются фтористые соединения натрия, которые в окрестностях города Красноярска подвергают почвы локальному техногенному загрязнению преимущественно в северо-восточном по розе ветров направлении. В настоящее время в разной степени загрязнено более 129 тыс. га сельскохозяйственных угодий, из них до уровня чрезвычайно высокой степени (более 2,5 ПДК) – 3,5 тыс. га (2,6%), высокоопасной (1,0–2,5 ПДК) – 10,1 тыс. га (7,8%). Кроме того, в зоне влияния КрАЗа 25,4 тыс. га имеют степень загрязнения немногим ниже



1 ПДК. Также на площади 48,0 тыс. га содержание фтора в почве выше фонового содержания, которое на почвах Красноярского края составляет <1,5 мг/кг [Танделов, 1996].

Загрязнение окружающей среды высокими концентрациями фтора возможно и при переработке фторсодержащих руд (флюоритов и криолитов). В условиях Красноярского края нередко встречаются более мелкие источники-загрязнители, такие, как асфальтовые и кирпичные заводы, которые также вносят свою лепту в накопление данного элемента в окружающую среду.

Следует отметить, что загрязнение фтором почв приходится на основной земельный фонд города Красноярска и его пригородной зоны. Здесь выращивается, кроме зерновых, значительная доля овощеводческой продукции, размещаются садовые участки, готовятся корма для животноводства. Согласно литературным данным, фториды в избыточном количестве оказывают негативное влияние на плодородие почв. Известно, что при повышенном содержании фтора в почве наблюдается сдвиг рН в щелочную сторону [Влияние фторидов..., 1981; Изменение свойств..., 1982], происходит снижение активности почвенных ферментов (уреазы, дегидрогеназы). Они также вызывают разрушение почвенной структуры [Изменение свойств..., 1982; Кремленкова, Гапонюк, 1984], увеличивают подвижность гумусовых веществ и активизируют процессы биохимического разложения. В результате этого усиливаются минерализация почвенного азота и его газообразные потери [Цаплин, 1994; Влияние уровней..., 2000; ГОСТ 1704.1.02-83...,1990]. Все это способствует снижению плодородия почв. Поэтому для прогноза загрязнения окружающей среды важно знать его источники и масштабы поступления.

Агрохимический центр «Красноярский» занимался изучением данного вопроса с 1989 года. Сначала важно было определить фоновое содержание водорастворимого фтора в почвах и растениях Красноярского края, а далее:

- исследовать пространственное и профильное распределение водорастворимого фтора по природным округам в естественных и загрязненных почвах Красноярского края;
- оценить возможности загрязнения почв пашни при длительном и систематическом внесении фосфорных удобрений;

- определить уровень загрязнения грунтовых вод, предназначенных для водоснабжения поселков и сельскохозяйственных предприятий;

- на основании полученных данных оценить уровень загрязнения (по ПДК) почв и источников питьевых вод.

Земледелие Красноярского края сосредоточено в основном в южной части в пяти основных лесостепях: Ачинско-Боготольской, Чулымо-Енисейской, Красноярской, Канской, Минусинской и Подтаежном природном округе. Все природные округа существенно отличаются друг от друга как по площади пахотных угодий, так и по почвенно-климатическим условиям. В почвенном покрове лесостепей господствуют разные подтипы черноземов, а в подтаежном – дерново-подзолистые и серые лесные оподзоленные почвы.

Согласно сплошному мониторингу исследования проводились с 1989 по 2003 год. Почвенные образцы отбирались из пахотного слоя в соответствии с методическими указаниями [Методические указания..., 1985]. Площадь элементарного участка составляла 60 га. Всего за годы исследований по краю было отобрано 15 тысяч образцов. Кроме того, на реперных участках (локальный мониторинг) изучали профильное распределение водорастворимого фтора. Общая площадь каждого участка составляла 4 га [Методические указания..., 1996, 2000, 2003].

В зоне действия Красноярского алюминиевого завода участки закладывались по розе ветров на расстоянии 3, 4, 5, 6, 9, 10 км от источника загрязнения.

На контрольных площадках ежегодно весной и после уборки урожая сельскохозяйственных культур определяли гумус по Тюрину в модификации ЦИНАО,  $pH_{KCl}$  – потенциометрическим методом, гранулометрический состав – по Качинскому, водорастворимый фтор – ионометрическим методом с фторидным электродом F01 согласно СанПиН № 042-128-44-87. Отбор проб воды и анализ проводили согласно СанПиН № 4630-88.

В соответствии с рекомендациями [Методические указания..., 1996] по количеству водорастворимого фтора почвы делятся на пять уровней:

- допустимый – менее 10 мг/кг (менее 1 ПДК);
- низкий – от 10 до 15 мг/кг (1,0–1,5 ПДК);
- средний – от 15 до 25 мг/кг (1,5–2,5 ПДК);

- высокий – от 25 до 50 мг/кг (2,5–5,0 ПДК);
- очень высокий – более 50 мг/кг (более 5 ПДК).

В почвах водорастворимые формы фтора регламентируются предельно допустимой концентрацией (ПДК), которая составляет для этого элемента 10 мг/кг. В водоисточниках содержание фтора менее 0,7 мг/л в питьевой воде считается низким, оптимальная концентрация – до 1,5 мг/л [Питьевая вода..., 1984].

Приведенные предельно допустимые концентрации (ПДК) фтора были использованы в качестве критериев при анализе полученных материалов. Для статистической обработки применялась методика Доспехова [Доспехов, 1993].

Для оценки загрязнения почв фтором необходимо знать его фоновое содержание, которое характеризует исходное количество данного элемента и считается естественным уровнем. Для изучения этого показателя в 1985–1995 гг. нами были отобраны более 3 тысяч смешанных образцов в разных природных округах Красноярского края на пашне, сенокосах и пастбищах, под лесом, удаленных от источников загрязнения не менее чем на 15–25 км.

Проведенные исследования показали, что средневзвешенное содержание водорастворимого фтора в Красноярском природном округе составило 0,83 мг/кг, в Чулымо-Енисейском (Шарыповский район) – 0,81, в Назаровском и Ачинском районах этого же округа – 1,2 и 1,3 мг/кг почвы соответственно. Все приведенные исследования показали, что ни в одном почвенном образце содержание водорастворимого фтора не превысило 1,5 мг/кг почвы.

Все это дает основание утверждать, что за фоновое содержание данного элемента в условиях Красноярского края следует принять 0,8–1,5 мг/кг почвы. Согласно литературным данным, фоновое содержание фтора составляет 3,0 мг/кг почвы [Отчет комплексной экспедиции..., 1988].

По результатам агроэкологического мониторинга установлено, что содержание водорастворимого фтора в пахотном горизонте характеризуется разными величинами. Однако средневзвешенное содержание его на обследованной территории по краю (на площади 2433,3 тыс. га) в 93% случаев находится на уровне фонового значения (табл. 17) и лишь в 5,3%, что со-

ставляет 130 тыс. га, – на уровне 0,5 ПДК, это подтверждают ранее полученные результаты [Танделов,1997; Загрязнение почвы..., 1991; Танделов, 1996].

В Подтаежном природном округе содержание водорастворимого фтора в почве находится в пределах фонового содержания. В Красноярском природном округе в некоторых случаях превышает 0,5 ПДК. Наблюдается небольшое загрязнение и в Чулымо-Енисейском природном округе (вокруг г. Ачинска). В основном это вызвано производственной деятельностью Ачинского глиноземного комбината, Березовской и Назаровской ГРЭС, а также мелких загрязнителей (асфальтовые и кирпичные заводы).

В Канском природном округе 99,5% обследованных площадей содержат водорастворимый фтор в пределах фонового содержания, в Ачинско-Боготольском – 96% и лишь 2,5 тыс. га загрязнены фтором на уровне 0,5 ПДК, в Минусинском природном округе 97% обследованных площадей содержат водорастворимый фтор на уровне фонового содержания. Здесь одним из основных загрязнителей может быть Саянский алюминиевый завод (САЗ), который находится в левобережной части р. Енисей на территории Республики Хакасия, в 5 км от русла реки.

На правом берегу р. Енисей располагается Шушенский район, значительная часть которого находится в зоне возможного влияния выбросов САЗа по розе ветров. Особенно подвержены загрязнению поймы и надпойменные террасы вдоль р. Енисей. Почвенный покров этого участка представлен темно-бурыми пойменными почвами и обыкновенными черноземами легкого- и среднесуглинистого гранулометрического состава. Крупномасштабное картирование на содержание водорастворимого фтора проводилось на площади 24,6 тыс. га. Проведенные исследования показали, что 9,3% от обследованной территории имеют повышенное содержание фтора (0,5–0,9 ПДК).

Данные таблицы 17 говорят о том, что наименее загрязнены фтором почвы в Подтаежном и Канском природных округах. В Канском округе почвы с содержанием фтора выше фонового, как правило, расположены вблизи г. Канска.

### Содержание водорастворимого фтора в почвах природных округов Красноярского края

Природный округ	Вид угодий	Обследованная площадь тыс. га	Группа, содержание							
			I		II		III		IV	
			Фон		Фон – 0,5 ПДК		0,5–1,0 ПДК		Более 1,0 ПДК	
	тыс. га	%	тыс. га	%	тыс. га	%	тыс. га	%		
Подтаежный	Пашня	79,13	79,13	100,0	-	-	-	-	-	-
	Кормовые	6,05	6,05	100,0	-	-	-	-	-	-
	Всего	85,18	85,18	100,0	-	-	-	-	-	-
Канский	Пашня	807,91	804,21	99,5	3,70	0,5	-	-	-	-
	Кормовые	5,59	5,26	94,1	0,33	5,9	-	-	-	-
	Всего	813,50	809,47	99,5	4,03	0,5	-	-	-	-
Красноярский	Пашня	260,95	179,95	69,0	57,11	21,9	18,57	7,1	5,32	2,0
	Кормовые	52,11	18,51	35,5	16,03	30,8	9,34	17,9	8,23	15,8
	Всего	313,06	198,46	63,4	73,14	23,4	27,91	8,9	13,55	4,3
Ачинско-Боготольский	Пашня	59,31	58,04	97,9	1,27	2,1	-	-	-	-
	Кормовые	1,29	0,07	5,4	1,22	94,6	-	-	-	-
	Всего	60,60	58,11	95,9	2,49	4,1	-	-	-	-
Чулымско-Енисейский	Пашня	611,84	576,72	94,2	34,51	5,6	0,32	0,1	0,29	0,1
	Кормовые	18,79	17,13	91,2	1,66	8,8	-	-	-	-
	Всего	630,63	593,85	94,2	36,17	5,6	0,32	0,1	0,29	0,1
Минусинский	Пашня	530,33	516,16	97,3	14,17	2,7	-	-	-	-
	Кормовые	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Всего	530,33	516,16	97,3	14,17	2,7	-	-	-	-
По краю	Пашня	2349,47	2214,21	94,2	110,76	4,7	18,89	0,8	5,61	0,2
	Кормовые	83,83	47,02	56,1	19,24	23,0	9,34	11,1	8,23	9,8
	Всего	2433,30	2261,23	92,9	130,00	5,3	28,23	1,2	13,84	0,6

На степень загрязнения почв данным элементом большое влияние оказывает вид сельскохозяйственных угодий. По результатам крупномасштабного картографирования, непахотных почв с чрезвычайно и высокоопасным загрязнением сенокосов и пастбищ значительно больше, чем в пашне. Этот факт обусловлен тем, что в непахотных почвах фтор в основном концентрируется на самой поверхности почвы. В пахотных же почвах в результате систематической обработки он легко перемещается и при взаимодействии с почвой быстрее переходит в неактивные формы за счет процессов адсорбции и минерализации.

Больше всего загрязнение пахотного слоя почв фтором отмечается в Красноярском природном округе. Особенно выделяются три района – Березовский, Емельяновский, Сухобузимский (табл. 18). Это неслучайно, поскольку здесь находится основной загрязнитель – крупнейший в стране завод по производству алюминия (КрАЗ).

Таблица 18

**Содержание водорастворимого фтора в почвах в зоне деятельности Красноярского алюминиевого завода**

Район	Вид угодий	Группа, содержание							
		I		II		III		IV	
		Фон		Фон–0,5 ПДК		0,5–1,0 ПДК		Более 1,0 ПДК	
		тыс. га	%	тыс. га	%	тыс. га	%	тыс. га	%
Берёзовский	Пашня	5,88	22,3	10,06	38,3	9,65	36,6	0,75	2,8
	Кормовые	1,00	12,2	2,78	34,0	2,10	25,7	2,30	28,1
	Всего	6,88	19,9	12,84	37,3	11,75	34,0	3,05	8,8
Емельяновский	Пашня	39,04	47,4	29,92	36,3	8,86	10,8	4,57	5,5
	Кормовые	4,07	16,3	9,36	37,6	5,70	22,8	5,82	23,3
	Всего	43,11	40,1	39,28	36,6	14,56	13,6	10,39	10,1
Сухобузимский	Пашня	74,25	82,5	15,67	17,4	0,05	0,1	-	-
	Кормовые	12,79	71,8	3,02	16,9	1,85	10,4	0,17	0,9
	Всего	87,04	80,7	18,69	17,3	1,90	1,8	0,17	0,2

Результаты агроэкологического картирования почв показали, что самое большое содержание водорастворимого фтора (табл. 18) находится в почвах Емельяновского района, так как его земли постоянно загрязняются выбросами КрАЗа. Из обследованных 43 тыс. га только 40% почв содержали фтор в пределах фонового содержания. На уровне 0,5–1,0 ПДК – 14,5 тыс. га, или 14%, более 1 ПДК – 10,4 тыс. га, или около 10% от обследованной площади.

Таким образом, в Емельяновском районе из всей обследованной площади 10% почв содержат фтор в количествах выше предельно допустимого уровня, а в Березовском – 9%. В Сухобузимском – 0,2%.

бузимском районе, который расположен в 50 км от источника загрязнения, почвы с содержанием фтора выше 1 ПДК отсутствуют. Здесь из обследованных 90 тыс. га почвы с содержанием фтора от 0,5 до 1,0 ПДК составляют всего около 2%.

В целом результаты исследований показали, что наибольшему загрязнению подвержены почвы, расположенные в восточном, северном и северо-восточном направлениях на пути господствующих ветров. Поэтому для снижения риска необходимо вести систематический контроль за загрязнением всех сельскохозяйственных угодий вокруг промышленных объектов.

## **5.2. Распределение водорастворимого фтора по типам почв**

Данные агроэкологического мониторинга показали, что разные подтипы черноземов слабо отличаются по средней концентрации фтора. В черноземе обыкновенном его содержание в природных округах колеблется в пределах 0,9–1,5 мг/кг, в черноземе выщелоченном – 0,5–1,2, в черноземе оподзоленном – 0,8–1,0, черноземе карбонатном – 0,5–1,4 мг/кг. Среднее содержание фтора в обследованных черноземных почвах равно 1,1 мг/кг (табл. 19).

Полученные данные свидетельствуют о том, что содержание фтора в пределах одного почвенного типа обладает невысоким природным варьированием и обусловлено, прежде всего, величиной расстояния от загрязнителей и слабо зависит от условий формирования почв.

В целом черноземы характеризуются высоким содержанием гумуса, по гранулометрическому составу средне- и тяжело-суглинистые со слабокислой реакцией (оподзоленные и выщелоченные черноземы), нейтральной реакцией почв (обыкновенные). Они имеют среднее и низкое содержание подвижного фосфора и высокое обменного калия, высокое и очень высокое содержание суммы обменных оснований.

Серые лесные почвы в Красноярском крае занимают небольшие площади и сопутствуют в пашне черноземам. Повышенное содержание гумуса в верхнем горизонте является отличительной особенностью этих почв по сравнению с аналога-

ми в других регионах. В серых лесных почвах варьирование содержания водорастворимого фтора выражено очень слабо (табл. 20).

Таблица 19

**Содержание водорастворимого фтора в черноземных почвах по природным округам**

Природный округ	Почва	Обследованная площадь, тыс. га	Гумус, %	рН	Объем выборки, п	Содержание фтора, мг/кг		
						min	max	Среднее
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Подтаежный	Чернозем выщелоченный	3,93	7,1	5,4	34	0,8	1,3	0,9
	Чернозем оподзоленный	0,73	5,4	5,6	15	0,8	1,5	1,0
Канский	Чернозем выщелоченный	3,46	9,1	5,4	60	0,8	0,8	0,8
	Чернозем оподзоленный	4,58	8,9	5,3	82	0,8	0,8	0,8
Красноярский	Чернозем выщелоченный	75,65	6,0	5,9	1235	0,5	5,8	1,2
	Чернозем обыкновенный	12,51	8,2	6,4	242	0,8	6,4	1,5
	Чернозем обыкновенный карбонатный	0,12	5,0	6,5	1	1,0	1,0	1,0
	Чернозем оподзоленный	9,13	6,0	5,7	133	0,5	3,2	1,0
Ачинско-Боготольский	Чернозем выщелоченный	7,61	8,3	5,8	92	0,8	2,6	1,0
	Чернозем обыкновенный	0,48	8,2	5,6	4	0,8	1,1	0,9
	Чернозем оподзоленный	9,36	6,8	5,7	128	0,8	3,0	0,9



1	2	3	4	5	6	7	8	9
Чулы- мо- Ени- сейский	Чернозем выщелоченный	319,00	7,5	6,0	4821	0,4	12,5	0,9
	Чернозем выщелоченный карбонатный	29,19	8,8	6,3	366	0,5	2,1	0,8
	Чернозем обыкновенный	189,84	8,5	6,3	2972	0,5	10,5	1,2
	Чернозем обыкновенный карбонатный	11,31	8,2	6,6	154	0,8	3,1	1,4
	Чернозем оподзоленный	20,93	8,6	5,6	297	0,5	2,7	1,0
	Чернозем оподзоленный карбонатный	2,51	9,8	5,3	29	0,5	0,5	0,5

Среднее содержание данного элемента по всем природным округам соответствует фоновому значению <1,0 мг/кг. Концентрация его в Чулымо-Енисейском природном округе в верхнем горизонте почв изменяется от 0,8 до 1,6 мг/кг.

Содержание фтора выше фонового (4,0 мг/кг) наблюдается у темно-серых лесных почв, расположенных в основном в зоне промышленных выбросов КрАЗа. Разные подтипы по природным округам содержат практически одинаковое количество водорастворимого фтора. Аналогичная зависимость наблюдается и в дерново-подзолистых почвах. Полученные данные показывают, что средняя концентрация фтора в серых лесных и дерново-подзолистых почвах в Красноярском округе несколько ниже, чем в черноземах. Это связано с тем, что эти почвы находятся на более удаленном расстоянии от промышленных объектов, которые загрязняют почвы своими выбросами.

Лугово-черноземные почвы имеют высокий уровень потенциального плодородия. Содержание гумуса в пахотном горизонте в этих почвах высокое и колеблется от 7,3 до 9,9%, степень кислотности близкая к нейтральной. В пахотных угодиях они приурочены к пониженным элементам рельефа и формируются в условиях повышенного увлажнения. Среднее содержание водорастворимого фтора в гумусовом горизонте этих

почв колеблется от 0,5 до 1,5 мг/кг. Повышенное его содержание в некоторых образцах, особенно в Красноярском природном округе, связано с наличием здесь алюминиевого завода, а также мелких загрязнителей (табл. 21).

Таблица 20

**Содержание водорастворимого фтора в серых лесных почвах по природным округам**

Природный округ	Почва	Обследованная площадь, тыс. га	Гумус, %	pH	Объем выборки	Содержание фтора, мг/кг		
						min	max	Среднее
Подтаежный	Светло-серая лесная	1,33	3,6	5,1	40	0,8	0,8	0,8
	Серая лесная	30,85	4,3	5,3	679	0,8	1,8	0,8
	Темно-серая лесная	33,03	5,2	5,3	677	0,8	1,9	0,9
Канский	Светло-серая лесная	0,31	5,3	5,1	5	0,8	0,8	0,8
	Серая лесная	1,89	5,0	5,1	39	0,8	0,8	0,8
	Темно-серая лесная	11,11	6,9	5,2	203	0,8	1,6	0,8
Красноярский	Светло-серая лесная	0,19	3,2	5,5	5	0,8	0,9	0,9
	Серая лесная	9,43	4,4	6,0	120	0,8	2,4	1,0
	Темно-серая лесная	35,40	6,3	5,7	488	0,5	4,0	1,1
Ачинско-Боготольский	Серая лесная	9,13	5,6	5,5	130	0,8	1,2	0,8
	Темно-серая лесная	15,27	6,7	5,6	195	0,8	2,0	0,9
Чулымско-Енисейский	Светло-серая лесная	0,28	8,7	5,8	4	0,5	0,5	0,5
	Серая лесная	7,95	7,4	5,6	102	0,5	1,5	0,7
	Темно-серая лесная	14,41	7,7	5,8	424	0,5	1,6	0,8

**Содержание водорастворимого фтора  
в лугово-черноземных почвах**

Природный округ	Почва	Обследованная площадь, тыс. га	Гумус, %	рН	Объем выборки n	Содержание фтора, мг/кг		
						min	max	Среднее
Подтаежный	Лугово-черноземная оподзоленная	0,10	7,8	5,2	6	0,8	0,8	0,8
Красноярский	Лугово-черноземная солонцеватая	0,40	7,4	6,4	9	0,8	1,3	1,0
	Лугово-черноземная	3,91	7,8	6,1	73	0,8	6,1	1,5
Чулымско-Енисейский	Лугово-черноземная	7,16	8,5	6,0	92	0,5	3,0	1,3
	Лугово-черноземная оподзоленная	3,97	9,9	5,4	41	0,5	0,5	0,5

**5.3. Распределение водорастворимого фтора по профилю почв в разных природных округах Красноярского края**

Для изучения содержания водорастворимого фтора по профилю почвы в зоне выбросов КрАЗа в местах с разным его уровнем в пахотном горизонте был проведен отбор образцов в метровом слое через 20 см. Распределение водорастворимых форм фтора по профилю почвы представлено на рисунках 5–8. Наибольшее содержание его приходится в пахотном слое 0–20 см, что примерно составляет от 32 до 45% от суммарного содержания фтора в слое 0–100 см. На глубине 20–40 см находится около 25% от общего количества и примерно 30–40% в слое 40–100 см. В почвах, находящихся в непосредственной близости (3 км) от КрАЗа, на глубине 40–60 см содержание водорастворимого фтора в 1,7 раза выше ПДК. Следовательно, хотя основная масса элемента концентрируется в слое 0–20 – 0–40 см, загрязнение прослеживается и в более глубоких гори-

зонтах, особенно на участках, где скапливается большое содержание фтора в пахотном горизонте. Из вышеизложенного следует, что проникновение водорастворимого фтора в более глубокие горизонты реально, поэтому не исключено загрязнение грунтовых вод. Высокая миграционная способность техногенного фтора по профилю почвы в период снеготаяния в лизиметрических водах в зоне Саянского алюминиевого завода (СаАЗ) установлена В.Т. Сараевым [Сараев,1993].

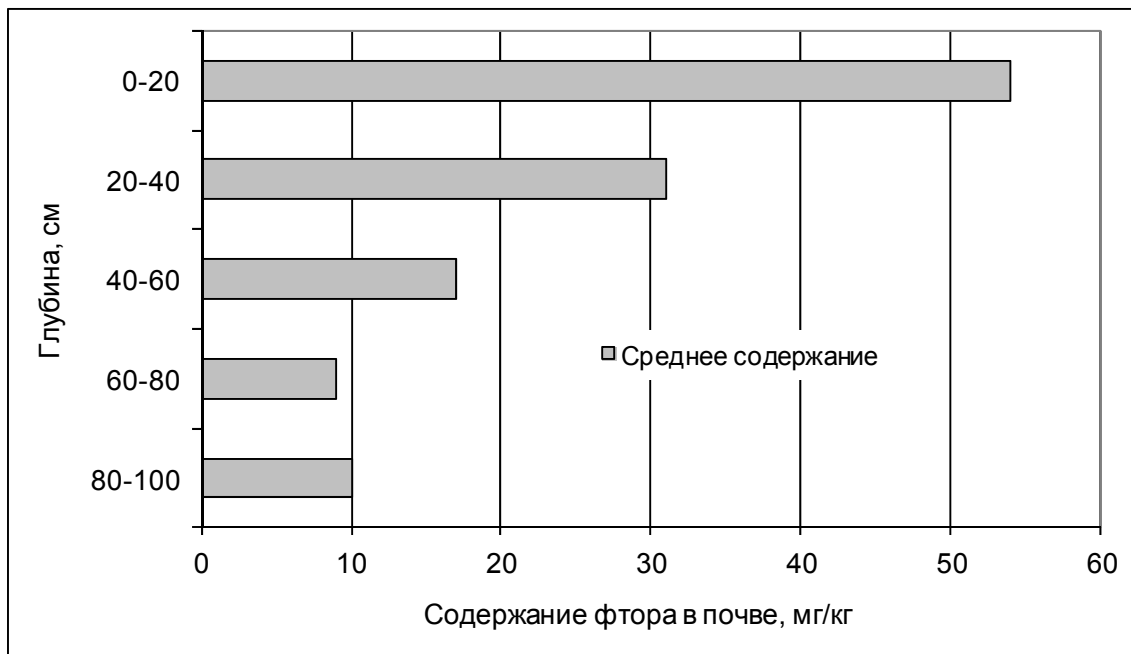


Рис. 5. Содержание водорастворимого фтора по профилю почвы, мг/кг (АО «Солонцы», Коркино)

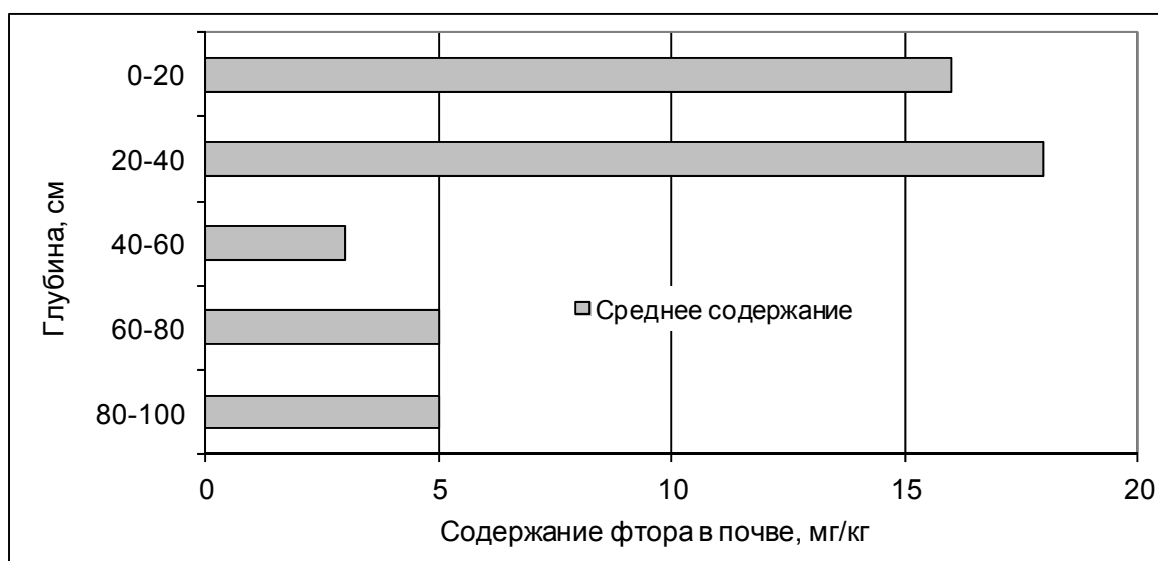


Рис. 6. Содержание водорастворимого фтора по профилю почвы, мг/кг (АО «Солонцы», Песчанка)

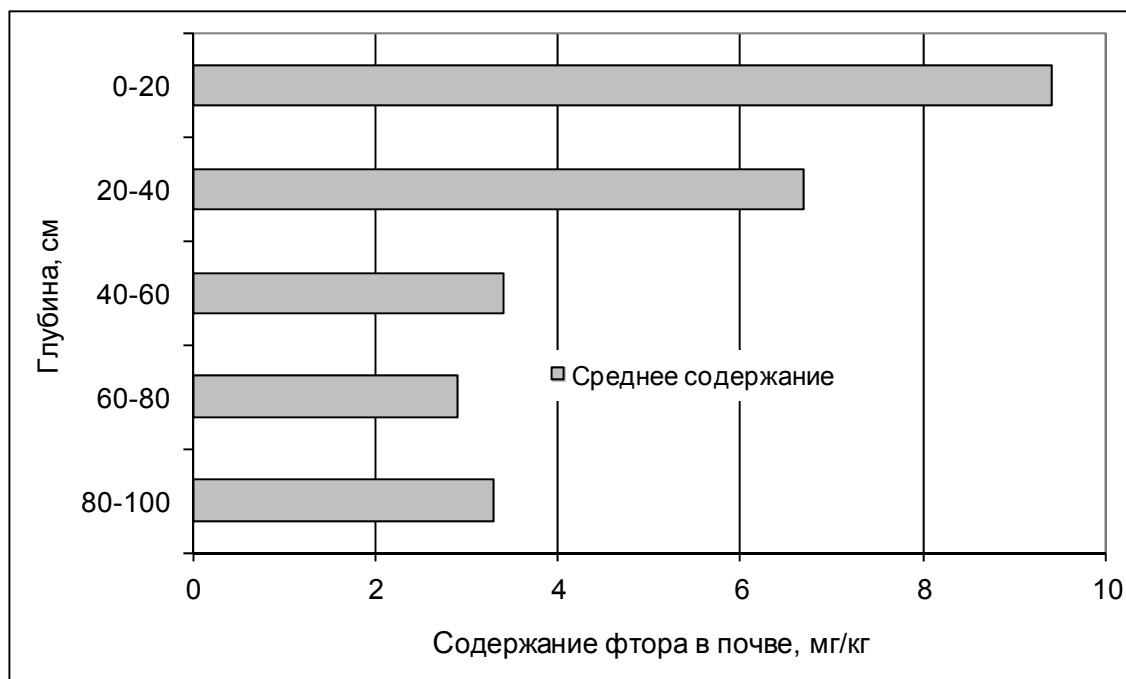


Рис. 7. Содержание водорастворимого фтора по профилю почвы, мг/кг (АО «Есаульский»)

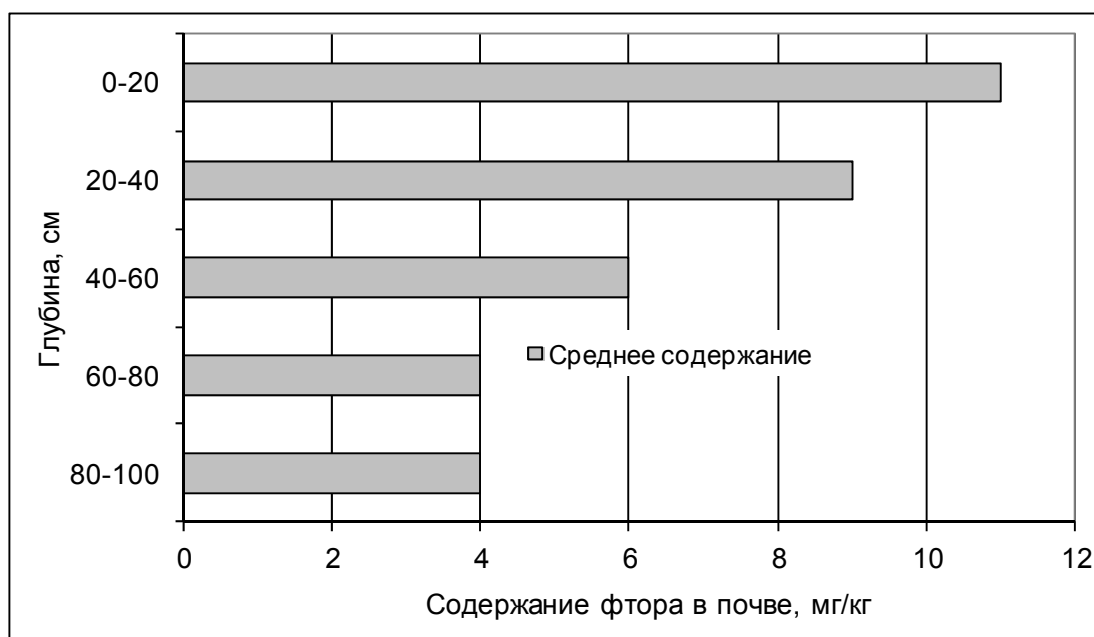


Рис. 8. Содержание водорастворимого фтора по профилю почвы, мг/кг (АО «Красноярский»)

В почвах реперных участков, расположенных на загрязненных черноземах и серых лесных почвах, содержание фтора зависит от удаленности источника, розы ветров и вида сельскохозяйственных угодий. Чем ближе расположен реперный участок к КрАЗу, тем сильнее в нем наблюдается загрязнение почв фтором (табл. 22). В почвенном профиле максимальное

содержание фтора наблюдается в гумусовом горизонте, здесь его в несколько раз выше, чем в нижележащих горизонтах, где он распределяется более равномерно. В почвах реперных участков, расположенных на незагрязненных фторидами территориях, профильное распределение фтора одинаковое.

Таблица 22

**Профильное распределение водорастворимого фтора на загрязненных пахотных почвах (зона действия Красноярского алюминиевого завода)**

Почва	Расстояние от загрязнителя, км	Горизонт и глубина, см		Гумус, %	pH <sub>KCl</sub>	Физическая глина, %	Содержание фтора, мг/кг
		Горизонт	Глубина, см				
Темноцветная пойменная	3	A <sub>пах</sub>	0-20	6,8	6,9	52,4	60,0
		A	30-40	6,1	7,0	57,8	4,3
		AB	55-65	3,0	7,2	55,3	3,4
		B <sub>кг</sub>	80-90	2,1	7,6	63,8	2,8
		C <sub>кг</sub>	120-130	1,0	7,5	62,4	2,9
Чернозем обыкновенный	4	A <sub>пах</sub>	0-20	7,7	6,6	39,1	47,5
		AB	24-34	6,2	6,7	43,3	8,0
		B	37-47	1,8	6,8	40,9	6,0
		B <sub>к</sub>	60-70	1,1	7,4	40,7	2,0
		C <sub>к</sub>	110-120	0,6	7,7	52,8	5,4
Чернозем обыкновенный	6	A <sub>пах</sub>	0-20	7,9	6,4	45,7	37,0
		B <sub>к</sub>	30-40	0,8	7,4	49,6	25,5
		BC <sub>к</sub>	60-70	0,5	7,4	52,7	2,7
		C <sub>к</sub>	100-110	0,5	7,4	66,1	2,0
Чернозем обыкновенный	9	A <sub>пах</sub>	0-20	5,3	7,2	39,4	10,1
		B <sub>к</sub>	30-40	1,0	7,6	35,0	3,5
		BC <sub>к</sub>	50-60	0,7	7,6	35,6	3,3
		C <sub>к</sub>	80-90	0,6	7,6	35,5	2,6
		C <sub>дк</sub>	120-130	0,5	7,7	51,4	2,9

В гумусовом горизонте, как в зоне черноземных почв, так и серых лесных, содержание фтора колеблется от 0,8 до 1,0 мг/кг, вниз по почвенному профилю оно постепенно увеличивается и степень миграции его по профилю почвы во многом зависит от свойств почв, в частности, от степени гумусированности, гранулометрического состава и степени карбонатности, которая является своеобразным барьером для его перемещения в нижележащие горизонты. Основное накопление элемента наблюдается, как правило, до начала вскипания; ниже этого горизонта содержание его резко снижается.

Эта закономерность сильнее наблюдается на незагрязненных почвах (табл. 23), где увеличение содержания фтора совпадает со скоплением карбонатов в горизонтах Вк и Ск, что подтверждается данными исследований [Перельман, 1979]. Среди химических элементов, способных связать фтор, ведущее значение принадлежит кальцию, который является геохимическим барьером на пути почвенной миграции данного элемента.

Таблица 23

**Профильное распределение водорастворимого фтора на незагрязненных пахотных почвах**

Округ	Почва, место расположения разреза	Горизонт и глубина, см		Гумус, %	pH <sub>KCl</sub>	Физическая глина, %	Содержание фтора, мг/кг
1	2	3		4	5	6	7
Под-тайга	Серая лесная среднеоподзоленная, Пировский район	Апах	0-20	3,8	44,5	60,1	0,8
		А <sub>1</sub> А <sub>2</sub>	25-35	3,1	4,2	59,0	0,8
		А <sub>2</sub> В	41-47	2,0	4,2	59,4	0,8
		В <sub>1</sub>	50-60	1,0	5,4	69,6	0,8
		В <sub>2</sub> д	75-85	0,7	6,7	65,2	0,8
		Скд	110-120	0,9	7,1	66,4	1,2
	Серая лесная сильнооподзоленная, Козульский район	Апах	0-20	3,6	5,9	60,6	0,8
		А <sub>1</sub> А <sub>2</sub>	26-36	3,2	5,4	61,6	0,8
		А <sub>2</sub> В	40-50	1,0	4,2	73,3	0,8
		В <sub>1</sub>	65-75	0,7	4,1	79,4	0,8
		В <sub>2</sub>	90-100	0,5	4,6	75,1	0,8
		ВС	110-120	0,5	6,9	72,6	2,0
		Ск	130-140	0,5	7,1	73,6	2,1

Окончание табл. 23

1	2	3	4	5	6	7	8
Канский	Темно-серая лесная оподзоленная, Манский район	Апах	0-20	10,6	5,7	52,2	0,8
		A <sub>1</sub> A <sub>2</sub>	35-45	4,5	5,7	54,6	0,8
		A <sub>2</sub> B	51-61	1,3	5,6	52,5	0,8
		B <sub>1</sub>	65-75	1,2	5,6	61,0	0,8
		B <sub>2</sub>	90-100	1,1	5,4	60,0	0,8
		BC	110-120	1,0	7,0	67,7	0,7
		Ск	140-150	0,9	7,2	67,4	1,6
Красноярский	Чернозем выщелоченный, Большемуртинский район	Апах	0-20	8,8	6,0	52,4	0,8
		A <sub>1</sub>	30-40	7,9	5,9	48,8	0,8
		AB	50-60	5,2	5,3	59,1	0,8
		B <sub>1</sub>	73-83	1,3	5,3	57,4	1,6
		B <sub>2</sub>	90-100	0,8	6,1	54,8	3,0
		Ск	140-150	1,4	7,1	57,0	3,2
Ачинско-Боготольский	Чернозем выщелоченный, Боготольский район	Апах	0-20	9,8	6,0	50,7	0,8
		AB	35-45	3,7	4,9	70,1	0,8
		B <sub>1</sub>	70-80	1,3	5,5	69,1	0,7
		Bк	100-110	0,8	7,0	66,4	3,6
		Ск	130-140	0,6	7,1	71,0	5,3
Чулымский	Чернозем выщелоченный, Балахтинский район	Апах	0-20	10,5	6,0	45,8	1,0
		AB	30-40	9,8	5,6	47,4	1,0
		B <sub>1</sub>	50-60	1,4	5,1	59,1	0,8
		Bк	70-80	0,7	7,1	51,7	1,9
		Ск	100-110	0,6	7,4	53,0	4,3
	Чернозем выщелоченный, Назаровский район	Апах	0-20	9,8	6,0	50,7	0,8
		AB	35-45	3,7	4,9	70,1	0,8
		B <sub>1</sub>	70-80	1,3	5,5	69,1	0,7
		Bк	100-110	0,8	7,0	66,4	3,6
		Ск	130-140	0,6	7,1	71,0	5,3
	Чернозем выщелоченный, Назаровский район	Апах	0-20	10,9	6,0	56,6	0,7
		AB	28-38	7,9	5,6	57,9	0,8
		B <sub>1</sub>	40-50	8,4	5,7	56,4	1,1
		Bк	58-68	1,3	6,7	70,2	2,2
		Ск	100-110	1,1	6,9	67,1	4,9

На уровень накопления фтора в почвах значительное влияние оказывают гранулометрический состав, окислительно-восстановительные условия [Сараев, 1993] и положение территории. В незагрязненных почвах концентрация фтора в почвообразующих породах в несколько раз выше, чем в гумусовом горизонте. В загрязненных же почвах он в основном аккумуля-



руется в пахотном слое, где содержание его в десятки раз больше, чем в почвообразующих породах.

#### **5.4. Содержание водорастворимого фтора в снеге и водоисточниках Красноярского края**

Следует отметить, что фтор является единственным микроэлементом, основная часть которого поступает в живой организм с водой. В связи с этим при оценке концентрации следует учитывать его содержание не только в продуктах и кормах, но и в воде [Крайнов, Швец, 1987].

Для пресных питьевых вод характерен весьма малый диапазон концентрации фтора. Большинство гигиенистов полезным для человека считают содержание фтора от 0,7 до 1,2–1,5 мг/л. Там, где население пользуется питьевой водой с таким содержанием, значительно снижается заболеваемость кариесом [Янин, 1996]. Концентрация фтора меньше 0,7 мг/л считается низкой, при этом поражаемость зубов кариесом повышается в 2 раза, к тому же недостаток его вызывает хронические инфекционные заболевания сердца и суставов.

Избыточное содержание фтора в питьевой воде (больше 1,5 мг/л) вызывает другие заболевания, а именно нарушение обменных процессов в костной ткани, сужение костномозговых каналов – флюороз [Труфанов, 1997].

В связи с этим для животных фтор является незаменимым микроэлементом. Его избыток, как и недостаток, является очень опасным. В настоящее время считается общеизвестным, что фтор стимулирует многие физиологические процессы в организме животных. Он принимает участие в обмене фосфора, необходимого не только для нормального роста и развития костей, но для процессов кровообращения.

В Красноярском крае сельскохозяйственное водоснабжение главным образом базируется на подземных водах. Хотя химический состав этих вод в целом не препятствует их широкому хозяйственному использованию, следует учитывать определенные особенности их химического состава, а именно концентрацию фтора в некоторых подземных водах. Наличие его выше допустимых концентраций или недостаток в определенных местах может создавать дополнительные проблемы в водоснабжении.

Проведенные агрохимическими службами (ФГУ ГЦАС «Красноярский», ФГУ ГСАС «Солянская», ФГУ ГСАС «Минусинская») обследования водоисточников Красноярского края показали, что в этом вопросе есть определенные проблемы (табл. 24).

Таблица 24

**Среднее содержание фтора в пробах воды  
в водных источниках Красноярского края**

Содержание фтора, мг/л						
0,18- 0,20	0,21- 0,40	0,41- 0,60	0,61- 1,50	1,50- 3,00	3,10- 4,00	>4,00
Количество проб						
353	315	60	43	6	1	4
450	257	36	49	11	1	0
58	25	19	8	1	0	0
861	597	115	100	18	2	4
50,7	35,2	6,8	5,9	1,1	0,1	0,2

Специалистами агрохимических служб были проверены скважины, колодцы, колонки в населенных пунктах в 25 сельскохозяйственных районах, при этом было отобрано 1697 проб, из которых 861 проба характеризуется содержанием фтора от 0,18 до 0,20 мг/л, 597 проб – содержанием фтора от 0,21 до 0,40 мг/л. Таким образом, абсолютное большинство проб обладают малым содержанием фтора (табл. 24). Из 1697 проб с оптимальной концентрацией можно считать только 100.

Несмотря на низкое содержание фтора в водоисточниках <0,7 мг/л, в отдельных пробах обнаруживается фтор выше оптимального уровня (>1,5 мг/л). Так, например, в Ирбейском районе в двух водосборных скважинах содержание фтора колеблется от 9,0 до 15 мг/л; превышение составляет 13–14 раз по сравнению с оптимальным содержанием. В Балахтинском районе одна водосборная скважина содержит фтора 14 мг/л при ПДК 1,5, а две соответственно от 6 до 10 мг/л.

Общеизвестно, что поверхностные воды характеризуются более низким содержанием фтора (до 0,5 мг/л) за счет меньшего контакта с породами. Что касается подземных вод, то они

больше обогащены фтором. Главной причиной является щелочная, гидрокарбонатная среда, которая способствует миграции его из водовмещающих пород. По данным гидрогеологов, здесь воды характеризуются щелочной средой и высоким содержанием натрия, низким – кальция; в таких водах содержание фтора увеличивается с ростом их минерализации. Согласно литературным данным [Гидрологические особенности..., 2000], причиной накопления фтора в подземных водах является наличие натриевого состава, обладающего высокой растворимостью NaF, достигая до 45 г/л, что касается CaF<sub>2</sub>, то он трудно растворим, поэтому подземные воды с высокими концентрациями кальция содержат фтор в гораздо меньших количествах.

По имеющимся данным, содержание фтора в породах Балахтинского района (в зоне расположения водосборной скважины) превышает кларковое (0,0027%) в 2–5 раза. На расстоянии 15 км восточнее наблюдается выход пород (флюоритов) на дневную поверхность, где фиксируется флюоритовая минерализация [Гидрологические особенности..., 2000]. Проходя через толщу пород, воды, обогащенные фторсодержащими минералами, накапливают ион OH<sup>-</sup>, что приводит к повышению pH. Вследствие чего разрушаются фторкомплексные соединения и высвобождается ион фтора.

Следует отметить, что до начала активной эксплуатации водоисточников (скважин) качество воды соответствовало ГОСТ 2874-82 по всем требованиям. Однако спустя пять лет после эксплуатации качество подземных вод ухудшилось, так как произошло подтягивание фтора в зону водозабора. Интересно отметить и то, что в этой водосборной скважине поселка Балахта наблюдалась сезонная изменчивость элемента. Например, с октября по март средние концентрации его низкие за счет усиленного инфильтрационного питания, вызванного снеготаянием. С июня по август наблюдается рост средних концентраций. В период осенних дождей наблюдается снижение содержания фтора. Следовательно, для контроля за химическим составом подземных вод необходимо периодически проводить контрольные отборы проб. При этом следует учитывать сезонную динамику фтора в течение года.

В соответствии с Государственной программой мониторинга земель Российской Федерации и согласно уставной деятельности агрохимической службы состояние плодородия почв изучалось нами путем проведения сплошного мониторинга почв. С 1996 года одновременно проводился и локальный мониторинг. В целях исследований было определено более 70 реперных участков (РУ), которые размещались во всех сельскохозяйственных регионах и охватывали различные природно-климатические зоны Красноярского края, в том числе восточные и южные районы.

Вокруг Красноярского алюминиевого завода было заложено 9 реперных участков, точки которых подбирались на основе картограммы загрязнения территории водорастворимым фтором, составленной ГЦАС «Красноярский», где одновременно были отражены разные уровни загрязнения фтором. Размещение таких точек позволило охватить все разнообразие уровней загрязнений, от фонового менее 2,5 мг/кг почвы до 7,0 ПДК. Расстояние намеченных точек составляло от 2 до 30 км (табл. 25). Каждый участок представлял ровную площадку с минимальной выраженностью микрорельефа размером до 4,0 га. Все участки были жестко «привязаны» к местным предметам с определением их координат. На преобладающем виде почв каждого РУ на карте были отмечены по три контрольной площадки (КП) размером 0,24 га, которые являлись основой для периодического многолетнего мониторинга загрязненных почв фтором. Методика отбора образцов снега и почв была единой как для определения исходного количества фтора, так и последующего его изменения в течение всех лет исследований. Отбор смешанных образцов снега проводился в середине марта из 5–10 точек, размещенных на всей территории реперных участков.

Периодический локальный мониторинг ежегодно, начиная с 1996 по 2011 г., проводился сотрудниками ГЦАС «Красноярский» под руководством и непосредственном участии автора.

Результаты исследований локального мониторинга показали, что уровень загрязнения почв и снеговой воды фтором в основном связан с расстоянием от источника загрязнения (табл. 25–26). На участках, расположенных в непосредственной близости от источника, содержание фтора достигает чрезвы-

чайно опасной концентрации (от 2,5 до 8,0 ПДК), по мере удаления от источника оно снижается до менее 1 ПДК.

Таблица 25

**Содержание фтора в почве в зависимости  
от источника загрязнения, мг/л**

Номер реперного участка	Расстояние от источника загрязнения, км	Содержание фтора по годам				
		2006	2007	2008	2009	2010
13	1,5	58,1	63,8	64,4	60,0	62,2
20	1,5	67,0	73,5	72,5	73,8	81,9
24	2	42,3	47,5	49,3	49,9	50,0
22	3	23,5	21,2	28,2	23,0	24,0
2	4	22,8	32,5	32,0	30,1	31,8
18	6	12,1	16,4	12,1	12,8	15,0
19	8	15,2	17,7	20,4	17,9	17,5
1	10	4,9	6,9	6,0	5,4	6,0

Таблица 26

**Содержание фтора в снеговой воде в зависимости  
от источника загрязнения, мг/кг**

Номер реперного участка	Расстояние от источника загрязнения, км	Содержание фтора по годам				
		2006	2007	2008	2009	2010
1	10,5	2,0	2,1	1,5	1,8	1,2
2	4,0	5,7	4,4	4,0	3,3	4,2
13	1,5	10,3	16,6	18,5	14,4	15,8
18	6,0	2,9	5,7	2,9	2,9	2,3
19	10,0	4,0	8,3	6,3	4,6	3,2
20	1,5	13,8	15,1	7,9	8,7	8,7
22	3,0	7,2	10,2	6,9	6,6	4,0
2	2,0	15,8	21,9	10,9	12,6	10,0
15	30	1,6	0,6	0,8	0,7	0,8

*Примечание. В районах, удаленных от промышленных предприятий, содержание фтора в снеговой воде менее 0,19 мг/л.*

Полученные данные убедительно доказывают, что техногенная нагрузка от выбросов Красноярского алюминиевого завода на земли сельскохозяйственного назначения пригородной

зоны возрастает. Такая же закономерность наблюдается на землях вокруг Саянского алюминиевого завода. Так, по данным Минусинской ГСАС, концентрация фтора в почвах стационарных участков (РУ) Шушенского района выше фонового значения (фон не более 2,0 мг/кг) (табл. 27). В последние годы на отдельных участках наметилась тенденция повышения концентрации фтора более 0,5 ПДК, что также подтверждается результатами анализа снеговой воды.

Однако следует отметить, что исследования проводились на разных расстояниях от источника. Представленные данные по выбросам Красноярского алюминиевого завода получены на стационарных участках на расстоянии 10 км от источника, а Саянского алюминиевого завода – на участках с расстоянием от 10 до 35 и 43–52 км (табл. 27).

Таблица 27

**Содержание фтора в почве и снеговой воде  
в зависимости от источника загрязнения  
(Саянский алюминиевый завод)**

Кол-во участков	Расстояние от источника загрязнения, км	Содержание водорастворимого фтора в почве по годам, мг/кг								
		2000–2003			2004–2006			2007–2009		
		Min	Max	Сред.	Min	Max	Сред.	Min	Max	Сред.
3	11-35	0,60	2,50	1,55	0,36	3,78	2,07	1,34	5,34	3,34
2	43-52	0,59	1,90	1,24	0,34	3,29	1,82	1,28	3,45	2,36
Содержание фтора в снеговой воде, мг/л										
3	11-35	0,31	0,98	0,64	0,54	1,25	0,90	0,54	1,43	0,98
2	43–52	-	0,40	0,2	-	0,53	0,26	-	0,78	0,39

В целом изучение локального мониторинга на стационарных участках (РУ) подтверждает результаты сплошного мониторинга и не показывает резких негативных изменений, кроме как на участках, которые расположены в зоне влияния загрязнителей. Исследования показали, что во времени и простран-

стве техногенная нагрузка от выбросов Красноярского и Саянского алюминиевых заводов на земли сельскохозяйственного назначения возрастает, однако этот процесс на территории КрАЗа намного выше. Уровень загрязнения снеговой воды и почв зависит от расположения участков относительно источника загрязнения и направления господствующих ветров. На участках, расположенных в непосредственной близости от источника загрязнения, содержание фтора в снеговой воде достигает чрезвычайно опасной концентрации (от 2,5 до 8,0 ПДК), по мере удаления от источника она достигает оптимального уровня.

Таблица 28

**Динамика количества фтора, выбрасываемого  
в атмосферу в результате производственной  
деятельности ЗАО «КрАЗ»**

Год	Фториды, т/год		
	Газообразные	Твердые	Всего
1997	-	-	1638
1998	-	-	1700
1999	653	1114	1767
2000	637	1046	1683
2001	643	1014	1657
2002	661	974	1635
2003	666	1084	1750
2004	1023	1860	2883
2005	1038	1571	2609
2006	936	1445	2381
2007	882	1326	2208
2008	778	1286	2064

Следует отметить, что Красноярский алюминиевый завод работает круглый год и соответственно все это время выбрасывает в атмосферу различные загрязняющие вещества, в том числе фториды натрия. В зимнее время накопление фторидов натрия идет непосредственно в снеговом покрове. При таянии снега эти отходы с талыми водами попадают в почву и могут оказывать определенные пагубные воздействия на свойства почвы. Уровень загрязнения снегового покрова фтором связан

не только с расстоянием от КрАЗа, но и с количеством выбрасываемых заводом отходов в разные годы. Об этом убедительно говорят данные таблицы 28.

Количество выбросов Красноярского алюминиевого завода, по данным Енисейского межрегионального территориального управления технологического и экологического надзора, в разные годы разное. С 1997 по 2003 г. оно составляло от 1635 до 1767 т в год. В 2004 г. суммарные выбросы увеличились в 1,63–1,76 раза и соответственно увеличилось содержание фтора как в снеговой воде, так и в почве. Так, например, начиная с 1998 по 2002 г., содержание фтора в снеговой воде составляло от 0,2 до 0,3 мг/л, а с 2003 г. по 2012 г. на расстоянии 10 км от источника загрязнения оно колеблется от 0,6 до 1,6 мг/л (ПУ 1). На расстоянии 4 км от КрАЗа (северо-восток) с 1998 по 2002 г. содержание фтора в снеговой воде составляло от 8,1 до 9,8 г/л, с 2005 по 2012 г. – от 10,5 до 21,1 г/л. Обобщение этих данных подтверждает явное увеличение загрязнения окружающей среды.

Согласно данным ГЦАС «Красноярский», агрохимическое обследование совхоза «Солонцы», находящегося на небольшом расстоянии от завода, показало, что, начиная с 1995 по 2008 г., то есть за 13-летний срок, техногенная нагрузка на земли сельскохозяйственного назначения возросла в разы. Так, в 1995 г. средневзвешанное содержание водорастворимого фтора в почвах Центрального отделения было 19 мг/кг, в 2008 г. – 33 мг/кг. В отделении Песчанка в 1995 г. содержание фтора составляло 21 мг/кг, а в 2008 г. выросло до 39 мг/кг. Очевидно, что такое резкое увеличение загрязнения окружающей среды связано с явным увеличением производства алюминия на КрАЗе. В мировой практике, например, запрещено строительство алюминиевых заводов производительностью более 200 тыс. т продукции в год. Красноярский же алюминиевый завод в 2004 г. увеличил свою производительность до 1 млн. т продукции. Заметим, что в экономически развитых странах, например, в КНР, в последние годы проектные институты работают над перестройкой своих промышленных предприятий, производительность которых не должна превышать годовой выпуск продукции свыше 200 тыс. т.



## ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ УРОВНЕЙ ФТОРА В ПОЧВЕ НА НАКОПЛЕНИЕ ЕГО В РАСТЕНИЯХ

### 6.1. Результаты вегетационных опытов с пшеницей в зависимости от степени загрязнения почв

Загрязненные фтором почвы являются основным земельным фондом города Красноярска и его пригородной зоны. В пахотном слое этих почв содержание водорастворимого фтора местами достигает до 9 ПДК и более. В то же время здесь выращивается значительная доля сельскохозяйственной продукции для населения и кормов для животноводства. В связи с этим важна оценка для использования в сельском хозяйстве земель, имеющих разную степень загрязнения фтором, а также определение уровней накопления данного элемента в сельскохозяйственных культурах при различном содержании водорастворимого фтора в почве.

Таблица 29

#### Агрохимическая характеристика почв

Показатель	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
	Темноцветная пойменная тяжелосуглинистая	Темно-бурая пойменная легкосуглинистая	Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый
рН	6,8	5,0	5,6
Гумус, %	8,4	5,0	6,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (по Чирикову, мг/100 г почвы)	62,0	35,0	16,5
K <sub>2</sub> O (по Чирикову, мг/100 г почвы)	45,5	22,5	10,5
N-NO <sub>3</sub>	68,0	45,0	16,5
Содержание водорастворимого фтора, мг/кг	60,1	17,6	1,8

В связи с этим нами изучалось в вегетационных опытах влияние водорастворимого фтора на продуктивность и загряз-

нение зерна пшеницы, ячменя, овса. Для вегетационного опыта на черноземах и пойменных почвах отбирались навески почв с разным гранулометрическим составом и гумусом (табл. 29). В таблице 29 и на рисунках 9–12 приведены средние результаты 3-летних опытов, в которых высевались пшеница сорта «Скала», ячмень сорта «Соболек», овес сорта «Таежный», из многолетних трав – кострец безостый. Уборку зерновых проводили в период полной спелости путем срезания растений, обмолачивания снопов, отдельного учета массы зерна и соломы. Уборку костреца безостого проводили в два приема: 1-й – в фазу цветения, 2-й – во время отрастания отавы. Содержание элемента в травах рассчитывали с учетом как естественной, так и стандартной влажности сена.

В почвенных образцах водорастворимый фтор определяли ионометрическим методом с фторидным электродом F-01 согласно СанПиН № 42-128-44-87. В растительных пробах фтор определен по методике ЦИНАО [Санитарные нормы..., 1988; Методические указания..., 1995].

Уровень загрязнения растений фтором оценивался согласно существующим предельно допустимым концентрациям. Постановлением № 2450 ГСЭН РФ от 1981 года утверждены ПДК для зерна и овощей, равные 2,5 мг/кг на натуральную влажность. По данным Министерства сельского хозяйства Российской Федерации, с 1993 г. рекомендованы допустимые уровни загрязнения фтором для зеленой травы – 1,5 мг/кг, для сена – 30, соломы – 15 мг/кг на натуральную влажность (Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. М., 1990; Методические указания по оценке качества и питательности кормов. М., 1993).

Приведенные предельно допустимые концентрации (ПДК) фтора использованы в качестве критериев при анализе полученных материалов. Почвы опытов 1 и 3 среднегумусированные тяжелосуглинистые с содержанием фракции <0,01 мм в среднем 46%. Почва опыта 2 менее гумусирована, легкосуглинистая с содержанием фракции <0,01 мм 22%. Для первых двух опытов использовали почву с орошаемых участков, на которых длительное время применялись органические и минеральные удобрения. Этим объясняется высокое содержание питатель-

ных веществ в данных почвах и нейтральная реакция среды. Опыты проводились в сосудах объемом 5 кг в 4-кратной повторности. Минеральные удобрения (аммиачная селитра, двойной гранулированный суперфосфат, калий хлористый) вносились по одному грамму действующего вещества на сосуд. Фтор вносили в виде соли NaF в дозе 3, 5, 10 г/сосуд по схеме:

Фон – NPK            NPK + 5F;  
 NPK + 3F            NPK + 10F.

Результаты исследований показали, что вносимые в почву дозы фтора не повлияли на урожайность зерна пшеницы (табл. 30).

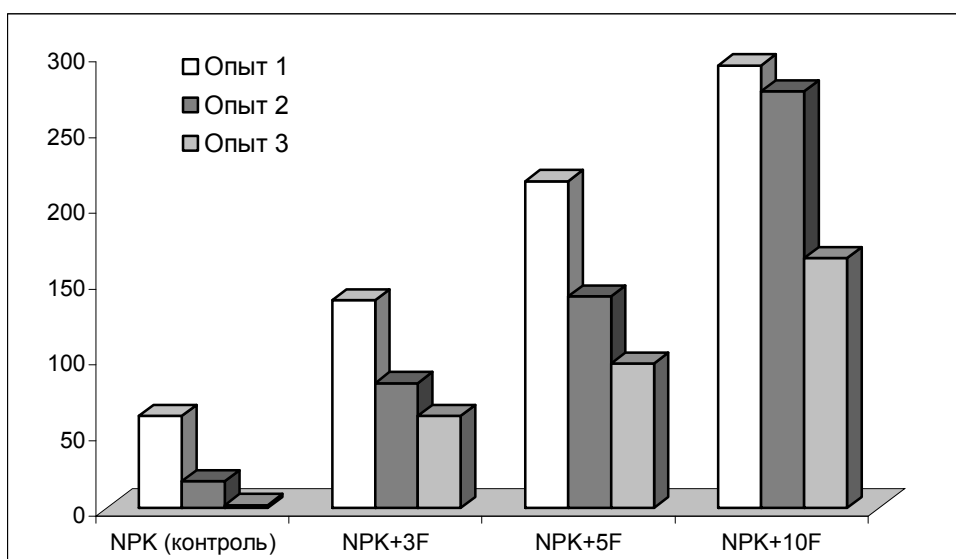


Рис. 9. Содержание водорастворимого фтора в почвах опытов, мг/кг

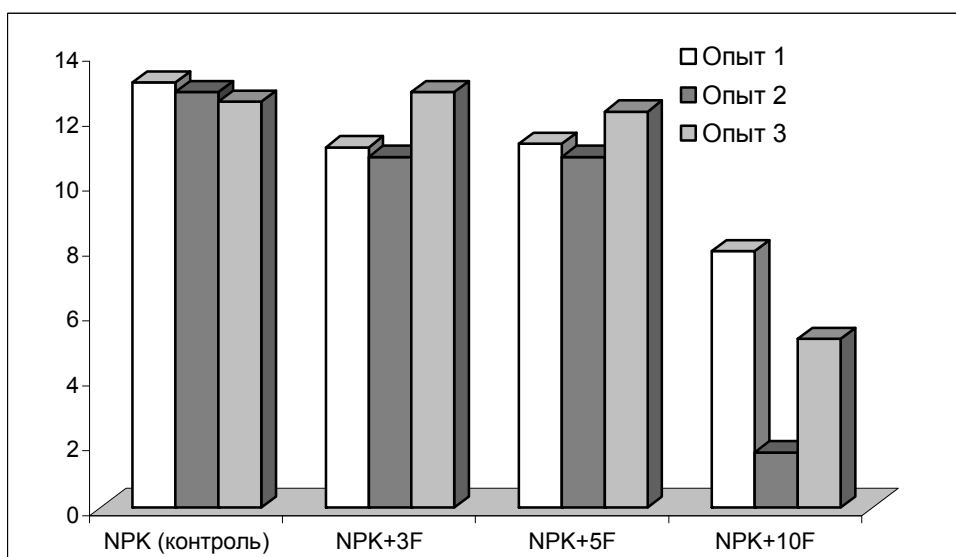


Рис. 10. Влияние фторидного загрязнения на урожай зерна пшеницы, г/сосуд

Дополнительное внесение фтора увеличивает его содержание водорастворимых форм в почве с разным исходным содержанием элемента, но не пропорционально дозам (рис. 9). На почвах с минимальным содержанием фтора (1,8 мг/кг, опыт №3) его накапливается от одних и тех же доз существенно меньше по сравнению с более загрязненными исходными почвами (опыты 1, 2), особенно при повышенных дозах.

Таблица 30

**Влияние разной степени загрязнения почв фтором на продуктивность пшеницы и накопление его в зерне**

Номер опыта	Содержание фтора в почве, мг/кг	Масса, г/сосуд		Содержание фтора, мг/кг	
		Зерно	Солома	в зерне	в соломе
1	60,6	13,1	16,7	2,4	43,7
2	17,6	12,8	15,2	2,4	35,8
3	1,8	12,5	15,2	2,1	28,6
НСР <sub>0,95</sub>		1,2-2,6	1,7-3,1	0,5-0,7	3,9-8,6

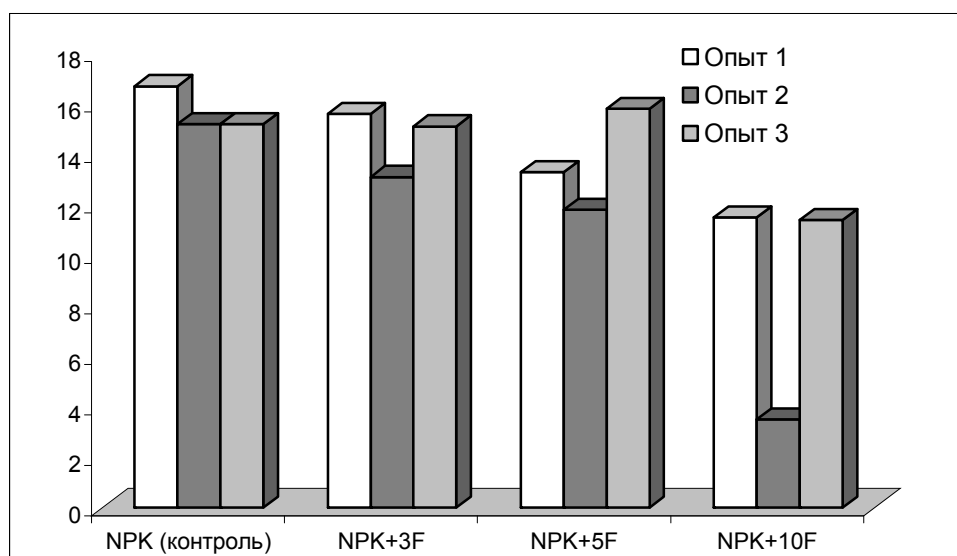


Рис. 11. Влияние фторидного загрязнения на урожай соломы, г/сосуд

Внесение сравнительно небольших доз данного элемента в почвы с разным содержанием водорастворимого фтора не оказывает заметного влияния на урожай пшеницы.

Снижение урожая происходит только в четвертом варианте, когда увеличение антропогенной нагрузки достигает 15 ПДК (рис. 10–11). При внесении 10 г фтора наиболее заметное сни-

жение урожая произошло во втором опыте, на темно-бурой пойменной легкосуглинистой почве. Такая же закономерность наблюдается и по урожаю соломы. По-видимому это связано с ее меньшей гумусированностью и более легким гранулометрическим составом.

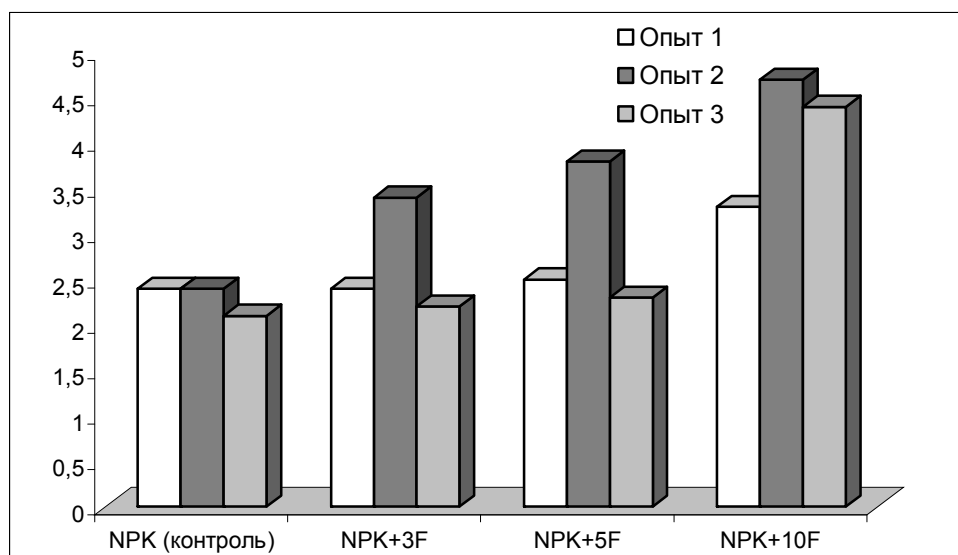


Рис. 12. Влияние фторидного загрязнения на накопление фтора в зерне пшеницы, мг/кг

Внесение фтора в почву в дозах 3,0 г/сосуд не выявило четкой закономерности накопления фтора в зерне. Только в варианте 4, где элемент был внесен в дозе 10 г/сосуд, во всех трех опытах получено достоверное увеличение содержания фтора, особенно во втором опыте (рис. 12).

Вышеприведенные факты дают основание утверждать, что пороговая концентрация фтора в некоторой степени зависит от гранулометрического состава и содержания гумуса в почве, что имеет определенное практическое значение.

Загрязнение почв фтором до 6 ПДК не оказало влияние на урожай основной и побочной продукции. Только увеличение техногенной нагрузки до 15 ПДК привело к устойчивой депрессии урожая на всех трех почвах. Влияние искусственного внесения фтора во многом зависит от физико-химических свойств почв. На легких малогумусированных почвах оно выражено сильнее, чем на почвах более гумусированных с тяжелым гранулометрическим составом.

Среди зерновых культур в характеризующей зоне основные площади заняты пшеницей, ячменем и овсом. При этом значительное их количество используется на подкормку, особенно овес.

Поэтому, учитывая важность этой проблемы, в последующие годы была проведена серия вегетационных опытов с названными культурами. При этом была использована одна и та же методика, что и в опытах с пшеницей.

Объектами исследований являлись обыкновенные выщелоченные черноземы и пойменные почвы с разной степенью загрязнения. Они более тридцати пяти лет подвергались загрязняющему воздействию аэротехногенных выбросов КрАЗа, преимущественно содержащих фториды натрия.

Для опытов из пахотных слоев почв, загрязненных разными уровнями водорастворимого фтора (от фонового содержания 2,0 мг/кг до очень высокого – 75 мг/кг), было взято необходимое количество почвы, как из зоны загрязнения, так и за её пределами. Опыты закладывались в вегетационном домике, в сосудах типа «Митчерлих» объемом 5 кг в 4-кратной повторности по общепринятой методике. Минеральные удобрения (аммиачная селитра, двойной гранулированный суперфосфат, калий хлористый) вносились по 0,5 г д.в. на сосуд. Кроме того, был введен вариант с искусственным загрязнением почвы фтористым натрием (3,0 г/сосуд).

Используемые для опытов черноземы и пойменные темноцветные почвы обладают благоприятными агрохимическими свойствами, имеют высокое естественное плодородие. Так, например, содержание гумуса в них колеблется от 4,4 до 6,7%. Исключение составляет темно-бурая пойменная почва, где гумуса содержится 4%. Она характеризуется относительно легким гранулометрическим составом, более низким содержанием суммы обменных оснований. Для сравнения результатов вегетационных опытов с полевыми условиями (влияние продолжающихся аэропромвыбросов) перед уборкой урожая на полях с разным содержанием водорастворимого фтора (с точек отбора почвы для вегетационных опытов) отбирались снопы пшеницы, ячменя и овса. Растительные образцы зерна и соломы анализировались отдельно.

Анализ результатов вегетационных опытов, проведенных с ячменем и овсом, показал, что содержание в почве разного исходного количества водорастворимого фтора не оказало заметного влияния на урожай зерна и соломы (табл. 31–32). Такая же закономерность выявлена и в других опытах (табл. 33–34). Полученные изменения продуктивности культур по вариантам статистически не достоверны и находятся в пределах наименьшей существенной разности ( $НСР_{0,95}$ ). Указанная закономерность четко прослеживается до уровня загрязнения, составляющего 6 ПДК.

Таблица 31

**Влияние содержания водорастворимого фтора в почвах на продуктивность зерновых культур, г/сосуд**

№ п/п	Содержание водорастворимого фтора, мг/кг	Ячмень, опыт 1		Овес, опыт 2	
		Зерно	Солома	Зерно	Солома
1	1,6-2,0	16,5	23,4	14,2	30,4
2	10-12	17,3	21,8	14,5	29,5
3	50	18,3	23,1	15,2	32,3
4	50 мг/кг+3,0 г NaF	17,4	21,8	13,4	28,5
НСР, $_{0,95}$ г/сосуд		1,8-2,5	1,8-4,3	1,8-3,9	1,6-12,5

При содержании водорастворимого фтора в почве в пределах 7,5 ПДК наблюдается явное снижение урожая как соломы, так и зерна ячменя. Продуктивность зерна и соломы овса при этом не изменилась (табл. 33–34). Изучение этого варианта необходимо продолжить.

Таблица 32

**Влияние содержания водорастворимого фтора в почвах на продуктивность зерновых культур, г/сосуд**

№ п/п	Содержание водорастворимого фтора, мг/кг	Ячмень, опыт 3		Овес, опыт 4	
		Зерно	Солома	Зерно	Солома
1	16	19,8	25,2	17,9	23,1
2	16 мг/кг+3,0 г NaF	20,2	27,2	17,5	22,6
3	60	17,3	24,6	17,4	21,7
4	60 мг/кг +3,0 г NaF	19,3	24,0	17,4	23,7
НСР, $_{0,95}$ г/сосуд		2,2-2,6	2,7-3,3	2,1-3,0	2,5-5,3

**Влияние содержания водорастворимого фтора в почвах  
на продуктивность зерновых культур, г/сосуд**

№ п/п	Содержание водорастворимого фтора	Ячмень, опыт 5		Овес, опыт 6	
		Зерно	Солома	Зерно	Солома
1	18	23,0	47,0	12,8	55,9
2	18 мг/кг+3,0 г NaF	23,0	49,3	13,1	54,1
3	75	15,9	37,5	14,0	54,7
4	75 мг/кг+3,0 г NaF	15,1	35,1	13,6	52,8
НСР <sub>0,95</sub> г/сосуд		2,7	2,7	2,0	5,5

Данные вегетационных опытов свидетельствуют о том, что накопление фтора в почве до определенного уровня не оказывает влияния на содержание фтора в зерне ячменя и овса. Из данных таблицы 31 видно, что при концентрации водорастворимого фтора 50 мг/кг с искусственным добавлением 3,0 г NaF содержание его в зерне ячменя и овса было несколько выше, чем в других вариантах, но ниже предельно допустимого уровня (ПДК 2,5 мг/кг).

Таблица 34

**Содержание фтора в растениях ячменя и овса  
в зависимости от степени загрязнения почв, мг/кг**

№ п/п	Содержание водорастворимого фтора	Ячмень, опыт 1		Овес, опыт 2	
		Зерно	Солома	Зерно	Солома
1	1,6-2	1,9	9,0	1,9	9,6
2	10-12	1,9	12,3	1,9	10,0
3	50	1,9	14,1	1,9	12,6
4	50 мг/кг+3,0 г NaF	2,3	16,3	2,2	13,5
НСР <sub>0,95</sub> г/сосуд		0,1-0,5	0,8-5,0	0,2-0,3	1,3-5,5
ПДК		2,5	15	2,5	15

В соломе ячменя и овса фтора накапливается значительно больше, чем в зерне, и его содержание колеблется от 9,0 до 16,3 (табл. 34). Наблюдается зависимость содержания фтора в соломе ячменя от уровня его в почве. В то же время по средним данным за три года концентрация его в побочной продукции не превышает предельно допустимых концентраций



(1ПДК=15 мг/кг). Такая же закономерность наблюдается по данным таблицы 35.

Таблица 35

**Содержание фтора в растениях ячменя и овса  
в зависимости от степени загрязнения почв, мг/кг**

№ п/п	Содержание водорастворимого фтора	Ячмень, опыт 3		Овес, опыт 4	
		Зерно	Солома	Зерно	Солома
1	16	1,9	9,9	1,9	10,8
2	16 мг/кг+3,0 г NaF	1,9	10,8	1,9	15,9
3	60 мг/кг	1,9	18,1	1,9	15,0
4	60 мг/кг +3,0 г NaF	2,1	18,3	2,7	16,5
	НСР <sub>0,95</sub> г/сосуд	0,3	2,4	0,8	2,5-5,3
	ПДК	2,5	15	2,5	15

Здесь накопление фтора в соломе в третьем и четвертом вариантах несколько выше ПДК, однако эта разница незначительная и очень близка к наименьшей существенной разности. Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что при содержании в почве водорастворимого фтора в пределах 6 ПДК не наблюдается накопление его в растительной продукции.

Общеизвестно, что использование соломы в животноводстве лимитируется содержанием фтора (не более 15 мг/кг). В то же время солома, выращенная на загрязненных фтором землях в пригороде г. Красноярска, скармливается животным. Поэтому изучение данного вопроса имеет как теоретическое, так и прикладное значение.

Следует отметить, что результаты всех проведенных 19 вегетационных опытов показывают, что накопление фтора в зерне и соломе слабо зависело от степени загрязнения почвы. Содержание фтора в растительных образцах ниже предельно допустимой концентрации (ПДК).

Данная закономерность четко проявляется до уровня водорастворимого фтора в почве, не превышающего 75 мг/кг (7,5 ПДК). При этом содержание его в зерне ячменя существенно выше и составляет 4,2 мг/кг, а в зерне овса загрязнение продукции начинается при содержании фтора 75 мг/кг в сочетании с искусственным загрязнением (4-й вариант) (табл. 36).

**Содержание фтора в растениях ячменя и овса  
в зависимости от степени загрязнения почв, мг/кг**

№ п/п	Содержание водорас- творимого фтора	Ячмень, опыт 5	Овес, опыт 6
		Зерно	Зерно
1	18	1,9	1,9
2	18 мг/кг+3,0 г NaF	1,9	1,9
3	75 мг/кг	4,2	2,3
4	75 мг/кг +3,0 г NaF	4,4	4,1
	НСР <sub>0,95</sub> г/сосуд	1,2	1,4
	ПДК	2,5	2,5

Таким образом, опираясь на результаты вегетационных опытов, можно утверждать, что на загрязненных фтором до 7,5 ПДК землях можно выращивать чистое зерно и солому. Однако в полевых условиях наблюдается иная закономерность. Здесь под влиянием продолжающихся аэропромвыбросов солома и зерно начинают загрязняться при содержании водорас-творимого фтора в почве при > 1ПДК (табл. 37).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что преимущественное загрязнение зерна и соломы происходит из атмосферы, что хорошо согласуется с литературными данными. Многие исследователи приходят к выводу, что содержание фтора в растениях не зависит от его содержания в почве. Известно, что он интенсивно поглощается листьями из атмосферы, особенно вблизи крупных промышленных центров, а также заводов по производству алюминия [Габович, 1957]. В результате этого его наличие в растениях может возрастать в 10–100 раз.

Таблица 37

## Содержание фтора в растениях в зоне техногенного загрязнения почв КрАЗом, мг/кг

Культура	Продукция	Уровень содержания фтора в почвах														
		до 1 ПДК			1–3 ПДК			3–5 ПДК			5–8 ПДК			более 8 ПДК		
		n	$\bar{X}$	Диапазон	n	$\bar{X}$	Диапазон	n	$\bar{X}$	Диапазон	n	$\bar{X}$	Диапазон	n	$\bar{X}$	Диапазон
Пшеница	Зерно	19	1,94	<1,90-2,39	18	2,29	<1,90-3,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Солома	19	7,00	4,77-14,40	18	10,89	4,88-12,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Овес	Зерно	8	2,53	<1,90-4,35	14	3,82	2,04-8,70	3	7,12	2,18-14,40	2	11,25	7,40-15,10	3	21,67	20,40-22,80
	Солома	8	6,85	1,90-14,40	14	9,56	4,35-27,50	3	29,10	5,90-54,00	2	41,50	33,00-50,00	3	70,6	67,00-74,00
Ячмень	Зерно	4	2,00	<1,90-2,28	15	3,64	1,90-6,30	12	5,51	3,79-9,60	1	6,90	-	-	-	-
	Солома	4	10,00	5,60-13,50	15	14,70	4,90-28,10	12	18,05	1,40-28,40	1	26,20	-	-	-	-

Известно также, что концентрация фтора в томатах и фасоли, выращенных вблизи алюминиевого завода, увеличивалась пропорционально её концентрации в атмосфере [Потатуева, Капаева, 1978]. При этом наблюдалось неравномерное распределение фтора по органам растений. Большая часть его накапливалась в корнях, особенно в вегетативной массе (соломе, листьях, стеблях), чего не установлено для зерна.

Из приведенных данных видно, что зерно и солома овса и ячменя в полевых условиях загрязняются сильнее по сравнению с пшеницей. Так, например, при содержании фтора в почве 1–3 ПДК концентрация элемента в зерне пшеницы составила 1,9–3,6 мг/кг, овса – 2,0–8,7, соломы – 4,4–27,5 мг/кг; в зерне ячменя соответственно 1,9–6,3, в соломе – 4,9–28,1 мг/кг. Это свидетельствует о более сильной восприимчивости овса и ячменя к аккумуляции фтора по сравнению с пшеницей, что связано, по-видимому, с физиологическими особенностями этих культур.

Учитывая то, что главным источником поступления фтора в растения являются продолжающиеся аэропромвыбросы, реально решить данную проблему можно только путем внедрения новых технологий, которые способны резко снизить эти выбросы, тем самым обеспечить получение экологически чистой продукции, или же привести производственную мощность КрАЗа к мировым стандартам, сократив выпуск продукции до 200 тыс. т в год.

## **6.2. Результаты вегетационных опытов с костром безостым в зависимости от степени загрязнения почв**

В ранее проведенных ГЦАС «Красноярский» исследованиях была установлена различная устойчивость к фтору биомассы разных групп растений [Танделов, 1997]. В овощах и клубнях картофеля содержание его всегда ниже ПДК, даже при самом высоком его уровне в почве. Для ботвы картофеля и листьев моркови характерны другие закономерности. Фтор как биологически активный элемент в значительных количествах накапливается в листьях и стеблях, меньше в плодах [Белякова, 1977]. Особый практический интерес представляет определение фтора в почвах и растениях сенокосов и пастбищ пригородной зоны г. Красноярска. Здесь агроэкологическое картирование почв показало, что водорастворимого фтора на сенокос-

сах и пастбищах накапливается значительно больше, чем на пашне [Танделов, 1996]. Все проведенные исследования показали, что в отличие от зерновых культур загрязнение многолетних трав начинается при более низком уровне загрязнения почв. Значительное увеличение содержания водорастворимого фтора в почвах резко повышает содержание его в растениях. Это подтверждается результатами вегетационных опытов с коострецом безостым. Увеличение фтора в почве приводит к накоплению его в воздушно-сухой массе злака.

Так, например, при содержании водорастворимого фтора в почве, составляющего 18 мг/кг, в сене злака его накапливается 12,0–13,0 мг/кг. При высоком содержании водорастворимого фтора в почве (56 мг/кг +2,2 г NaF) происходит статистически достоверное увеличение фтора в сене первого укоса до 16,8 мг/кг, второго укоса – до 21,1 (табл. 38). Следует отметить, что возможность получения экологически чистой продукции многолетних трав в очень сильной степени зависит от их использования.

*Таблица 38*

**Содержание фтора в растениях коостреца безостого в зависимости от степени загрязнения почв, мг/кг**

Вариант	1-й укос		2-й укос	
	Зеленая масса	Сено	Зеленая масса	Сено
Содержание водорастворимого фтора в почве 18 мг/кг (Песчанка)	2,8	11,4	3,5	13,2
Содержание водорастворимого фтора в почве 56 мг/кг (Коркино)	3,5	15,3	4,2	16,1
Содержание водорастворимого фтора в почве 56 мг/кг+2,2г NaF	4,5	16,8	5,7	21,1
НСР <sub>0,95</sub> мг/кг	1,4	2,0	1,3	5,9
ПДК, мг/кг	1,5	30	-	-

Так, согласно Методическим рекомендациям по оценке качества и питательности кормов, предельно допустимая концентрация (ПДК) в кормовых культурах составляет в зеленой мас-

се 1,5 мг/кг, в сене – 30 [Санитарные нормы... 1988]. При оценке результатов вегетационного опыта (табл. 38) за основу было принято ПДК для сена (30 мг/кг).

Установлено, что содержание фтора в сене изученного злака всегда ниже предельно допустимой концентрации, несмотря на увеличение его при повышении загрязнения почв водорастворимым фтором. В связи с этим использовать такое сено вполне возможно. В зеленой массе, напротив, уровень фтора значительно превышает санитарные нормы (1,5 мг/кг). В отличие от зерновых культур загрязнение трав в полевых условиях начинается уже при содержании фтора в почве <7–8 мг/кг, что считается ниже ПДК. Поэтому скармливать многолетние травы в свежем виде (выпас) либо использовать их в зеленом конвейере можно только на почвах с содержанием водорастворимого фтора <8 мг/кг. При концентрациях фтора в почвах выше этого количества поступление его в зеленую массу многолетних трав резко возрастает. Таким образом, в зеленой массе в отличие от сена содержание фтора значительно превышает санитарные нормы. Все это позволяет предполагать, что оценка загрязнения зеленой массы многолетних трав по критериям ПДК=1,5 мг/кг не отвечает экологическому нормативу.

Проведенные вегетационные опыты свидетельствуют о разном уровне устойчивости различных групп растений. Из зерновых в наименьшей степени накапливает фтор зерно пшеницы. Овес и ячмень более восприимчивы к загрязнению этим элементом. Не выявлено негативного влияния уровней загрязнения водорастворимым фтором в исследуемых почвах до 7,5 ПДК на биомассу овса и ячменя, а также на накопление его в зерне этих культур. Однако при насыщении почв фтором в пределах 75 мг/кг и искусственном внесении 3,0 г NaF отмечается увеличение его в зерне овса и ячменя. Под влиянием продолжающихся аэропромвыбросов в полевых условиях солома и зерно начинают загрязняться уже при > 1 ПДК водорастворимого фтора в почве. Следовательно, преимущественное поступление его в растения происходит из атмосферы продолжающимися аэропромвыбросами. Загрязнение зеленой массы многолетних трав проявляется сильнее по сравнению с зерновыми культурами. При более высоком уровне водорастворимого фтора в почве содержание его в зеленой массе резко повышается.

## **ГЛАВА 7. ОБ ОЦЕНКЕ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУРАХ ПО ДАННЫМ ПОЛЕВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

### **7.1. Влияние разных уровней водорастворимого фтора в почве на накопление его в растениях**

Следует отметить, что от загрязнителей фтор поступает, прежде всего, в атмосферу, и, естественно, чем ближе к источнику загрязнения, тем выше его концентрация в воздухе. Часть элемента под влиянием различных сил поступает в почвы, на растения, в водные источники вблизи заводов-загрязнителей, другая под влиянием воздушных потоков переносится на значительные расстояния и там, в меньшей степени происходит загрязнение почв, водоисточников и растений, чем располагающихся непосредственно под факелом выбросов. Это общая закономерность. Однако концентрация фтора в воздушном бассейне очень динамична не только в пространстве, но и во времени (на одном и том же участке). Вот почему загрязнение атмосферы в тот или иной срок не может служить показателем степени загрязнения экосистемы конкретного участка – поля, массива леса, дачи. Поэтому при поисках путей получения экологически чистой продукции на загрязненных фтором землях большое внимание было уделено сопряженному определению его количества в почвах и растениях.

Результаты массового определения степени загрязнения растений в полевых условиях существенно отличаются от результатов вегетационных опытов. Для определения мест отбора использовались крупномасштабные картограммы (1:10000, 1:25000) степени загрязнения почв фтором, по которым намечались точки с содержанием элемента от фонового до максимального. В 1994 году была поставлена задача отобрать максимально возможное разнообразие видов растений на почвах с минимальным, средним, повышенным и максимальным количеством водорастворимого фтора в почве.

Отбор проб проводился в соответствии общероссийскими методическими указаниями. На выбранном по картограмме массиве намечались площадки размером 0,1–0,3 га, на которых по диагонали отбирались смешанные образцы пахотного (на

целине 0–15 – 0–20 см) слоя почв из 10–20 точек. Здесь же сопряженно отбирались смешанные образцы растений путем срезания зерновых и трав. Подготовка почвенных образцов и их анализ проводились в соответствии с СанПиНом 42-128-4433-87 [Санитарные нормы..., 1988].

Исследования проводились в два этапа. В первом этапе оценивали содержание фтора в сельскохозяйственной продукции, для чего были отобраны растительные образцы (600 штук) в пригородных зонах городов Красноярска, Назарово, Ачинска. В образцах концентрация фтора устанавливалась двумя методами: сплавлением согласно Методическим указаниям по контролю загрязнения почв и экспресс-методом с использованием фторидного электрода F-01.

Полученные данные показывают, что содержание фтора в огурцах, моркови и капусте находится в пределах допустимых концентраций. В столовой свекле получены более завышенные концентрации.

Прослеживалась определенная закономерность в накоплении фтора в кормах пригородных зон, где содержание его значительно выше, чем в других районах [Загрязнение почв..., 1991]. На втором этапе определение фтора в растительных культурах проводили методом ЦИНАО, сухим озолением согласно Методическим указаниям по ионометрическому определению фтора в растительной продукции, комбикормах [Методические указания..., 1995]. Всего было отобрано более 700 образцов.

В зоне техногенного загрязнения произрастают разные виды травянистой растительности, а набор возделываемых сельскохозяйственных культур ограничен. Здесь незначительные площади (1–2 локальных массива) занимают кукуруза, подсолнечник, просо, гречиха, горох, суданская трава и другие. Среди овощей возделывается морковь, капуста, огурцы, свекла, а также картофель. Но они приурочены в основном к массивам со средним и низким уровнями загрязнения почв фтором. Образцы овощей и картофеля, посаженные на почвах с высоким уровнем содержания водорастворимого фтора, встречаются в основном на огородах и садовых и участках вблизи источника загрязнения.



Таблица 39

**Пределы содержания количества фтора в малых выборках растений с разным его содержанием (ПДК почв 10 мг/кг)**

Растение	Продукция	n	Фтор, мг/кг		ПДК в растениях
			в почве	в растениях	
1	2	3	4	5	6
Пшеница	Зеленая масса	2	8,8-11,8	0,7-1,5	1,5
Ячмень	Зеленая масса	6	7,8-112,5	0,5-7,4	1,5
Овес	Зеленая масса	4	8,8-27,5	0,6-8,0	1,5
Картофель	Зеленая масса	9	1,5-26,5	0,2-1,5	-
Морковь	Зеленая масса	3	2,4-17,0	0,3-0,9	-
Свекла	Зеленая масса	4	2,4-17,0	0,1-0,2	-
Турнепс	Зеленая масса	4	8,6-21,3	0,2	2,5
Горох	Зеленая масса	1	9,2	1,5	-
Чеснок	Зеленая масса	1	2,4	0,4	-
Кабачки	Зеленая масса	1	2,4	0,4	-
Клевер	Зеленая масса	6	0,8-75,0	0,8-16,8	1,5
	Сено	6	0,8-75,0	3,1-84,0	30,0
Донник	Зеленая масса	-	8,8-12,8	4,1-4,3	1,5
	Сено	2	8,8-12,8	12,7-14,2	30,0
Тимофеевка	Зеленая масса	2	6,5-11,3	1,1-2,9	1,5
	Сено	2	6,5-11,3	2,9-3,0	30,0
Суданская трава	Зеленая масса	2	13,1-16,8	1,2-2,1	1,5
Подсолнечник	Зеленая масса	2	0,5-0,7	0,3-0,4	-
Рапс	Зеленая масса	4	1,2-31,5	0,3-2,0	-

Окончание табл. 39

1	2	3	4	5	6
Сурепка	Зеленая масса	1	50,0	11,7	-
Полынь	Зеленая масса	5	42,0-115,0	4,4-23,7	-
Чина луговая	Зеленая масса	1	50,0	2,0	-
Вика	Зеленая масса	1	42,0	4,8	-
Осочка	Зеленая масса	1	42,0	2,9	-
Марь белая	Зеленая масса	1	18,5	0,9	-

Однако малые выборки по содержанию фтора в разных видах растений (табл. 39) представляют определенный интерес. Так как на почвах со средним уровнем загрязнения фтором в побочной продукции овощей и картофеля (ботва) содержание фтора низкое и не превышает 15 мг/кг, то есть 1 ПДК, если приравнять их к величине ПДК к травам.

Иное положение с зеленой массой зерновых: в ячмене количество данного элемента достигает до 7,4 мг/кг при очень высоком содержании его в почве (до 112 мг/кг), а у овса – 8 мг/кг при количестве фтора в почвах до 27,5 мг/кг, то есть на границе средний – высокий уровень загрязнения. Эти данные позволяют предположить, что зерновые в зеленой массе накапливают фтора больше, чем овощи.

Определение фтора в малораспространенных видах многолетних трав (порой небольшие участки в посевах других видах трав) свидетельствует о возможности их сильного загрязнения. Даже при низком содержании фтора в почве в зеленой массе клевера, донника, тимофеевки и суданской травы наблюдается превышение 1 ПДК, которое составляет 1,5 мг/кг.

Среди естественных трав, судя по единичным наблюдениям, при равном загрязнении почв сильнее предрасположены к накоплению данного элемента суданка, вика, полынь, осочка, чина луговая.

Таким образом, малочисленные выборки свидетельствуют о разной степени загрязнения фтором растений при равном содержании водорастворимого фтора в почве. Для решения по-

ставленной задачи рационального использования земель земельного фонда необходимо было определить уровни загрязнения этим элементом, хотя бы основных сельскохозяйственных культур, при разном уровне загрязнения на основе достаточно представленных сопряженных выборок.

Изучения проводились на массивах с основными видами зерновых, овощных и кормовых культур, возделываемых в зоне Красноярского алюминиевого завода.

Среди зерновых культур в характеризуемой зоне основные площади заняты пшеницей, ячменем и овсом. При этом они частично используются на зеленую подкормку, особенно овес. Поэтому был смысл проследить за накоплением фтора в зеленой массе зерновых в период колошения и молочной спелости, при разном содержании водорастворимого фтора в почве.

Проведенные исследования показали, что превышение предельно допустимой концентрации фтора наблюдалось даже при низком уровне загрязнения почв (10–15 мг/кг почвы). При дальнейшем увеличении фтора в почвах его количество в зеленой массе зерновых постепенно возрастает, но и при очень высоком уровне загрязнения почв (более 50 мг/кг) оно чаще всего не превышает 3–4 ПДК (при 114 мг/кг почвы – 5 ПДК).

Таблица 40

### Влияние уровня содержания фтора в почвах на загрязнение зеленой массы зерновых

Показатель	n	Количество фтора, мг/кг			V, %
		Колебания	$\bar{X}$	$S_x$	
Почва, x	20	7,8-112,5	30,8	6,07	88,1
Зеленая масса, y1	20	0,5-7,4	3,145	0,44	62,6
Сено, y2	20	2,2-25,0	11,7	1,49	56,8

*Примечание.* n – число наблюдений;  $\bar{X}$  – среднеарифметические значения показателей;  $S_x$  – ошибка среднеарифметического; V% – коэффициент вариации.

Иная картина наблюдается в воздушно-сухих образцах зеленой массы зерновых. Если принять их за сено, придержка загрязнения для которого равна 30 мг/кг, можно полагать, что такая масса не токсична для животных, так как самое высокое

содержание фтора из 20 проанализированных образцов составило 25 мг/кг на сильно загрязненных почвах (табл. 40).

Следовательно, использовать незрелые зерновые в качестве свежей подкормки рискованно при их выращивании даже на слабозагрязненных фтором почвах. Эту массу необходимо предварительно высушить и скармливать после просушки небольшими дозами, особенно если она получена на сильнозагрязненных почвах, или использовать в качестве сена.

Согласно приведенным данным, уровень водорастворимого фтора в почве не загрязняет зерна и солому пшеницы, об этом свидетельствуют полученные экспериментальные данные (табл. 41). По мере увеличения фтора в почве происходит медленное повышение количества его как в зерне, так и в соломе пшеницы.

Таблица 41

### Влияние разных уровней водорастворимого фтора почвы на накопление его в зерновых культурах

Объект	n	Фтор, мг/кг			V, %	Корреляция между количеством фтора в почвах и растениях		
		Колебания	$\bar{X}$	$S_x$		r	r <sup>2</sup>	r <sub>05</sub>
Пшеница								
Почва	43	2,0-45,0	21,5	1,24	33,9	-	-	-
Зерно	43	1,2-3,0	2,2	0,06	18,1	0,440	0,193	0,301
Солома	43	2,5-14,9	9,0	0,57	41,2	0,450	0,202	0,301
Ячмень								
Почва	54	0,8-62,5	40,9	1,42	23,5	-	-	-
Зерно	54	1,7-10,5	5,7	0,32	40,8	0,834	0,695	0,268
Солома	54	2,2-26,2	17,9	0,73	30,1	0,770	0,592	0,268
Овес								
Почва	34	0,9-110,0	39,3	5,24	77,6	-	-	-
Зерно	34	01,8-22,8	7,4	1,17	92,1	0,927	0,859	0,339
Солома	34	1,6-74,0	23,5	4,12	102,0	0,933	0,871	0,339

*Примечание.* n – число наблюдений;  $\bar{X}$  – среднеарифметические значения показателей;  $S_x$  – ошибка среднеарифметического; V% – коэффициент вариации; r – коэффициент корреляции; r<sup>2</sup> – коэффициент детерминации; r<sub>05</sub> – критические значения коэффициентов корреляции при 95% уровне значимости.

Однако количество фтора даже на почвах с высоким загрязнением не превышает ПДК, равное 2,5 мг/кг для зерна и 15 мг/кг для соломы, за исключением 3 случаев из 89 определений. Эти факты свидетельствуют о слабой возможности загрязнения пшеницы фтором на территориях, где его содержание в почвах колеблется от низкого до высокого. На массивах с очень высоким уровнем фтора в почвах (более 50 мг/кг) в годы исследований пшеница не выращивалась, так что сделать какие-то выводы очень сложно.

Результаты массового определения степени загрязнения зерна и соломы ячменя в полевых условиях существенно отличаются от результатов вегетационных опытов с этой культурой. В последних увеличение фтора в зерне в отдельные годы наблюдалось только при его содержании в почве 50 мг + 3 г NaF, а соломы – при 10–12 мг/кг. При этом количество фтора в зерне не превышает ПДК, а в соломе превышение наблюдается только в варианте 50 мг + 3 г NaF. При содержании фтора в почве 75 мг/кг его количество в зерне ячменя существенно выше (4,22 мг/кг) ПДК = 2,5 мг/кг. Эти цифры свидетельствуют о преимущественном загрязнении зерна ячменя из атмосферы, в то же время солома начинает загрязняться из почвы при повышенном содержании в ней фтора.

В полевых условиях имеет место относительно равномерное увеличение степени загрязнения фтором как зерна, так и соломы, по мере повышения уровня содержания водорастворимого фтора в почвах.

При низком уровне загрязнения фтором почв (до 15 мг/кг) не происходит загрязнение зерна и соломы ячменя, при среднем (15–25 мг/кг) показатели неустойчивые: наряду с чистой продукцией имеют место как чистые зерно и солома, так и загрязненные (более 2,5 и 15 мг/кг = ПДК); при высоком уровне в почве (25–50 мг/кг) количество фтора как в зерне, так и в соломе, превышает ПДК, за исключением единичных случаев; при очень высоком уровне (более 50 мг/кг) количество фтора в зерне достигает 4 ПДК, в соломе – 1,8 ПДК. Судя по результатам таблицы 41, в полевых условиях загрязнение происходит в основном за счет воздушных потоков.

В условиях вегетационных опытов в зерне и соломе овса содержание фтора было близким к соответствующим показате-

лям ячменя, а в отдельных вариантах и более низким. В полевых условиях картина иная. Если в зерне ячменя при содержании фтора в почве до 25 мг/кг имеют место единичные случаи превышения ПДК = 2,5 мг/кг, то в зерне овса при таком же количестве фтора в почвах содержание фтора находится на уровне 2,5–4,7 мг/кг, или 1,0–1,9 ПДК. При высоком и очень высоком уровнях загрязнения фтором почв загрязнение зерна овса находится на уровне 1,9–9,0 ПДК, в то время как загрязнение зерна ячменя не превысило 4,5 ПДК (табл. 41). Аналогичная картина и по загрязнению соломы этих культур. Данная закономерность подтверждается результатами анализов их зеленой массы в период колошения – молочной спелости (табл. 39). Все эти результаты свидетельствуют о более сильной восприимчивости овса к загрязнению фтором по сравнению с ячменем, что связано с физиологическими особенностями этих культур.

Результаты корреляционного анализа свидетельствуют о еще более тесной связи между количеством фтора в зерне и соломе овса, с одной стороны, и количеством фтора в почвах, с другой, по сравнению с ячменем. Коэффициенты корреляции 0,927 для зерна и 0,933 для соломы свидетельствуют об очень тесной связи между сравниваемыми показателями, а коэффициенты детерминации ( $r^2$ ), умноженные на 100, показывают, что на 85,9 и 87,1% загрязнение овса фтором связано с его количеством в меньшей в почвах и концентраций в большей степени в атмосфере в годы исследований на разных участках обследованной территории. Кроме того, необходимо учитывать и синхронность степени загрязнения этих элементов природного ландшафта в многолетнем цикле: почва в течение длительного периода загрязнялась только из атмосферы, а над более загрязненными почвами обычно более высокая концентрация фтора в воздухе.

Таким образом, полученные массовые сопряженные данные показывают, что при прочих равных условиях среди зерновых в полевых условиях сильнее загрязняется фтором овес по сравнению с ячменем. В наименьшей степени загрязняется пшеница, что подтверждают результаты ранее проведенных исследований ГЦАС «Красноярский» [Танделов, 1996, 2002].

*Картофель.* Как было показано выше, определение количества фтора в ботве картофеля (1996 г.) на почвах с низким и средним уровнем загрязнения свидетельствует об отсутствии ее загрязнения. В 1997–1998 гг. удалось подобрать участки, засаженные картофелем с содержанием фтора до 7,5 ПДК (75 мг/кг). В результате было проанализировано 33 образца клубней картофеля и сопряженное количество образцов почв. На основании такой представительной выборки можно делать определенные выводы.

Таблица 42

**Влияние уровня содержания фтора в почвах на загрязнение картофеля и овощей**

Показатель	n	Количество фтора, мг/кг		V, %
		Колебания	$\bar{X} \pm S_x$	
Почва	33	2,3-75,0	22,4±3,93	100,8
Картофель (клубни)	33	0,2-2,5	0,4±0,045	60,0
Почва	33	1,5-72,5	16,6±3,25	112,4
Капуста	33	0,1-1,2	0,3±0,05	105,5
Почва	32	3,9-75,0	23,2±3,00	73,3
Морковь	32	0,1-2,3	0,4±0,10	136,4
Почва	26	1,0-62,5	18,6±3,20	87,6
Свекла	26	0,2-1,9	0,4±0,08	101,2
Почва	31	2,4-75,0	23,4±3,31	78,9
Огурцы	31	0,1-0,4	0,2±0,02	53,3
Почва	17	2,4-75,0	28,2±5,31	77,6
Лук-репка	17	0,1-0,5	0,3±0,02	28,6
Почва	13	17,0-95,0	42,3±7,29	62,2
Лук-перо и батун	13	0,9-3,9	2,7±0,22	29,9

Полученные результаты (табл. 42), показывают, что количество фтора в клубнях колеблется в основном от 0,2 до 0,5

мг/кг, или от 0,08 до 0,2 ПДК. Только в одном случае в клубнях содержание фтора составило 1,5 мг/кг, в другом – 1,1 мг/кг. Отсюда следует, что загрязнение клубней картофеля фтором не происходит даже при самом высоком его содержании в почвах, и ГЦАС «Красноярский» считает возможным его возделывание даже в непосредственной близости от источника загрязнения с применением периодического контроля за качеством продукции. Эти результаты вполне согласуются с ранее полученными ГЦАС «Красноярский» данными о слабом загрязнении фтором картофеля [Танделов, 1997].

*Овощные культуры.* Решение вопроса о возможности возделывания овощей на загрязненных фтором землях г. Красноярска и его пригородной зоны представляет особый интерес, так как именно здесь выращивается их основная масса.

Поэтому в дополнение к ранее проведенным исследованиям ГЦАС «Красноярский» его сотрудниками был проведен сопряженный отбор образцов почв и основных овощных культур (142 образца) на полях, огородах и дачах на почвах с различным уровнем загрязнения фтором (от фонового до очень высокого) и сформированы достаточно представительные выборки (табл. 42).

Количество фтора во всех образцах растений, кроме лука-батюна, изменяется, за редким исключением, от 0,1 до 0,5 мг/кг, (табл. 42), что соответствует 0,04–0,2 ПДК, то есть содержание фтора в овощах находится в пределах ПДК даже при их выращивании на почвах при содержании его 6,3–9,5 ПДК. Отсюда следует, что эти культуры по-разному накапливают фтор. Поэтому необходимо периодически анализировать растения. Этот вывод подтверждают ранее полученные данные [Загрязнение почв..., 1991].

*Многолетние травы.* Достаточно представительные выборки (по 23–60 сопряженных наблюдений количества фтора в почвах и растениях) были сформированы на посевах костра, люцерны, пырея и природного разнотравья. Все они свидетельствуют о загрязнении фтором трав при повышенном и высоком уровнях загрязнения почв. Однако влияние количества элемента в почвах на его содержание в различных травах не совсем идентичное.



Загрязнение (превышение ПДК) зеленой массы костра фтором (60 наблюдений) начинается уже при низком его уровне (10–15 мг/кг) в почве, при высоком (25–50 мг/кг) уровне количество его в зеленой массе колеблется в основном в пределах 4–10 ПДК, при очень высоком (более 50 мг/кг) – 6–15 ПДК. Иная картина с загрязнением сена.

Только в отдельных образцах обнаружено превышение ПДК по фтору (30 мг/кг) на почвах с высоким его содержанием. На почвах с очень высоким уровнем элемента (более 50 мг/кг) наблюдается устойчивое превышение ПДК в сене (табл. 43).

В люцерне (34 сопряженных наблюдений), в отличие от костра, загрязнение зеленой массы наблюдается даже при допустимом (по последней классификации) уровне фтора в почвах (8,3–8,9 мг/кг в эксперименте). С повышением его количества загрязнение растений возрастает, но редко превышает 10–11 ПДК (в отличие от костра).

При этом четкого влияния высокого и очень высокого уровня фтора в почвах на загрязнение зеленой массы люцерны не наблюдается. Превышение ПДК (30 мг/кг) в сене люцерны начинается при содержании фтора в почве – 36 мг/кг и не превышает 2 ПДК на сильно загрязненных почвах (табл. 43).

Таблица 43

### Влияние разных уровней содержания водорастворимого фтора почвы на накопление его в многолетних травах

Объект	n	Фтор, мг/кг			V, %	Корреляция между количеством фтора в почвах и растениях		
		Колебания	$\bar{X}$	S <sub>x</sub>		r	r <sup>2</sup>	r <sub>05</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Костер</b>								
Почва	60	1,6-110,0	63,4	2,41	29,4	-	-	-
Зеленая масса	60	0,6-26,7	16,2	0,82	38,9	0,793	0,28	0,255
Сено	60	1,7-47,5	34,5	1,71	37,9	0,846	0,716	0,255
<b>Люцерна</b>								

Почва	34	7,8-100,0	61,0	3,28	31,3	-	-	-
Зеленая масса	34	0,2-23,0	12,1	0,77	37,4	0,714	0,503	0,339

*Окончание табл. 43*

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сено	34	1,5-61,0	38,4	3,27	49,7	0,731	0,534	0,339
Пырей								
Почва	23	5,9-115,0	51,4	7,38	67,3	-	-	-
Зеленая масса	23	0,9-68,3	11,0	2,89	123,0	0,574	0,329	0,413
Сено	23	2,5-113,1	29,7	4,86	76,7	0,734	0,539	0,413
Разнотравье								
Почва	42	0,8-210,0	70,1	8,88	82,1	-	-	-
Зеленая масса	42	0,5-105,5	24,9	4,08	106,5	0,683	0,467	0,304
Сено	42	1,8-158,0	58,4	3,90	87,7	0,752	0,566	0,304

Загрязнение зеленой массы пырея (23 сопряженных наблюдений) фтором, как и костра, начинается при низком его уровне в почве. При среднем и высоком уровне загрязнения почв растения загрязнены в основном в пределах 4–5 ПДК, при очень высоком – 8–10 ПДК. Превышение ПДК фтора в сене начинается только при очень высоком его уровне в почвах и в основном не превышает 1,5 ПДК, за исключением двух крайних наблюдений (табл. 43).

В естественных травостоях, характеризующихся наличием разных видов растений, накопление фтора в растениях происходит в основном параллельно с повышением количества его в почвах: при низком и среднем уровнях загрязнения почв составляет 2–4 ПДК, при высоком – 3–5 ПДК, при очень высоком уровне загрязнения фтором почв – 7–7,5 ПДК. В сене превышение ПДК, за редким исключением, наблюдается только на почвах с очень высоким уровнем фтора в почвах (табл. 43).

Все приведенные данные показывают, что с увеличением количества фтора в почве увеличивается его содержание во

всех изученных многолетних травах. Для выяснения тесноты связи между этими показателями проведен парный корреляционный анализ. Результаты (табл. 43) свидетельствуют о достаточно тесной связи между ними как при сравнении показателей зеленой массы ( $r=0,574-0,793$ ), так и сена ( $r=0,734-0,846$ ). По величине коэффициента детерминации,  $r^2$ , можно сделать заключение, что степень загрязнения фтором многолетних трав на 32,9–71,6% зависит от количества данного элемента в почвах, поступившего из атмосферы за годы работы КрАЗа и уровня загрязнения атмосферы на том или ином участке за период роста данного растения.

*Ягоды и плоды.* Почвы садовых участков и огородов в г. Красноярске и его пригородной зоны загрязнены водорастворимым фтором в разной степени. Закономерность здесь вполне определенная: загрязнение увеличивается с юго-запада на северо-восток по розе ветров. Максимальное загрязнение почв наблюдается в садовом обществе «Янтарь» (севернее бывшего поселка Индустриальный) и в огородах деревень Коркино и Песчанка, где содержание данного элемента достигает 8,0–13,5 ПДК.

Здесь основная масса плодов и ягод выращивается на почвах с самым разным уровнем содержания водорастворимого фтора. Однако сделать выводы о возможности загрязнения этой продукции фтором невозможно в связи с отсутствием экспериментальных данных.

Для исследования данного вопроса было отобрано около 150 образцов ягод и плодов, а также сопряженных с ними образцов почв. Образцы как ягод, так и плодов, отбирались на разных фонах загрязнения фтором, в том числе и заведомо не загрязненных территориях, таких, как Снежница, Мана, Элита, Менино, Колягино.

В этих местах количество фтора в объектах можно условно принять за фоновое. В абсолютном выражении оно составляет для ягодных культур 0,05–0,24 мг/кг, для плодовых – 0,07. Вторым важнейшим показателем для оценки степени загрязнения продукции является предельно допустимая концентрация в соответствии с нормативами (№ 24-50.80 от 30.09.81). ПДК для овощей и фруктов равен 2,5 мг/кг натуральной продукции.

Проведенные исследования показали, что четкой закономерности по увеличению степени загрязнения фтором не наблюдается. На почвах с фоновым содержанием его количества в продукции изменяются от 0,12 до 0,52 мг/кг натуральной продукции (4,5–20,4% ПДК), на загрязненных почвах (1,0–7,0 ПДК) – от 0,36 до 0,93 мг/кг (14,4–37,2% ПДК). Аналогичная картина по загрязнению ягод смородины и плодов ранета.

Даже при очень сильном загрязнении почвы (8 ПДК) в ягодах малины содержание токсиканта не достигало 0,5 ПДК. Еще в меньшей степени загрязнены плоды ранета: при 13,5 ПДК количество фтора в плодах составляло 0,64 мг/кг, или 0,25 ПДК. На основании этих данных можно говорить о слабом накоплении характеризуемого элемента в плодах и ягодах. Окончательный вывод по данному вопросу можно будет сделать после получения более массового материала в разные годы.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о разной устойчивости разных групп растений и их вегетативных органов к загрязнению фтором, о сильном влиянии на их загрязнение, кроме загрязненной атмосферы, количества фтора в почвах.

Последнее, являясь своеобразным маркером, во многом определяет возможность решения проблемы получения экологически чистой по фтору продукции на почвах с разным уровнем его содержания, так как позволяет прогнозировать возможную степень загрязнения тех или иных растений с достаточно высокой долей вероятности.

### **7.1. Пути получения экологически чистой продукции на загрязненных фтором почвах**

Разная восприимчивость различных сельскохозяйственных культур к фтору является основой при решении вопроса о получении экологически чистой продукции на почвах с разным его содержанием.

Сложнее вопрос с другими сельскохозяйственными культурами, в которых загрязнение этим элементом возрастает по мере увеличения его количества в почвах. Эта общая закономерность статистически доказана через коэффициенты корреляции. Однако почти в каждой отборке имеют место так назы-

ваемые «высочки», то есть низкое содержание фтора в растениях на загрязненных почвах, или, наоборот, повышенное содержание данного элемента в растениях на слабозагрязненных почвах. Подобные факты могут быть обусловлены различными причинами и, в частности, турбулентными потоками загрязненных воздушных масс и выпадения фторидов на поверхность в «техногенных» местах. В связи с этим по физическим данным порой сложно определить, до какого уровня загрязнения почв фтором можно без риска возделывать ту или иную культуру.

Для решения данной проблемы целесообразнее пользоваться вариационной статистикой путем обработки информации регрессионным анализом [Доспехов, 1983; Дмитриев, 1972]. Этот анализ «сжимает» разброс информации и позволяет определить, насколько увеличивается (уменьшается) величина результативного показателя (например, количество фтора в растениях) при изменении факториального (количество фтора в почве) на единицу (коэффициенты регрессии,  $b_{yx}$ ) при той или иной вероятности (по величине коэффициента детерминации,  $r^2$ , в процентах).

Регрессионный анализ проведен для всех зерновых и кормовых культур по всем фактическим сопряженным наблюдениям. Полученные уравнения регрессии (табл. 44) показывают, что при увеличении количества водорастворимого фтора в почве примерно на 1 мг/кг его содержание в зерне пшеницы возрастает на 0,0157 мг/кг, ячменя – на 0,1179, овса – на 0,1866 мг/кг; в соломе соответственно на 0,1872; 0,3169; 0,6602 мг/кг и т.д.

По уравнениям регрессии были построены теоретические линии регрессии, которые позволили определить количество фтора в почве, при котором содержание элемента в растениях соответствует его предельно допустимой концентрации (ПДК) с той или иной долей вероятности (табл. 44).

Среди зерновых культур в наименьшей степени загрязняется пшеница, чистое зерно которой получается даже на почвах с высокой степенью загрязнения фтором (2,5–5,0 ПДК). Допустимое количество данного элемента в соломе пшеницы наблюдается при ее выращивании на почвах с содержанием фтора до 86 мг/кг.

В полевых исследованиях (в отличие от вегетационных опытов) в наибольшей степени среди зерновых загрязняется фтором овес. Только при низком его уровне в почвах (до 14 мг/кг) имеет место допустимая степень загрязнения зерна (<1 ПДК=2,5 мг/кг).

Таблица 44

**Результаты регрессионного анализа по влиянию загрязнения почв фтором (x) на загрязнение различных растений (y)**

Культура	Продукция	Вероятность прогноза, %	$a \pm b_{y/x}$	n
Пшеница	Зерно	19,3	$1,785 \pm 0,0157 * x$	43
	Солома	20,2	$5,277 \pm 0,1872 * x$	43
Ячмень	Зерно	69,5	$1,033 \pm 0,1179 * x$	54
	Солома	59,2	$4,842 \pm 0,3189 * x$	54
Овес	Зерно	85,9	$0,576 \pm 0,1866 * x$	34
	Солома	87,1	$-0,383 \pm 0,6602 * x$	34
Зерновые в фазе цветения – молочная спелость	Зеленая масса	45,6	$1,621 \pm 0,0485 * x$	20
	Возд.-сух. масса	34,1	$7,319 \pm 0,1435 * x$	20
Костер	Зеленая масса	62,8	$2,544 \pm 0,2101 * x$	60
	Сено	71,6	$5,328 \pm 0,4665 * x$	60
Люцерна	Зеленая масса	50,9	$2,866 \pm 0,1567 * x$	34
	Сено	53,4	$5,511 \pm 0,5626 * x$	34
Пырей	Зеленая масса	32,9	$3,798 \pm 0,1360 * x$	23
	Сено	53,9	$11,525 \pm 0,3464 * x$	23
Разнотравье	Зеленая масса	46,7	$2,852 \pm 0,2901 * x$	42
	Сено	56,6	$8,428 \pm 0,6497 * x$	42

По мере повышения количества фтора резко возрастает его содержание в зерне. Аналогичная картина наблюдается и в

соломе овса, только превышение ПДК здесь наблюдается фактически на границе средний – высокий уровень загрязнения фтором почв (23 мг/кг).

Таблица 45

**Количество водорастворимого фтора в почвах, при котором возможно получение чистой продукции**

Количество фтора в почвах под различной продукцией, мг/кг							
Зерновые							
Зеленая масса зерновых	Зерно			Сухая масса зерновых	Солома		
	Пшеница	Ячмень	Овес		Пшеница	Ячмень	Овес
<30	<50	<20	<14	<80	<86	<42	<23
Многолетние травы							
Зеленая масса				Сено			
Костер	Люцерна	Пырей	Разнотравье	Костер	Люцерна	Пырей	Разнотравье
<10	<11	<15	<8	<76	<70	<95	<54

Близкие результаты к соломе овса получены для зеленой массы зерновых, тогда как в их сухой массе (если оценить как сено) превышение допустимого содержания фтора происходит только при содержании его в почве более 80 мг/кг.

По влиянию уровня загрязнения почв на степень загрязнения зерна и соломы ячмень занимает промежуточное положение между пшеницей и овсом (табл. 45).

Значительно сильнее по сравнению с зерновыми культурами загрязняется зеленая масса многолетних трав, но различия между изученными их представителями менее сильные (табл. 46). Допустимая степень загрязнения фтором (<1,0 ПДК=1,5 мг/кг) имеет место для разнотравья при содержании фтора менее 8 мг/кг, для костра – <10, для люцерны – <11, для пырея – <15 мг/кг. Очень высокая (>5 ПДК) степень загрязнения зеленой массы трав имеет место при высоком и очень высоком уровне содержания фтора в почвах. При равном уровне сильнее загрязнено разнотравье, далее следуют *костер > люцерна > пырей*.

Иное положение с сеном многолетних трав, ПДК которого равное 30 мг/кг, представляется очень высоким и нуждается в дальнейшей корректировке. В самом деле, только в разнотравье допустимая степень загрязнения фтором сена близка к границе высокого и очень высокого уровня содержания водорастворимого фтора в почвах (5 ПДК). В сене других культур превышение ПДК начинается только при содержании фтора в почвах >70 мг/кг (табл. 45). Следовательно, допустимое загрязнение сена трав, как и соломы зерновых, может иметь место и при очень высоком уровне содержания фтора в почвах до определенного предела (70–75 мг/кг).

Приведенные в таблице 45 показатели, рассчитанные по экспериментальным данным, сложно использовать в практической работе без дополнительных анализов, так как уровень содержания фтора в почвах того или иного участка определяется по картограммам загрязнения почв фтором, на которых целесообразно выделять 8 уровней содержания водорастворимого фтора: 1 – фоновый – <1,5 мг/кг; 2 – близкий к фоновому – 1,6–5,0; 3 – допустимый – 5,1–10,0; 4 – низкий – 10,0–15; 5 – средний – 15,1–25; 6 – высокий – 25,1–50; 7 – очень высокий – 50,1–75; 8 – чрезвычайно высокий – >75 мг/кг.

Все приведенные показатели, полученные с помощью регрессионного анализа для практического использования, необходимо было уложить в 6 последних уровней содержания водорастворимого фтора в почвах. Эта процедура была осуществлена путем округления показателей таблицы 45 до граничных показателей разных уровней содержания фтора в почвах. В результате получены конкретные показатели уровней загрязнения фтором (табл. 46), по которым с использованием картограмм загрязнения почв фтором легко определить, можно ли получить чистую продукцию той или иной культуры по фтору на конкретном поле, и какую культуру здесь наиболее целесообразно высевать с экологической точки зрения. Использование этих конкретных показателей наряду с картограммами по содержанию фтора позволяет любому специалисту разместить сельскохозяйственные культуры на загрязненной территории таким образом, чтобы получить экологически чистую по фтору продукцию.



**Уровни загрязнения водорастворимым фтором почв,  
при которых возможно получение экологически чистой  
продукции**

Количество фтора в почве под различной продукцией, ед. ПДК							
Зерновые							
Зеленая масса зерновых	Зерно			Сухая масса зерновых	Солома		
	Пшеница	Ячмень	Овес		Пшеница	Ячмень	Овес
< 2,5	< 5,0	< 2,5	< 1,5	< 7,5	< 7,5	< 5,0	< 2,5
Многолетние травы							
Зеленая масса				Сено			
Костер	Люцерна	Пырей	Разнотравье	Костер	Люцерна	Пырей	Разнотравье
< 1,0	< 1,0	< 1,5	< 1,0	< 7,5	< 7,5	< 7,5	< 5,0

## 7.2. Рациональное использование загрязненного земельного фонда

Загрязненные фтором почвы являются основным земельным фондом г. Красноярска и его пригородной зоны. Эти почвы имеют высокое естественное плодородие. На них выращивается значительная доля сельскохозяйственных культур для обеспечения населения продукцией, а животноводства – кормами. Консервация этих плодородных, но загрязненных земель, возможность которой предусмотрена «Положением о порядке консервации...», утвержденным Постановлением Правительства РФ № 555 от 5.09.1997г., является крайней мерой и едва ли целесообразно ее использовать в крае.

Основой рационального землепользования на загрязненных землях является дифференцированный подход к размещению культур и использованию полученной продукции, восприимчивость которых к избытку фтора и возможность его накопления в вегетативных органах, как показано выше, весьма разнообразна.

Результаты предшествующих исследований ГЦАС «Красноярский» и трехлетние анализируемые данные (181 пара

овощных культур – капуста, морковь, свекла, огурец, лук-репка, картофель) показывают, что эти культуры не загрязняются фтором даже на почвах с чрезвычайно высоким уровнем его содержания в почвах (более 75 мг/кг => 7,5 ПДК). Следовательно, их можно выращивать как в г. Красноярске, так и в любой части пригородной зоны, без особого риска загрязнения фтором, что, однако, не исключает проведения периодического контроля за содержанием фтора в продукции.

Получение экологически чистого зерна пшеницы можно гарантировать при ее выращивании даже на почвах с высоким уровнем содержания фтора (2,5–5,0 ПДК). На очень загрязненных почвах (более 5 ПДК) такие гарантии дать сложно в связи с отсутствием посевов этой культуры на подобных почвах в течение всех лет исследований. При планировании размещения культур целесообразно не высевать пшеницу на почвах с содержанием фтора выше 5 ПДК. Еще меньшая вероятность получения загрязненной соломы пшеницы в связи с высоким показателем её ПДК (15 мг/кг) по сравнению с зерном. Её загрязнение возможно только на очень сильнозагрязненных почвах.

Получение экологически чистого зерна ячменя гарантируется только на почвах с допустимым, низким и средним (до 2,5 ПДК) уровнями содержания фтора, а овса – только с допустимым и низким, до 1,5 ПДК. По мере увеличения количества фтора в почвах степень загрязнения зерна возрастает, как ячменя, так и (более резко) овса (табл. 45). Подобная закономерность наблюдается и с загрязнением соломы, хотя солома ячменя загрязнена только на почвах с очень высоким уровнем содержания фтора (более 5 ПДК), да и то в слабой степени, тогда как солома овса на подобных почвах загрязнена в высокой степени (табл. 45–46).

Значительная часть зерна и соломы ячменя и овса, как хорошо известно, используется на корм животным. Возникает вопрос: можно ли использовать загрязненную фтором продукцию этих культур? Очевидно, что при слабом загрязнении продукции, которая получается на почвах с содержанием фтора, немногим превышающим предельно допустимое содержание элемен-

та в ежедневном рационе животных и проводить соответствующие расчеты, чтобы не допустить избытка его в рационе.

Зеленая масса зерновых, особенно овса, часто используется на подкормку животным. В свежем виде без ущерба для здоровья животных подкормку зерновыми можно проводить при их получении только на почвах с содержанием фтора менее 25 мг/кг (<2,5 ПДК). В случае использования зерновых, выращенных на более загрязненных почвах, её можно использовать в качестве сена.

Возможность получения экологически чистой продукции многолетних трав в очень сильной степени зависит от их использования. Скармливать многолетние травы в свежем виде (выпас) можно только на массивах, в почвах которых уровень содержания фтора находится не выше 1 ПДК (10 мг/кг). С увеличением количества фтора в почвах степень загрязнения зеленой массы многолетних трав вполне естественно возрастает. Сильнее других загрязняется естественное разнотравье, слабая степень загрязнения зеленой массы которого наблюдается при допустимом уровне фтора в почве (8 мг/кг). Немного чище разнотравья зеленая масса костра при равном количестве токсиканта в почвах. Менее восприимчива к фтору люцерна и особенно пырей, допустимая степень загрязнения которого наблюдается даже на почвах с содержанием фтора до 1,5 ПДК, что не характерно для зеленой массы других упомянутых многолетних трав (менее 1,0 ПДК).

Имеющиеся малочисленные сопряженные данные по другим сеянным многолетним и естественным травам также свидетельствуют о возможности сильного загрязнения фтором их зеленой массы. Для этих трав, имеющих небольшое распространение в зоне загрязнения, можно использовать данные таблицы 46.

В сене сеяных трав количество фтора не превышает ПДК = 30 мг/кг даже при очень высоком уровне загрязнения почв (до 7,5 ПДК), а разнотравья – при высоком (до 5,0 ПДК). Такая большая контрастность продукции одной и той же культуры между зеленой массой и сеном связана, очевидно, не только с динамикой форм фтора в процессе высушивания, но и, по нашему мнению, с недостаточно обоснованными величинами самих общероссийских приделжек: 1,5 мг/кг в зеленой массе и

30 мг/кг в сене, которые нуждаются в уточнении. Учитывая такое положение, представляется целесообразным считать экологически чистым в практической работе сено, полученное на почвах с уровнем фтора не выше 5 ПДК.

Полученные результаты базируются на основе многолетних и достаточно многочисленных экспериментальных данных ФГУ ГЦАС «Красноярский». Однако этот факт не исключает периодический контроль за количеством фтора в продукции, особенно той, которая получена на массивах с предельными для данных культур условиями загрязнения почв, а следовательно, и атмосферы фтором.

Обязательным условием рационального использования загрязненного фтором земельного фонда является наличие у каждого товаропроизводителя, у каждого фермера и садовода картограмм уровней содержания водорастворимого фтора в почвах в масштабе 1:10000–1:25000. На распаханые массивы, сенокосы и пастбища с высоким и особенно очень высоким и чрезвычайно высоким уровнем содержания фтора в почвах (более 2,5 ПДК), а также для крестьянских, фермерских хозяйств и садоводческих товариществ, желательны картограммы более крупного масштаба.

В настоящее время почти на всю загрязненную зону имеются картограммы содержания фтора в почвах, но они существенно устарели и нуждаются в обновлении, так как были составлены еще в 1991 г. Кроме того, на картограммах необходимо выделить и почвы с чрезвычайно высоким содержанием фтора.

Одним из основных загрязнителей экосистемы в городе Красноярске и его пригородной зоны является фтор. Степень загрязнения атмосферы, почв, вод, растений фтором уменьшается по мере удаления от источника загрязнения – КрАЗа. При этом загрязнены в основном очень плодородные почвы – черноземы и пойменные, в том числе поливные земли. Уровень содержания фтора в почвах, как и в атмосфере, зависит в первую очередь от их местоположения относительно источника загрязнения. Кроме того, на него оказывают небольшое, но статистически доказанное, влияние некоторые свойства почв.

Итоги 30 вегетационных опытов и более 800 сопряженных определений содержания фтора в почвах, а также в различных

растениях и их вегетативных органах, показывают, что загрязнение последних может происходить в основном из атмосферы. Следует отметить, что количество фтора в почвах, в отличие от атмосферы, может служить своеобразным маркером для определения возможной степени загрязнения различных растений. Подобным маркером не может служить атмосфера в связи с сильной динамичностью концентрации фторидов в воздухе над теми или иными участками территории.

В связи с различными физиологическими особенностями у разных растений возможность их загрязнения фтором неодинаковая. Наименьшая она у картофеля и овощей, которые не загрязняются ни из атмосферы, ни из почв даже вблизи источника загрязнения. Следовательно, экологически чистую продукцию (по фтору) этих культур можно получать на массивах, в почвах которых содержится самое разнообразное количество фтора.

Степень загрязнения зерновых культур и многолетних трав фтором возрастает по мере увеличения уровня загрязнения почв. Учитывая большой удельный вес этих культур на загрязненных землях, а также высокое потенциальное плодородие почв и крайнюю нежелательность их консервации, было определено, до какого уровня содержания фтора в почвах можно гарантировать получение экологически чистой продукции различных сельскохозяйственных культур.

Многолетние исследования позволили получить конкретные уровни содержания фтора в почве, при которых загрязнение растений не превышает их ПДК. Они четко показывают, что среди зерновых наименьшее количество фтора накапливается в зерне и соломе пшеницы, далее следует ячмень и затем овес. Подкормку животных свежей зеленой массой зерновых можно использовать только при их выращивании на почвах с низким и средним уровнем загрязнения фтором.

Вероятность загрязнения фтором многолетних трав также неодинаковая. По этому показателю травы располагаются в следующий ряд: *пырей* < *люцерна* < *костер* < *природное разнотравье*. Возможность использования многолетних трав, выращенных на загрязненных фтором землях, в сильной степени зависит от характера их применения. В свежем виде (выпас) травы безбоязненно можно использовать только на массивах, в

почвах которых имеется допустимый уровень содержания фтора менее 10 мг/кг (менее 1 ПДК), а природное разнотравье – при содержании фтора менее 5–10 мг/кг.

Сено же многолетних трав следует признать экологически чистым по содержанию фтора в соответствии с принятой величиной ПДК=30 мг/кг сена, даже на почвах с очень высоким (до 7,5 ПДК) уровнем содержания фтора, а для естественных трав – менее 5 ПДК (табл. 46).

Приведенные выводы базируются на многочисленных и достаточно обширных экспериментальных данных ГЦАС «Красноярский», но все названные нами придержки носят вероятностный характер, то есть не дают 100% гарантии, не исключают возможных отклонений от установленных закономерностей, как и большинство биологических исследований.

Поэтому следует считать целесообразным проведение периодического контроля за содержанием фтора в продукции, выращиваемой на загрязненных землях сельскохозяйственного назначения, а также экологического мониторинга по поэтапному снижению объема выбросов вредных веществ в атмосферу Красноярским алюминиевым заводом, который должен за счет новых производственных технологий снизить уровень концентрации загрязняющих веществ и работать на уровне мировых стандартов.

## ГЛАВА 8. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

### 8.1. Определение фтора в почвах

Общее содержание фтора в почвах колеблется в очень широком диапазоне – от следов до  $184000 \text{ млн}^{-1}$ . В почвах тундры фтора содержится  $30\text{--}200 \text{ млн}^{-1}$ , в подзолистых почвах –  $150\text{--}280$ , лесных  $130\text{--}320$ , черноземах  $130\text{--}240$ , каштановых  $100\text{--}320$ , в красноземах  $70\text{--}150 \text{ млн}^{-1}$ . В среднем содержание фтора в почве составляет  $200 \text{ млн}^{-1}$  [Виноградов, Данилова, 1948; Виноградов, 1957].

Для характеристики почв фоновых и загрязненных районов, кроме общего фтора, рассматривают [Darsen, Widdowson, 1971]:

1) водорастворимый фтор – фтор, переходящий в водную вытяжку;

2) равновесный фтор – фтор, переходящий в раствор  $\text{CaCl}_2$  концентрацией  $0,01 \text{ моль/л}$ ;

3) подвижный, или активный, фтор – фторид, извлекаемый анионнообменной смолой.

Определение фтор-иона в почвах проводят чаще всего фотометрическим или потенциометрическим методом с фтор-селективным электродом. Анализ фторид-ионов возможен лишь после извлечения в раствор фтористых соединений пробы. Для этой цели предпринимают:

- сплавление анализируемого образца с различными плавнями: содой, смесью соды и едким натром, с едким натрием, смесью соды с перекисью натрия или с нитратом калия. Полученный плав выщелачивают и растворимые соединения фтора анализируют непосредственно из щелочного плава или предварительно подвергают дистилляции, или отделяют в нем мешающие компоненты осаждением;

- кислотное растворение пробы в соляной, серной или хлорной кислоте, в смеси хлорной кислоты с хлоратом серебра с последующей дистилляцией фтор-иона;

- пирогидролизное выделение фтора из пробы при  $1000^\circ\text{C}$  непосредственно или в присутствии катализатора – оксидов урана;

- диффузионное выделение фтор-иона в среде хлорной кислоты, содержащей нитрат серебра при 52°C в специальных диффузионных ячейках.

Выделенные растворимые фтористые соединения анализируют фотометрическим методом, используя различные реагенты, такие, как, арсеназо-алюминиевый, лантан- или церий-ализаринкомплексон, или наиболее чувствительный – цирконий-эриохромцианин R. В случае индикации фтор-иона с помощью фторселективного электрода применяют буферные растворы: цитратный pH 6,0, буфер pH 5,5, содержащие уксусную кислоту, хлорид и цитрат натрия.

Было установлено, что для определения фтора в почве диффузионный способ выделения неприемлем, так как анализируемые пробы не вскрываются. Не извлекаются из почвы фтористые соединения и 5 М раствором соляной кислоты. Наиболее подходящими оказались:

- сплавление пробы с содой, выщелачивание плава соляной кислотой, отделение гидроокислов Fe и Al при pH 8–9;
- выделение фторид-иона пирогидроллизом.

Результаты определения содержания фтора после его выделения этими методами удовлетворительно согласуются.

## **8.2. Определение фтора в растительном материале**

Растения обладают высокой чувствительностью к атмосферным фитотоксикантам. Фтористые соединения, накапливаясь в растениях, причиняют большой ущерб сельскому хозяйству и вызывают устойчивые изменения в природных экосистемах. В настоящее время содержание фтора в растениях является тестом на загрязнение окружающей среды фторсодержащими выбросами промышленных производств. В связи с этим необходим надежный контроль за содержанием фтора в растительном материале.

Подготовка проб растений к анализу сводится к промывке, сушке, измельчению и озолению. Одни авторы подвергают растительный материал промывке водой или раствором детергента с ЭДТА, другие полагают, что важно знать содержание фтора в непромытых растениях (установлен факт смывания водой сорбированного фтористого водорода с листьев). Сушку растений проводят при различных температурах – от 20 до 105°C.



Озоление растительного материала выполняют в платиновых или никелевых тиглях при 400–600°C. При озолении растений с высоким содержанием кремния наблюдается потеря фтористых соединений. Потеря не исключается и при предварительном смачивании образцов солями Са и Mg в качестве фиксатора фторид-иона.

Необходимо добиваться однородности растительного материала при измельчении растительных образцов, так как фтор распределяется в растениях неравномерно не только по составным частям, но и в пределах одной части. Так, концентрация фторид-иона по краям и на кончике листа может превышать его концентрацию в центре в 2–3 раза и более.

Определение фтора в растениях проводят после перевода фтористых соединений пробы в растворимое состояние. Наиболее распространенные методы индикации фторид-иона в растворе – фотометрические и потенциометрические с фтор-селективным электродом. Способ растворения фтористых соединений растений зависит от применяемого метода анализа.

При использовании фотометрических методов ввиду отсутствия специфических реакций на фторид-ион последний отделяют от мешающих элементов. Этот процесс проводят одновременно с разложением пробы.

Для отделения фтора от мешающих элементов используют следующие способы:

- дистилляция высушенной пробы или ее золы в среде серной или хлорной кислот при 120–150°C;

- диффузия фтора из пробы в среде хлорной кислоты при 50°C в течение 24 ч в герметических ячейках. Выделяющийся фтористый водород почвы сорбируется в тонком слое едкого натра;

- пиролиз пробы в трубчатой печи при 700–1000°C в токе влажного воздуха или кислорода. Выделяющиеся фтористые соединения поглощают разбавленным раствором едкого натра. Применение потенциометрического определения фтора с фторселективным электродом позволяет проводить анализ фтора в присутствии мешающих элементов, что упрощает анализ, и задача исследователей сводится лишь к переводению фтористых соединений в растворимое состояние. При этом используются следующие способы:

- растворение высушенной пробы или золы в различных кислотах – азотной, серной, хлорной или смеси азотной и хлорной кислот;
- растворение пробы в щелочном растворе при нагревании или сплавлении со щелочью;
- сжигание пробы в атмосфере кислорода на платиновой сетке или в колбе над поглощающим фтор раствором.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ состояния фтора в окружающей среде позволяет отметить, что за последние годы увеличивается отрицательное воздействие фторсодержащих соединений на агроэкосистемы. Источники попадания фтора в растения самые различные: техногенные, агрогенные, аэрогенные и т.д. Нельзя недооценивать загрязнение фтором ни одного звена биосферы, так как в природе они тесно взаимосвязаны. Например, загрязнение почвенного покрова фтором через атмосферу может привести к смыву его в природные водоемы, реки или в грунтовые воды. В условиях орошения токсические элементы возвращаются в почву, а, следовательно, и в продукты питания человека, в корма для животных. Во всех случаях нарастает загрязнение по всей трофической цепи, что, в конечном счете, сказывается на здоровье человека. Учитывая высокую токсичность фтора, загрязнение этим элементом природной среды представляет определенную опасность. Даже локальное загрязнение вокруг крупных промышленных предприятий угрожает здоровью населения данного региона. В этом случае загрязнение природы токсикантом представляет открытую систему, а все ее звенья взаимосвязаны. Так, через атмосферу и гидросферу фтор может распространяться на десятки и сотни километров, достигая величин, угрожающих агроэкосистемам.

При рассмотрении путей загрязнения окружающей среды фтором немало внимания уделено использованию агрохимических средств (удобрений и мелиорантов). В то же время применение минеральных удобрений, особенно в Средней Сибири, за последние годы сведено до нескольких килограмм на 1 га пашни. Резко сократилось использование органических удобрений и мелиорантов. В общем объеме загрязнения сельскохозяйственных угодий фтором они занимают незначительную величину. Локальное же загрязнение природной среды вредными элементами, в том числе фтором, химическими комбинатами по производству минеральных удобрений представляет негативное экологическое последствие. Весь трагизм состоит в том, что основная часть экологически чистых удобрений экспортируется, а загрязнение природы России промышленными отходами по их производству нарастает.

В зависимости от источника загрязнения будут различными характер и степень загрязнения фтором агроэкосистем. В соответствии с этим разрабатывается и дифференцированный подход по снижению негативных последствий.

Наибольшую опасность представляет техногенное загрязнение почвенного покрова фтором через атмосферу и гидросферу. Этот источник загрязнения за последние годы приобретает глобальный характер. Поэтому наиболее эффективный путь снижения негативных последствий от техногенного загрязнения – совершенствование технологий в цветной, черной металлургии, в химической промышленности, в разных отраслях энергетики, производства стройматериалов и т.д. При оценке технологий во всех этих отраслях экологические аспекты должны носить приоритетный характер. Человечество должно пока не поздно изменить свое отношение к природе, почвенному покрову, который более чем на 90% обеспечивает население земли продуктами питания.

Серьезную опасность таит в себе стратегическая оценка в отечественном земледелии – попытка замены экологически чистых минеральных удобрений различными отходами промышленности, коммунального хозяйства, объектов энергетики (компосты из бытового мусора, осадки сточных вод, цементная пыль, шлакозольные отходы и др.). Все они, как правило, содержат повышенное количество фтора и других загрязнителей. В связи с низким процентом содержания в них полезных биогенных элементов возникает необходимость для удовлетворения потребностей земледелия в удобрениях и химических мелиорантах применять их в высоких дозах. Это приводит к загрязнению как почв, так и других звеньев экологической цепи, различными токсикантами, в том числе фтором.

Зная источники загрязнения почв фтором и другими токсичными элементами, важно представить дальнейшее их поступление в агроэкосистемы.

Например, снизить техногенное загрязнение биосферы возможно при переводе различных объектов промышленности на современные малоотходные или безотходные технологии. Особо экологически вредные предприятия с устаревшими технологиями необходимо закрывать, если нельзя реконструировать.

Нетрадиционные виды удобрений и химических мелиорантов могут применяться только после тщательного агрохимического и санитарно-гигиенического контроля, подтверждающего их экологическую безопасность.

Это необходимо при определении степени загрязнения почв всех сельскохозяйственных угодий и дифференцированном подходе при их использовании.

При допустимом содержании токсичных веществ в системе почва–растение их можно использовать для выращивания продовольственных культур. При этом необходимо:

1. Оптимизировать условия питания выращиваемых культур с применением органических и минеральных удобрений. Это часто заметно снижает поступление токсичных элементов в культурные растения.

2. Подбирать полевые и овощные культуры в севообороте, которые по своей генетической природе меньше поглощают из почвы токсикантов и не отзываются на их присутствие в почвах до определенных величин.

3. Применять химическую мелиорацию почв (известкование кислых почв и гипсование солонцов), что дает определенный положительный эффект и при загрязнении почв фтором.

4. Проводить систематический мониторинг за содержанием загрязнителей в агроэкосистемах, не допуская их накопления.

При более высоком загрязнении почв требуется более существенная специализация севооборотов с учетом характера использования загрязненных площадей пашни и получаемой продукции. Например, замена продовольственных культур техническими, отвод загрязненных территорий для семенных участков, в том числе продовольственных культур, если степень загрязнения не влияет на рост и развитие этих растений. Такие площади можно использовать для посева культур-рекультивантов, а также сидератов. Если же загрязнен только поверхностный слой, возможна заделка его плантажной вспашкой на 50 см и более.

На небольших локально загрязненных участках возможна замена верхнего загрязненного слоя почвы экологически чистым и достаточно плодородным. Более загрязненные терри-

тории следует отводить для несельскохозяйственного использования. Но во всех случаях необходим системный мониторинг, сопровождающийся прогнозом состояния территорий и рекомендациями по их рациональному использованию. Загрязнение фтором – это одна сторона проблемы, но есть и другая, связанная с загрязнением полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) и полихлор-полициклическими соединениями (ПХПС).

Это наиболее опасные и распространенные химические загрязнители-супертоксиканты, к которым относятся диоксины, дибензофураны, бифенолы и другие полиароматические хлорсодержащие вещества, образующиеся в технологических процессах химической целлюлозно-бумажной, металлургической и других отраслях промышленности.

Сравнение результатов агрохимического обследования в периоды 2006 и 2010 гг. не показало существенных различий почвенного плодородия. Исследования на реперных участках (локальный мониторинг) также не дали резких негативных изменений, кроме участков, расположенных в зоне выбросов Красноярского алюминиевого завода, которые попадают под влияние промышленных выбросов и одновременно загрязнены бенз(а)пиреном.

Загрязнение почв, снегового покрова в основном зависит от количества отходов, выбрасываемых КрАЗом, а также от удаленности массивов от источника загрязнения, направления ветра.

Красноярский алюминиевый завод, начиная с 2004 г., в разы увеличил производство продукции. Адекватно этому увеличилось и загрязнение почв вокруг предприятия. Так, в 1995 г. средневзвешенное содержание водорастворимого фтора в почвах Центрального отделения совхоза «Солонцы» было на уровне 19 мг/г, а в 2010 г. уже составляло 33 мг/г. В почвах отделения Песчанка уровень фтора соответственно вырос с 21 и 39 мг/кг.

Максимальное количество водорастворимого фтора в основном накапливается в верхнем 20-сантиметровом слое, уменьшаясь с глубиной и по-разному варьируя в пределах почвенной толщи по годам.

Многолетние наблюдения за химическим составом снеговой воды показали, что происходит подщелачивание, которое требует расширенных наблюдений за накоплением натрия (солцевание), подвижности гумусовых веществ и снижением буферности почв. Что касается загрязнения растений фтором, то оно в основном происходит из атмосферы и значительно слабее через почву.

В связи с наличием в Красноярском крае такого супергиганта, как КрАЗ, проблема загрязнения окружающей среды диоксинами и диоксиноподобными токсикантами не менее актуальна, чем загрязнение почв и растений фтором. Предприятие превышает нормативный уровень выбросов в атмосферу вредных веществ и очень медленно решает вопросы, связанные с экологической безопасностью и снижением выпуска продукции.

В целом же в нашей стране картина загрязненности биосферы органическими супертоксикантами совершенно не ясна, а борьба с этим явлением требует больших капиталовложений.

## ЛИТЕРАТУРА

*Александрович Ю., Гумовская И.* – Кухня и медицина. – М., 1991.

*Алексеева-Попова Н.В., Косицын А.В.* Физико-биологические аспекты толерантности растений к тяжелым металлам // Экологические и физиолого-биохимические аспекты антропо-толерантности растений к тяжелым металлам: мат-лы Всерос. конф. (Таллин, 18 дек. 1986 г.). – Таллин, 1986. – С. 55–57.

*Белякова Т.М.* Фтор в почвах и растениях в связи эндемическим флюорозом // Почвоведение. – 1977. – № 8. – С. 55–63.

*Березин Л.В.* Проблема экологического мониторинга на фтор и стронций в связи с мелиорацией солонцовых почв // Система методов изучения почвенного покрова, деградированного под влиянием химического загрязнения: науч. тр. Почвенного института им. В.В. Докучаева. – М., 1992.

*Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 157 с.

*Виноградов А.П., Данилова В.В.* Фтор в почвах СССР // ДАН СССР. – 1948. – Т. 7. – С. 1150–1152.

*Власюк П.А., Мицко В.Н.* Фтор в сельском хозяйстве // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. – Киев, 1967. – Вып. 3.

*Власюк П.А.* Биологические элементы в жизнедеятельности растений. – Киев, 1969.

Влияние длительного применения фосфорных удобрений на накопление в почвах и растениях металлов и токсичных элементов / *Ю.А. Потатуева* [и др.] // Агрохимия. – 1994. – № 11. – С. 98–114.

Влияние золы ирша-бородинских углей на химический состав почвы, растений и почвенную биоту / *О.М. Бойко, Н.Н. Куликова, И.В. Таничева* [и др.] // Агрохимия. – 1996. – № 6.

Влияние уровней загрязнения почв фторидами на циклы азота в агросистемах Прибайкалья / *А.В. Помазкина* [и др.] // Агрохимия. – 2000. – № 12. – С. 62–69.



Влияние фтора на свойства почв в районах промышленных выбросов / *Э.И. Гапонюк* [и др.] // Загрязнение атмосферы, почв и природных вод. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – С. 59.

Влияние фторидов натрия на трансформацию органоминерального компонента почв / *Э.И. Гапонюк* [и др.] // Почвоведение. – 1988. – № 8. – С. 143–148.

Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. – М.: Гидрометеиздат, 1983.

*Габович Р.Д.* Фтор и его гигиеническое значение. – М., 1957.

*Гапонюк Э.И.* Степень и экологические последствия фторидного загрязнения // Гидрометеорология. – Обнинск, 1986. – С. 58.

*Генкель П.А.* Физиология устойчивости растительных организмов // Физиология с.-х. растений. – М., 1967. – Т. 3. – С. 87–123.

Геохимия окружающей среды / *Ю.Е. Саен, Б.А. Ревич, Е.П. Янин* [и др.]. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

Гидрологические особенности Балахтинского месторождения подземных вод: отчет. – Красноярск: Красноярскгидрогеология, 2000.

*Гладушко В.И.* Внесение фтора в почвы с удобрениями // Химизация сельского хозяйства. – 1992. – № 1. – С. 17–21.

*Гладушко В.И.* Техногенное ускорение миграции фтора в природе и ее последствия // Агрохимия. – 1979. – № 2.

*Голов В.И., Каменщикова Н.М.* Фтор в основных компонентах ландшафтов, подверженных промышленным выбросам // Микроэлементы в антропогенных ландшафтах Дальнего Востока. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1985. – С. 4–14.

*Головкин Б.Н.* Переселение травянистых многолетников на Полярный Север. – Л., 1973. – 266 с.

*Головкова Т.В., Сиволобова Т.С.* Фтор в почве окрестностей криолитового завода // Науч. тр. Почвенного института им. В.В. Докучаева. – М., 1992.

ГОСТ 1704.1.02-83. О выполнении работ по определению загрязнения почв. – М.: Госкомприроды СССР, 1990.

*Гришко В.М.* Изменение агрохимических свойств почв, загрязненных фторидами // Агрохимия. – 1996. – № 1. – С. 85–93.

*Гудериан Р.* Загрязнение воздушной среды: пер. с англ. / под ред. *Г.М. Илькуна*. – М.: Мир, 1979.

*Деслер Х.К.* Влияние загрязнения воздуха на растительность. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 184 с.

*Дмитриев Е.Д.* Математическая статистика в почвоведении. – М.: Изд-во МГУ, 1972. – 250 с.

*Дончева А.В.* Ландшафт в зоне воздействия промышленности. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – 96 с.

*Дорофеева Л.М.* Индивидуальная изменчивость сосны обыкновенной по термостойкости. – Свердловск, 1981. – С. 84–90.

*Доспехов Б.А.* Методика полевого опыта. – М.: Колос, 1983. – 336 с.

*Дурмишидзе С.В., Угрехеладзе Д.И., Митатшвили Т.И.* Метаболизм химических загрязнителей атмосферы в растениях // Проблемы фитогигиены и охраны окружающей среды. – Л., 1981. – С. 112–117.

*Евдокимова Г.А.* Микробиологическая активность почв при загрязнении тяжелыми металлами // Почвоведение. – 1982. – № 6. – С. 125–132.

Ежегодник. Загрязнение почв Советского Союза токсикантами промышленного происхождения в 1991 году. – Обнинск, 1992. – Ч. 1–2.

*Ермолов Ю.В.* Фтор в компонентах природных ландшафтов Обь-Иртышского междуречья: дис. ... канд. биол. наук. – Новосибирск, 2002. – 101 с.

*Жовинский Э.Я., Кураева И.В.* Геохимия фтора. – Киев, 1987. – 160 с.

Загрязнение почв и растительного покрова в окрестностях г. Красноярск, Ачинска, Назарова // Загрязнение почв и растений тяжелыми металлами и фтором / *Ю.П. Танделов* [и др.]. – Красноярск, 1991. – С. 28–51.

*Иванов Г.М., Кашин В.К.* Фтор в почвах Забайкалья // Почвоведение. – 2003. – № 2.

Изменение свойств дерново-подзолистой почвы и серозема под влиянием фтора / *Э.И. Гапонюк* [и др.] // Почвоведение. – 1982. – № 4. – С. 148–154.

*Ильин С.Б., Сысо А.И.* Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 226 с.

*Илькун Г.М.* Газоустойчивость растений. Вопросы экологии и физиологии. – Киев, 1971. – 135 с.

*Илькун Г.М.* Загрязненность атмосферы и растения. – Киев, 1978. – 247 с.

*Илькун Г.М., Юдин Ю.Н., Кустовский С.Е.* Сорбция полярных газов листьями древесных растений // Физиология и биохимия культурных растений. – 1983. – Т. 15. – № 5. – С. 482–487.

*Илькун Г.М., Мотрук В.В.* Поглощение и выделение ионов корнями растений в загрязненной атмосфере// Физиология растений. – 1980. – Т. 27. – Вып. 1. – С. 150–156.

*Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

*Крайнов С.Р., Швец В.М.* Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.

*Крейдман Ж.Е.* Накопление фтора в почвах при многолетнем внесении суперфосфата //Плодородие почв и эффективность удобрений. – Кишинев, 1992. – С. 55–63.

*Кремленкова Н.П., Гапонюк Э.И.* Изменение состава гумуса и ферментативной активности почв под влиянием фторида натрия // Почвоведение. – 1984. – № 4. – С. 73–77.

*Кремленкова Н.П., Гапонюк Э.И.* Принципы дифференциации почв по устойчивости фторидов // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. – Л., 1989. – С. 249–253.

*Кремленкова Н.П.* Опыт составления прогнозных карт опасности фторидного загрязнения почв (на примере Московской области) // Почвоведение. – 1995. – № 9. – С. 1166–1172.

*Крошенкова Н.П.* Накопление и перераспределение техногенного фтора в почвах южной части нечерноземной зоны //Почвоведение. – 1993. – № 9. – С. 87–93.

*Кудзин Ю.К., Пашова В.Т.* //Агрохимия. – 1978. – № 12. – С. 92.

*Кулагин Ю.З.* Древесные растения и промышленная среда. – М.: Наука, 1974.

*Курова Н.П., Саидова С.Н.* Аккумуляция растениями фтора из воздуха вблизи Таджикского алюминиевого завода. – Душанбе, 1985. – 13 с.

*Литвинович А.В., Павлова О.Ю.* Фтор в системе почва–растение при применении в сельском хозяйстве средств химизации и загрязнения объектов природной среды техногенными выбросами// *Агрохимия*. – 2002. – № 2. – С. 66–76.

*Литвинович А.В., Павлова О.Ю., Лаврищев А.В.* Миграция фтора в почвах различных природно-климатических областей// *Агрохимия*. – 1999. – № 6. – С. 74–81.

*Макарикова Ф.П.* Агрохимическая оценка фосфатов сибирских месторождений // *Агрохимия*. – 1986. – № 4.

*Маккленахен Д.Р.* Изменения в лесном сообществе в связи с загрязнением воздуха // *Взаимодействие лесных экосистем и атмосферных загрязнителей*. – Таллин, 1982. – С. 79–96.

*Мамаев С.А.* Формы внутривидовой изменчивости древесных растений (на примере сем. Pinaceae). – М., 1972. – 284 с.

*Маховская М.А., Илькун Г.М.* Приспособление растений к условиям загрязненного воздуха промышленными и автотранспортными выбросами// *Теория и методы интродукции растений и зеленого строительства: мат-лы республ. конф.* (Киев, 1978 г.). – Киев, 1980. – С. 151–153.

*Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А.* Химия гербицидов и регуляторов роста растений. – М., 1962.

Методические указания по агрохимическому обследованию почв сельскохозяйственных угодий. – 2-е изд. – М., 1985.

Методические указания по ионометрическому определению содержания фтора в растительной продукции, кормах и комбикормах. – М., 1995.

Методические указания по проведению мониторинга на реперных участках. – 12-е изд., перераб. и доп. – М., 1996. – 14 с.

*Минеев В.Г.* Агрохимия и биосфера. – М.: Колос, 1984.

*Минеев В.Г.* Агрохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1990.

*Минеев В.Г.* Экологические проблемы агрохимии. – М.: Изд-во МГУ, 1988.

*Моршина Т.Г.* Локальное загрязнение природной среды фтором // Импактное загрязнение почв металлами и фторидами. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – С. 128.

*Негруцкий С.Ф., Приседский Ю.Г., Еремка Е.В.* Закономерности проникновения химических загрязнителей в организме высшего растения // Проблемы фитогигиены и охраны окружающей среды. – Л., 1981.

*Николаевский В.С.* Биологические основы газоустойчивости растений. – Новосибирск, 1979. – 280 с.

О состоянии окружающей природной среды Красноярского края в 2000 году (ежегодный доклад). – Красноярск, 2001. – 252 с.

*Оглоблина Р.И.* Влияние фтористых и сернистых соединений на численность и состав почвенной микрофлоры Минусинской котловины // Основные вопросы агрохимии и почвоведения. – Пушкино, 1977. – С. 241–247.

*Окороков В.В.* Химическая мелиорация солонцов в Казахстане // Земледелие. – 1991. – № 10. – С. 46–48.

Отчет комплексной экспедиции в г. Красноярск / Институт прикладной геофизики. – М., 1988.

*Павлов И.Н.* Древесные растения в условиях техногенного загрязнения. – Улан-Уде, 2006.

*Пашова В.Т.* Содержание фтора в почве и растениях // Агрохимия. – 1980. – № 10. – С. 165–171.

*Перельман А.И.* Геохимия биосферы. – М., 1973. – 167 с.

*Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. – М., 1975. – 341 с.

*Петрухин И.В.* Корма и кормовые добавки. – М.: Росагропромиздат, 1989. – С. 15.

Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды центральных систем питьевого водоснабжения: Санитарные правила и нормы (№4630-88). – М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1984. – 111 с.

*Помазкина Л.В., Л.Г. Котова, О.В. Репнина.* Биохимические циклы азота в агроэкосистемах на техногенно загрязняемых почвах лесостепи Прибайкалья // Почвоведение. – 1999. – № 6. – С. 779–784.

*Постников А.В., Чумаченко И.Н., Кривопуст Н.А.* Влияние различных форм фосфорных удобрений на плодородие и накопление тяжелых металлов в почвах и растениях // Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах. – М., 1994.

Поступление фтора в почву и растения и методы его определения /А.А. Седова [и др.] //Агрохимия. – 1984. – № 6. – С. 113–120.

*Рожков А.С., Михайлова Т.А.* Действие фторсодержащих эмиссий на хвойные деревья. – Новосибирск, 1989. – 130 с.

*Потатуева Ю.А., Капаева М.Н.* Поступление фтора из удобрений в растения и влияние его на урожай // Химия в сельском хозяйстве. – 1978. – № 9. – С. 40–47.

*Рэуце К., Кырстя С.* Борьба с загрязнением почвы. – М.: Агропромиздат, 1986. – 221 с.

*Самойлова Т.С.* Микрофлора и активность биохимических процессов в почвах, загрязненных тяжелыми металлами (обзор) // С.-х. биология. – 1985. – № 9. – С. 13–22.

Санитарные нормы допустимых концентраций токсичных веществ в почве. СанПиН 42-126-4433-87. Методы определения загрязняющих веществ в почве. – М., 1988.

*Сараев В.Г.* Содержание фтора в почвах Минусинской котловине в зоне воздействия алюминиевого завода //Почвоведение. – 1993. – № 2.

*Семендяева Н.В.* Стронций и фтор в солонцовых комплексах Западной Сибири и их динамика при мелиорации фосфогипсом //Науч. тр. Почвенного института им. В.В. Докучаева. – М., 1992.

*Семендяева Н.В., Л.А. Жеронкина.* Влияние фтора и фосфора на урожай и химический состав овса, возделываемого на солонцах // Агрохимия. – 1988. – № 4. – С. 57–63.

*Смит У.Х.* Поглощение загрязняющих веществ растениями // Загрязнение воздуха и жизнь растений. – Л., 1988. – С. 461–499.

*Стрижова Г.П., Синкевич З.А.* Фтор в гранулометрических фракциях почвы // Бонитировка, генезис и химия почв Молдавии. – Кишинев, 1979. – С. 127.

*Сысо А.И.* К вопросу об изучении I, Br, F, Sr, Li, Cs, Rb в природных объектах юга Западной Сибири // Сиб. экол. вестн. – 1998. – № 6.

*Таланова Г.А., Хмелевский Б.Н.* Санитария кормов: справ. – М.: Агропромиздат, 1991.

*Танделов Ю.П.* Загрязнение почв и растительного покрова фтором в Красноярском крае // Загрязнение почв и растений фтором и тяжелыми металлами. – Красноярск, 1996.

*Танделов Ю.П.* Фтор в биоценозах Красноярского края. // Химия в сельском хозяйстве. – 1997. – № 1. – С. 29–31.

*Танделов Ю.П.* Фтор в системе почва–растение. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – С. 56–66.

*Танделов Ю.П., Огиков Д.А.* Влияние уровней содержания фторидов в почве на урожайность и загрязнение сельскохозяйственных культур // Почвы Сибири: особенности функционирования и использования: сб. ст. – Красноярск: Изд-во КрасГАУ, 2002. – С. 141–147.

*Таранков В.И., Матвеев С.М.* Содержание тяжелых металлов в сосновых биогеоценозах при аэральном техногенном загрязнении // Лесоведение. – 2000. – № 1. – С. 39–45.

*Трошин А.С.* Проблема клеточной проницаемости. – М.; Л., 1956.

*Труфанов А.И.* Пресные железо- и фторсодержащие природные воды Вологодской области и экологические проблемы их использования // Метеорология и гидрология. – 1997. – № 2. – С. 111–115.

*Филиппова Г.Р., Власова Н.А., Иванов А.В.* Микроэлементы в биосфере и применение их в сельском хозяйстве и медицине Сибири и Дальнего Востока. – Улан-Удэ, 1971. – С. 102.

*Филимонова Л.Г.* Геохимия фтора в зоне гипергенеза областей многолетней мерзлоты. – М., 1977. – 152 с.

*Халитов Л.А.* О необходимости исключения фтора из состава минеральных удобрений. – М., 1976.

Химия окружающей среды. – М., 1982.

*Цаплин Г.В.* Эффективность извести и удобрений как средств рекультивации при фторидном загрязнении дерново-подзолистой почвы // Агрохимия. – 1994. – № 3. – С. 81–88.

*Школьник М.Я.* Микроэлементы в жизни растений. – Л.: Наука, 1974. – 323 с.

Эмиссия углерода и азота в атмосферу на техногенно загрязняемых почвах Прибайкалья / *Л.В. Помазкина, Е.В. Лубнина, Л.Г. Котова* [и др.] // Агрохимия. – 1997. – № 4. – С. 64–69.

*Янин Е.П.* Фтор в питьевых водах г. Соранска и его гигиеническое значение. – М.: ИМТПЭ, 1996. – 58 с.

*Ballantyne D.J.* Fluoride inhibition of the Hill reaction in bean chloroplasts // *Atmos. Environ.* – 1972. – № 6. – P. 267.

*Bonte I., Cantuel I.* Pollution par les poussières de goudrons émises au cours de la fabrication de l'aluminium: étude des inu-mescences observées chez les végétaux // *Phytiat-phyto-pharmacie.* – 1981. – Vol. 30. – № 2. – P. 71–77.

*Chhabra R., Singh A., Abrol I.P.* Fluorine in sodic soil // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* – 1980. – № 44. – P. 33.

*Darsen S., Widdowson A.E.* Soil Fluoride. – *J. of S. Science.* – 1971. – Vol. 22. – № 2. – P. 210–221.

*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.

*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.

*Groth E.* Fluoride pollution // *Environment.* – 1975. – Vol. 17. – P. 29.

*Greszta J., Braniewski S., Nosek A.* The sensitivity of the seedlings of *P. silvester*, *P. nigra*, *P. abies* to ducts from 10 industrial works introduced into the soil // *Fragm. Florist, et geobot.* – 1982 (1983). – Vol. 28. – № 1. – P. 53–65

*Kabata-Pendias A.* Effect of inorganic air pollutants on the chemical balance of agricultural ecosystems, paper presented in UNECE Symp. on Effects of air borne Pollution on Vegetation. – Warsaw, August 20, 1979. – P. 134.

*Kronberger W., Halbwachs G.* Distribution of fluoride in *Zea mays* grown near aluminium plant // *Fluoride.* – 1978. – № 12. – P. 129–135.

*Mengel K., Kirkby E.A.* Principles of plant nutrition // *International Potash Institute, Worblaufen.* – Bern, 1978. – P. 593.

*Moyer D. Thomas.* Impact of air pollution on plants // *Air pollution.* – Geneva, 1962.

Presence of fluoro-organic compounds in higher plants / *J.A. Miller [et al.].* – *Fluoride.* – 1973. – № 6. – P. 203.



*Omuetti J.A., Jones R.L.* Soil Sci. Soc. Amer. J. – 1980. – Vol. 44. – № 2. – P. 771.

*Rao D.N. Pal D.* Effect of fluoride pollution on the organic matter content of soil //Plant soil. – Vol. 49. – № 3. – 1978.

*Russel S., Swiecicki C.* Fluorine effects on biological activity of black earth and pseudopodsolic soil //Rosz. Nauk. Poln. – 1978. – Vol. 103a. – P. 47.

*Weistein L.H.* Fluoride and plant life //J. Occup. Med. – Vol.10. – P. – 1977.

*Научное издание*

**ФТОР В СИСТЕМЕ ПОЧВА–РАСТЕНИЕ**

ТАНДЕЛОВ Юрий Павлович

*Редактор Н.А. Семенкова*

*Дизайн обложки Д.В. Семенков*

Подписано в печать 30.04.2012. Усл. печ. л. 9,25. Тираж 500 экз.  
Отпечатано в Красноярской городской типографии,  
г. Красноярск, ул. Бограда, 93а. Тел.: (83912) 21-76-76,  
e-mail: gortip@mail.ru.