

## Формирование техногенных аномалий фтора в наземных экосистемах Сибири: биологическая сорбция, мониторинг, возможности снижения негативного воздействия

И. Н. ПАВЛОВ

*Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, 50/28  
E-mail: forester24@mail.ru*

Статья поступила 20.05.2013

### АННОТАЦИЯ

Изучено влияние выбросов алюминиевых заводов в атмосферу на аккумуляцию фтора почвой и растениями, а также на изменение химического состава в листьях древесных растений. Установлено, что отношение валового содержания фтора к экстрагируемому широко изменяется в зависимости от вида растения. При этом для газоустойчивых растений характерна повышенная зольность листьев (за счет К, Р, Са и др.) и увеличение отношения общего содержания фтора к его водорастворимой части. Устойчивость растений к поступающему в ткань фтору зависит от способности организма переводить токсикант в нерастворимые, не участвующие в физиологических процессах формы, т. е. от наличия в ткани элементов с высокой осаждающей способностью. Установлено, что для газоустойчивых видов характерна высокая способность ограничивать поступление фтора через корни, а также его миграцию по растению (особенно к органам, определяющим дальнейшее развитие организма).

**Ключевые слова:** фтор, техногенное загрязнение, древесные растения.

По вредности техногенных эмиссий заводы, производящие алюминий, составляют наиболее токсичную группу (при производстве одной тонны алюминия выбрасывается от 7 до 40 кг соединений фтора, обладающего высокой токсичностью для фотосинтезирующих организмов) [Танделов, 2012]. Несмотря на высокую химическую активность фтора, его биогенная миграция чрезвычайно мала. Живой организм в среднем содержит 5 мг/кг фтора. Рассчитанный коэффициент биофильности (отношение среднего количества элемента в живом веществе к его среднему содержанию в литосфере) составляет 0,007, что значительно ниже, чем у хло-

ра (1,1), брома (0,75) и близко к значениям для кремния (0,01) и никеля (0,008) [Перельман, 1973]. При этом, несмотря на отсутствие явной необходимости фтора для растительного организма, из атмосферного воздуха растения поглощают фтор более эффективно, чем любую другую загрязняющую примесь, что определяется его высокой реакционной способностью [Смит, 1988].

Увеличение степени загрязнения способствует разрушению структуры, изменению кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных свойств почв, а также усилению подвижности гумусовых веществ, нарушению циклов азота в агроэкосистемах, негативно

влияющих на почвенный микробный комплекс и биологическую активность [Кремленкова, 1996; Помазкина и др., 1999; Сараев, Евстропьева, 2000].

Характер и глубина воздействия загрязнителя воздуха на растения зависят от количества токсичных веществ, их химических свойств, а также от определяемой генотипом и условиями среды устойчивости растений. Благоприятные почвенные и климатические условия определяют более высокую безвредную концентрацию фтора в листьях [Илькун, 1978]. Наибольшую опасность представляют воднорастворимые соединения фтора. Концентрация лабильного водорастворимого фтора в растении зависит от процессов поглощения, распределения, связывания в устойчивые комплексы и выведения. 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 процессе накопления фитотоксикантов [Илькун, 1978]. Наиболее устойчивыми являются комплексы с элементами, расположенными в больших периодах периодической системы со степенью окисления от 3 до 5 [Филимонова, 1977]. Плохой растворимостью в воде и, следовательно, низкой подвижностью и токсичностью, характеризуются соединения фтора с кальцием, магнием, медью, железом (в порядке увеличения растворимости). Отличаются высокой растворимостью KF, NaF,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [Габович, 1957].

Роль живых организмов (растения, микробиоценозы и др.) в удалении токсичных веществ из активного участия в биосфере исключительно важна и незаменима. Их эффективность определяется всеми видами газоустойчивости, среди которых особое место занимает биохимическая, во многом определяющая физиологическую, анатомическую, феноритмическую, анабиотическую, популяционную, ценотическую и другие виды устойчивости.

Биохимическая толерантность растений к токсическим веществам складывается из ряда процессов:

– ограничение поступления за счет селективного поглощения ионов и понижения про-

ницаемости мембран [Фуксман и др., 1998]. В то же время установлено, что, несмотря на большую сопротивляемость дугласии к поглощению фтора, деревья этой породы более чувствительны к нему, чем ель европейская и сосна обыкновенная [Karolewski et al., 2000]. Видимо, в растениях более эффективны другие ниже перечисленные механизмы:

– иммобилизация в неактивных формах (осаждение в виде труднорастворимых неорганических соединений, образование прочных комплексов);

– изменение характера метаболизма, адаптация к замещению физиологического элемента токсичным в энзиме;

– удаление ионов из растения при вымывании и выделении [Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989].

Накопление щелочных и щелочно-земельных элементов (K, Ca, Mg) может увеличивать буферную емкость цитоплазмы и клеточного сока и способствовать нейтрализации поглощаемых анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) и, возможно, тяжелых металлов [Рожков, Михайлова, 1989]. Насыщенность клеток свободными минеральными катионами задерживает наступление в них необратимых изменений.

Среди методов биологической очистки особое место занимает биофильтрация токсичных элементов в биомассе ткани растений. Установлено эффективное связывание стронция в процессе фильтрации растворов на колонках из измельченной ткани водяного папоротника *Azolla* с вытеснением ионов калия, натрия, магния и кальция [Cohen-Shoel et al., 2002]. При этом ионы калия и натрия вытеснялись на ранних стадиях фильтрации, а более прочно связанные ионы кальция и магния – на поздних. Предварительная нагрузка связывающих мест металлов ионами калия способствовала более эффективному удалению тяжелых металлов из растворов при их последующей фильтрации через растительную биомассу.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследования охватили все основные составляющие влияния выбросов алюминиевых заводов в атмосферу на древесные растения.

С целью изучения аккумуляционных процессов фтора в системе растительный ярус – почвы брали смешанные образцы почвы и древесных растений (листья и побеги) (29–30 августа) в зоне распространения выбросов заводов по производству алюминия (0,5–2,5 км с наветренной стороны), расположенных в Сибири (г. Красноярск, КраЗ; г. Братск, БраЗ). Параллельно с взятием образцов для химического анализа на постоянных пробных площадях определяли биометрические показатели древесных растений (радиальный и линейный прирост, фотосинтезирующая поверхность), состояние, семеношение.

Определение фтора проводилось методом, основанным на измерении потенциала ионоселективного электрода в зависимости от активности ионов фтора в растворе. Способ предусматривает возможность определения двух форм фтора – общего и водорастворимого [Временные методические рекомендации..., 1983]. Содержание кальция, калия, фосфора, золы определялось спектрографическим методом [Спектрографическое определение..., 1974].

Так как токсичность фтора определяется растворимостью его соединений, разработан метод, основанный на способности растений связывать поступающий фтор в неподвижные малотоксичные соединения. Растертую навеску свежих листьев заливали разбавленным раствором фтористого натрия (0,0221 %). Для исключения стороннего связывания фтора растирание проводилось без добавления стекла или кварцевого песка. Навеска листьев получалась из смешанного образца от 10 экз. древесных растений, взятых в относительно чистом от атмосферного загрязнения районе.

Потенциометрическим методом с фторселективным электродом определяли равновесную концентрацию ионов фтора. Разница между исходной концентрацией и остаточной – количество фтора, переведенного в недиссоциируемые соединения. Количество ионов фтора, переведенного в неподвижные соединения, служит оценочным параметром, характеризующим устойчивость растений к содержащемуся в воздухе фтору.

Были выбраны древесные виды, существенно различающиеся по степени газоустойчивости. Выводы об устойчивости сделаны на основании исследований (учитывалось

состояние, некроз листьев, радиальный прирост, линейный прирост побегов). Сосна обыкновенная, ель сибирская, пихта сибирская из-за ярко выраженных признаков повреждения, часто приводящих к гибели, отнесены к неустойчивым видам. В свою очередь, тополь бальзамический, ива корзиночная, кизильник черноплодный, вяз приземистый характеризуются слабыми повреждениями даже в условиях высокого загрязнения выбросами алюминиевого завода. Береза повислая, тополь дрожащий, жимолость татарская имеют среднюю и сильную степень повреждения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Атмосферное загрязнение оказывает как прямое воздействие на формирование химического состава ассимилирующих органов растений (аккумуляция поллютантов, выщелачивание элементов питания), так и косвенное, через почву, в результате чего нарушается снабжение растений питательными веществами из-за повышения кислотности почвы и накопления в ней загрязняющих веществ (рис. 1). Снижение негативного воздействия должно осуществляться, в первую очередь, за счет совершенствования технологии производства и очистки (растения эффективны для мониторинга), а также, как дополнение, – за счет снижения распространения выбросов в санитарно-защитной зоне (СЗ). Чем более эффективно растения и экосистема переводят токсичные соединения в неподвижные формы, тем выше ее устойчивость и эффективнее выполнение задач, возложенных на СЗЗ.

Твердые выбросы завода при осадении за многолетний период образовали техногенный слой до 5 см, который препятствует нормальному процессу увлажнения и воздухообмена почв. В непосредственной близости от завода в подфакельном пространстве в верхнем горизонте почвы содержится 5–6 г/кг общего фтора и более 0,25 г/кг водорастворимого (рис. 2). На глубине 45–90 см концентрация фтора, особенно экстрагируемого, значительно снижается, оставаясь, однако, в 10–16 раз выше контрольных значений. С удалением от завода установлено снижение концентрации фтора, особенно в верхнем слое (рис. 3).

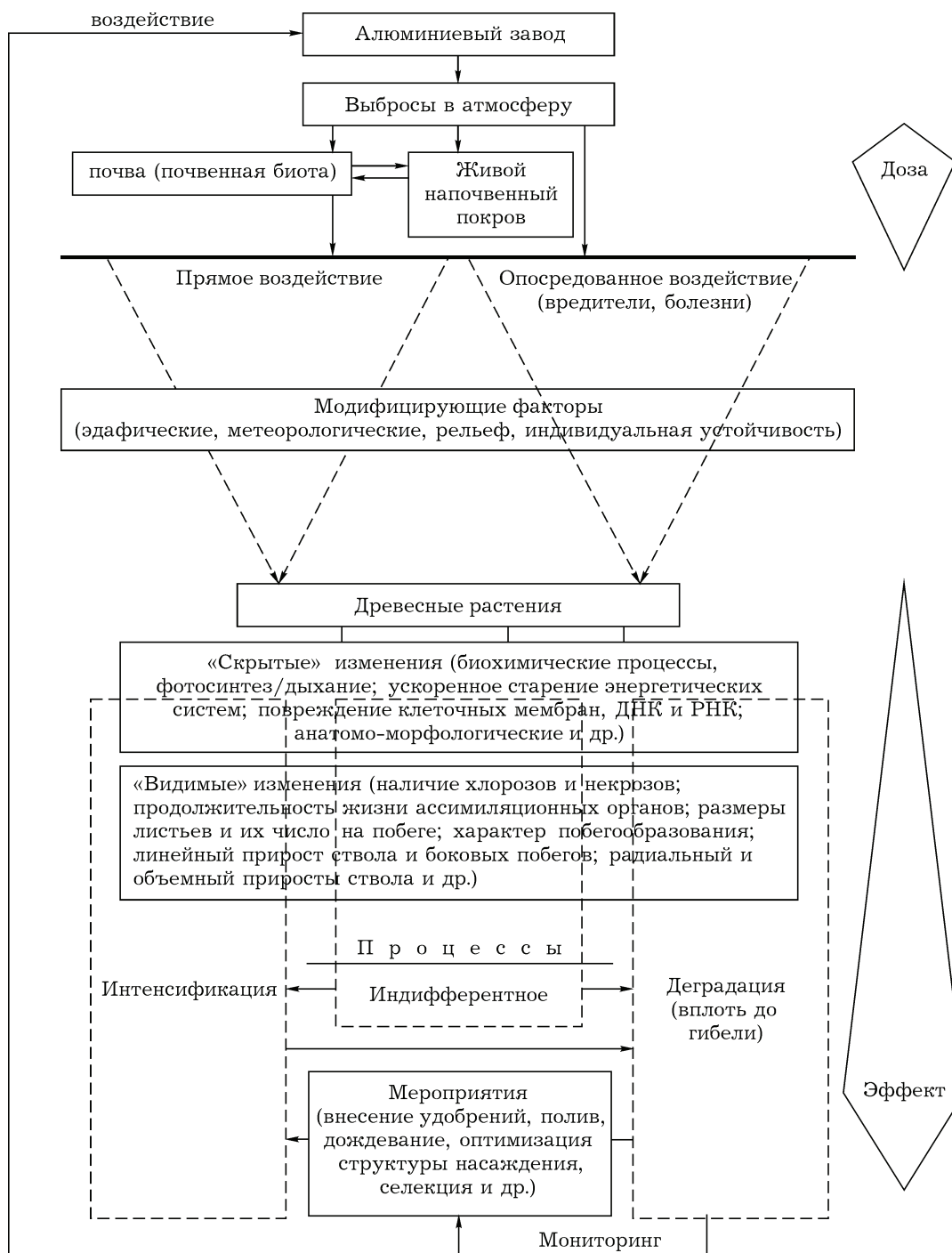


Рис. 1. Влияние техногенных аэровыбросов на древесные растения

Мощные техногенные потоки, особенно хронического действия, могут изменять всю геохимическую обстановку и вызвать коренную перестройку всего ландшафта. Одним из первых этапов деградации является разрушение ландшафтно-геохимических барьеров,

нарушение буферности ее компонентов. Поэтому в зоне действия мощных источников загрязнения необходимо предусмотреть создание искусственных ландшафтно-геохимических барьеров в санитарно-защитной зоне, усиленных для локализации

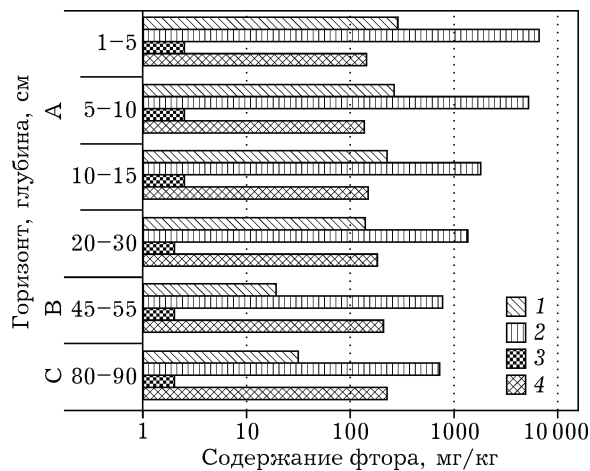


Рис. 2. Профиль содержания фтора в обыкновенных черноземах (под факелом КрАЗа на удалении 0,5 км: 1 – воднорастворимый фтор, 2 – общий фтор; контроль: 3 – воднорастворимый фтор, 4 – общий фтор)

конкретных загрязняющих веществ, максимально ограничивающих распространение техногенных ореолов.

В связи с тем, что почвы являются регуляторами многих важнейших процессов миграции веществ в ландшафте, встает необходимость формирования ее высоких буферных свойств. Фтористые соединения, загрязняющие почву, относительно быстро перерабатываются природными геохимическими процессами, подвергаются химическим изменениям, переходят в инертные малоподвижные

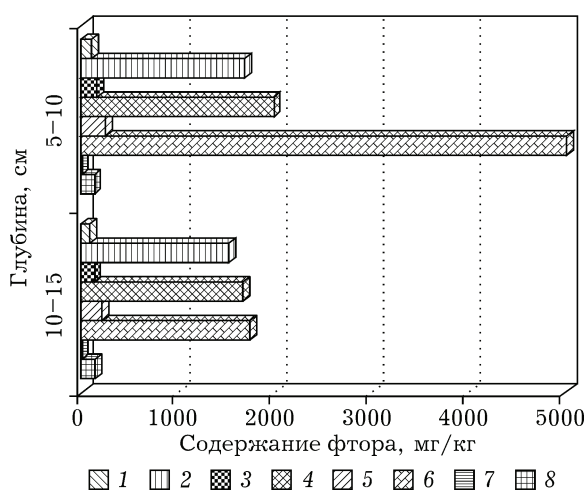


Рис. 3. Профиль содержания фтора в обыкновенных черноземах (1, 3, 5, 7 – воднорастворимый фтор; 2, 4, 6, 8 – общий фтор; под факелом КрАЗа: 1, 2 – на удалении 2,5 км; 3, 4 – на удалении 1,5 км; 5, 6 – на удалении 0,5 км; 7, 8 – контроль)

формы и утрачивают токсичность. Однако высокая стабильность процессов, протекающих в почвенном профиле, небезгранична, и превращение грунта в непригодный для роста может наступить после превышения нейтрализующих возможностей. О нарушении буферности почвы около КрАЗа свидетельствует увеличение доли экстрагируемого фтора с возрастанием уровня загрязнения.

Во многом буферность почвы зависит от ее химического и механического состава. Проведенное в лабораторных условиях определение связывания фторид-иона различными веществами позволило построить следующий ряд, характеризующий способность нейтрализовать подвижный фтор: обесфторенный фосфат > мел + гипс (1:1) >> глина > почва (обыкновенный чернозем) > песок. Таким образом, при создании защитных насаждений для формирования геохимических барьеров следует предусмотреть дополнительное внесение обесфторенного фосфата, являющегося инактиватором фтора и источником фосфора, кальция для растений, а также заделывание корневой системы при посадке грунтом с высоким содержанием глинистой фракции.

Наибольшее количество фтора обнаружено в листьях устойчивых видов – тополя бальзамического, вяза приземистого (соответственно 4,53 и 4,18 г/кг воздушно-сухой массы) (рис. 4).

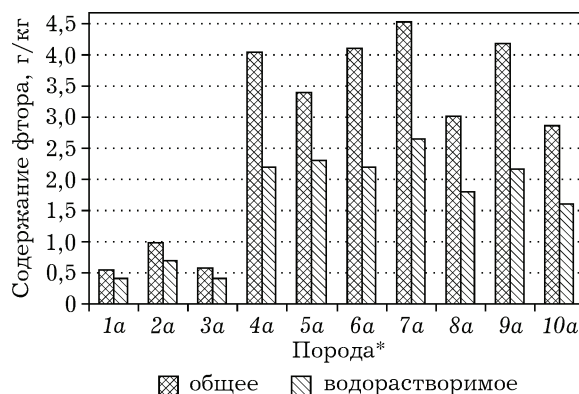


Рис. 4. Содержание фтора в листьях деревьев и кустарников (a – под факелом алюминиевого завода; 1\* – сосна обыкновенная (хвоя 1 года); 2 – лиственница сибирская; 3 – ель сибирская (хвоя 1 года); 4 – кизильник черноплодный; 5 – береза повислая; 6 – карагана древовидная; 7 – тополь бальзамический; 8 – ива корзиночная; 9 – вяз приземистый; 10 – ива козья)



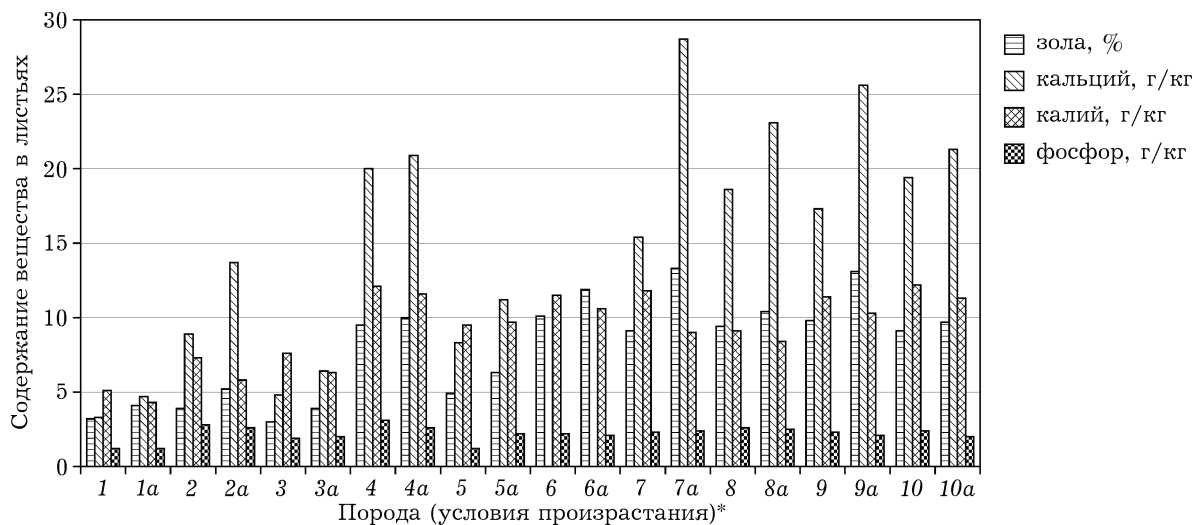


Рис. 5. Изменение химического состава листьев (29–30.08) (обозначения см. на рис. 4)

Установленная концентрация фтора в листьях березы, сосны, ели, лиственницы является критической. При более высоком уровне загрязнения указанные растения погибают. Отношение общего содержания фтора к его водорастворимой части выше у устойчивых видов.

Влияние выбросов алюминиевого завода не ограничивается изменением в концентрации фтора. В ходе наших исследований обнаружено заметное увеличение содержания кальция в листьях вяза приземистого, ивы корзиночной, тополя бальзамического, караганы древовидной, березы повислой, сосны обыкновенной, лиственницы сибирской, ели сибирской (121–186 % от контрольных значений) при сопряженном накоплении фтора (рис. 5). В листьях ивы козьей и кизильника черноплодного содержание кальция в условиях высокого атмосферного загрязнения фтором возрастает всего на 5–10 %.

Так как кальций является антагонистом калия в растительной клетке, увеличение содержания одного из них не может оставить без изменения концентрацию другого. Для всех изученных видов, за исключением березы, характерна тенденция: с увеличением количества кальция снижается содержание калия. Максимальное обнаруженное уменьшение в содержании калия составляет 24 % у тополя. Для него обнаружено и максимальное увеличение концентрации кальция (на 86 %).

В содержании фосфора не обнаружено каких-либо закономерностей. Некоторое умень-

шение (16 %) было характерно для ивы и кизильника, у которых не отмечалось заметных изменений в содержании кальция и калия.

Боле обобщенным показателем изменения катионного обмена является зольность листьев. В целом влияние фторидного загрязнения на зольность аналогично его влиянию на кальций. Значительное увеличение наблюдалось для тополя. В целом, закономерности в изменении химического состава были общими для растений, находящихся в зоне распространения выбросов как Красноярского, так и Братского алюминиевых заводов.

Устойчивость растений к поступающему в ткань фтору зависит от способности растительного организма переводить токсикант в нерастворимые, не участвующие в физиологических процессах формы, т. е. от наличия в ткани элементов с высокой осаждающей способностью. Установлено, что с увеличением повреждения возрастает количество вымываемого фтора [Илькун, Мотрук, 1976]. Это говорит о том, что гибель организма наступает после полного связывания фтором свободных ионов, т. е. исчерпания буферных способностей организма, когда количество поступающих фтор-ионов превышает способность данного растения обезвредить их.

Отношение валового содержания фтора к экстрагируемому широко изменяется в зависимости от вида растения. Для устойчивых видов характерно большее увеличение в со-

держании валового фтора по сравнению с экстрагируемым. Так как токсичность вещества для организма определяется скоростью его метаболизации и нейтрализации, то перевод подвижных ионов фтора (экстрагируемых водой) в неподвижные может служить оценочным параметром, определяющим устойчивость растений.

Отмеченные закономерности изменения химического состава от количества поглощенных соединений фтора подтверждает возможность его перевода в нетоксичные соединения. Между отношением общего фтора к его экстрагируемой части (А) с одной стороны и содержанием К, Р, Са, золы с другой просчитаны парные коэффициенты корреляции. По степени уменьшения они образуют ряд:  $r_{(A/C_{зол.})} = 0,90$ ;  $r_{(A/Ca)} = 0,90$ ;  $r_{(A/K)} = 0,87$ ;  $r_{(A/P)} = 0,41$ .

“Поскольку каждый из ионов выполняет некую специфическую для него функцию, то, естественно, ионный гомеостаз должен характеризоваться определенным отношением между отдельными ионами, и отклонения в таком соотношении обычно сопровождаются изменением клеточной функциональной активности” [Перельман, 1973]. Нарушение ионных равновесий во внутриклеточном растворе создает предпосылку общего расстройствостройной системы ультраструктуры. Физиологическое равновесие ионов в клетке играет первостепенную роль в поддержании структурной целостности и функционирования организма. Первопричиной проявления токсического действия солей является антагонистическое и синергетическое взаимоотношение различных ионов в растении [Азимов, 1974]. Из этого следует, что чем эффективнее осуществляется в растении перевод токсичных ионов в неподвижные соединения, тем устойчивее оказывается данный вид.

Хорошим параметром, позволяющим оценить способность растительного организма связывать поступающий активный фтор в неподвижные соединения (например, фтористый кальций), может служить отношение общего количества фтора к его экстрагируемой части ( $F_0/F_3$ ). В целом, у устойчивых видов во всех органах растений данное отношение существенно больше. Увеличение отношения  $F_0/F_3$  наблюдается с уменьшением

уровня загрязнения для всех изученных видов. Отношение так же выше в коре и древесине. Наблюдается увеличение показателя и с утолщением корней.

Существенное влияние на концентрацию адсорбированного листьями фтора оказывает пространственное местоположение дерева в насаждении и возраст листьев. Так, нами обнаружено, что концентрация фтора в листьях тополя, растущего в групповых посадках на заветренной стороне, составляет 64 % от содержания на наветренной стороне. Листья, взятые с нижней части побега тополя, содержали 2,5 г/кг фтора, в то время как молодые листья – 0,5 г/кг в абсолютно сухом состоянии.

В литературных источниках отмечается, что без каких-либо ограничений, связанных с проблемами различного прироста биомассы, в качестве индикатора может использоваться только древесная кора [Перельман, 1973]. С нашей точки зрения данное положение не всегда верно: в то время как в коре побегов тополя, средних по приросту, содержится валового фтора 1,92 г/кг абсолютно сухой массы и экстрагируемого – 0,72 г/кг, в коре побегов, отличающихся в несколько раз большим приростом, содержится соответственно 0,54 и 0,17 г/кг. Полученные данные подчеркивают не только необходимость строгой регламентации при отборе образцов на загрязнение фтором, но и доказывает важность процессов регенерационной устойчивости.

Сеянцы караганы древовидной и жимолости татарской, выращенные под факелом алюминиевого завода (0,5 км), существенно отличаются между собой по газоустойчивости, что хорошо проявляется в ростовых процессах и степени некрозов листьев. По содержанию фтора в листьях различие между особями невелико (табл. 1).

Существенно больше фтора, особенно его экстрагируемой части, у жимолости в коре и древесине. Наибольшая разница в концентрации токсиканта обнаружена при сравнении химического состава тонких корней. Так, содержание фтора в корнях < 0,5 мм у жимолости в 2,4 раза больше, чем у караганы. Возможно, это объясняется более высокой фторнепропускающей способностью корней караганы.

Т а б л и ц а 1

## Содержание фтора в органах семян, растущих под факелом алюминиевого завода (0,5 км), г/кг

Порода	Показатель	Листья	Кора	Древесина	Корни	
					< 0,5 мм	>0,5 мм
Карагана древовидная	F <sub>o</sub>	2,99	0,55	0,09	1,04	0,44
	F <sub>з</sub>	1,82	0,24	0,03	0,41	0,14
	F <sub>o</sub> /F <sub>з</sub>	1,6	2,3	3,0	2,5	3,1
Жимолость татарская	F <sub>o</sub>	3,42	0,60	0,11	2,42	0,64
	F <sub>з</sub>	1,99	0,29	0,04	1,02	0,22
	F <sub>o</sub> /F <sub>з</sub>	1,7	2,1	2,8	2,4	2,9

П р и м е ч а н и е. F<sub>o</sub> – фтор общий; F<sub>з</sub> – фтор водорастворимый.

Интересные результаты выявляются из анализа содержания фтора в органах растений (табл. 2). В условиях высокого содержания фтористых соединений в воздухе их преобладающая часть обнаружена в листьях (до 80 %). Затем в ряду уменьшения концентрации стоят кора и древесина. При фоновом уровне загрязнения распределение более равномерное. Под факелом завода у видов с низкой устойчивостью (береза повислая, черемуха обыкновенная) процентное содержание фтора в древесине значительно выше (6,9 % общего и 4,6 % экстрагируемого от суммарного содержания в листьях, коре и древесине), чем у устойчивого тополя (соответственно 1,4 и 0,8 %). При определении содержания фтора в сформировавшихся почках выявлено его высокое содержание у черемухи и низкое у тополя, особенно экстраги-

руемой части (соответственно 0,21 и 0,02 г/кг), что отражается на формировании растущих листьев. Меньшее количество экстрагируемого фтора, т. е. его активных воднорастворимых соединений, свидетельствует о способности устойчивых видов образовывать нерастворимые комплексы.

Полученные результаты подчеркивают важность процессов локализации токсикантов в листьях, предупреждающих их миграцию по растению. В дальнейшем в процессе опадения организм освобождается от избытка соединений фтора. Отношение валового содержания фтора к экстрагируемому широко изменяется в зависимости от вида растения. Для устойчивых видов характерно большее увеличение в содержании валового фтора по сравнению с экстрагируемым. Так как токсичность вещества для организма определя-

Т а б л и ц а 2

## Содержание фтора в листьях, коре, древесине и почках растений в разных условиях произрастания (30.08)

Порода		Содержание в г/кг воздушно-сухой массы											
		в листьях			в коре			в древесине			в почках		
		F <sub>o</sub>	F <sub>з</sub>	F <sub>o</sub> /F <sub>з</sub>	F <sub>o</sub>	F <sub>з</sub>	F <sub>o</sub> /F <sub>з</sub>	F <sub>o</sub>	F <sub>з</sub>	F <sub>o</sub> /F <sub>з</sub>	F <sub>o</sub>	F <sub>з</sub>	F <sub>o</sub> /F <sub>з</sub>
Тополь бальзамический	1	0,146	0,056	2,6	0,082	0,023	3,6	0,071	0,016	4,4	0,096	0,020	4,8
	2	4,530	2,650	1,7	1,915	0,715	2,7	0,089	0,028	3,2	0,867	0,103	8,4
	3	0,795	0,410	1,9	0,363	0,130	2,8	0,096	0,028	3,4	–	–	–
Черемуха обыкновенная	1	0,083	0,041	2,0	0,031	0,012	2,6	0,022	0,007	3,1	0,050	0,015	3,3
	2	1,625	1,120	1,5	0,257	0,125	2,1	0,139	0,06	2,3	0,483	0,206	2,3
Береза повислая	1	0,098	0,046	2,1	0,034	0,012	2,8	0,220	0,06	3,7	–	–	–
	2	3,400	2,300	1,5	0,980	0,440	2,2	0,114	0,04	2,9	–	–	–
	3	0,899	0,580	1,6	0,442	0,180	2,5	0,064	0,021	3,0	–	–	–

П р и м е ч а н и е. 1 – контроль; 2 – под факелом 0,5 км от завода; 3 – 2,5 км от завода; F<sub>o</sub> – валовый фтор; F<sub>з</sub> – водорастворимый фтор.



Влияние удобрений на рост саженцев вяза приземистого в пятилетнем возрасте

Условия произрастания	Высота, см	Площадь листьев, см <sup>2</sup>	Диаметр корневой шейки, см	Масса листьев, г	Масса стволика	
					живая часть, г	усохшая часть, % от живой части
Контроль, "чистый" экологический район	174 ± 3,5	11,4 ± 0,2	2,16 ± 0,05	75,14 ± 4,31	145,76 ± 8,21	–
Под факелом	31,1 ± 0,6	2,1 ± 0,04	0,62 ± 0,01	0,89 ± 0,04	1,49 ± 0,09	64
КрАЗа						
Без удобрений						
N <sub>1</sub> P <sub>1</sub> K <sub>1</sub>	66,3 ± 1,3	3,7 ± 0,07	1,27 ± 0,03	8,45 ± 0,48	16,11 ± 0,82	13
N <sub>1</sub>	45,6 ± 0,9	3,1 ± 0,06	0,90 ± 0,02	3,61 ± 0,29	8,35 ± 0,41	26
P <sub>1</sub>	39,0 ± 0,8	2,5 ± 0,05	0,77 ± 0,01	1,76 ± 0,16	3,43 ± 0,16	28
K <sub>1</sub>	37 ± 0,7	2,6 ± 0,05	0,74 ± 0,01	1,39 ± 0,09	3,11 ± 0,19	40
P <sub>1</sub> K <sub>1</sub>	41,4 ± 1	2,7 ± 0,004	0,85 ± 0,02	2,61 ± 0,15	5,69 ± 0,3	20
N <sub>1</sub> P <sub>1</sub>	52,3 ± 1,3	3,2 ± 0,07	0,98 ± 0,02	5,9 ± 0,36	11,1 ± 0,54	17
N <sub>1</sub> K <sub>1</sub>	50 ± 1,4	3,3 ± 0,06	0,94 ± 0,03	4,85 ± 0,23	9,99 ± 0,52	20
Ca <sub>2</sub>	33,2 ± 0,6	2,3 ± 0,05	0,6 ± 0,02	2,18 ± 0,15	2,69 ± 0,13	15

ется скоростью его метаболизации и нейтрализации, то перевод подвижных ионов фтора (экстрагируемый водой) в неподвижные (разница между концентрацией валового фтора и экстрагируемого) может служить оценочным параметром, определяющим устойчивость растений.

Для поиска способов повышения устойчивости древесных растений к техногенному загрязнению по факториальной схеме [Любищев, 1986] поставлен эксперимент с внесением минеральных удобрений. При посадке вносили полную дозу удобрения. На следующий год первая подкормка проводилась в начале мая (1/2 дозы азота), вторая – в начале июня (1/2 дозы фосфора и калия, остаток азота) и последняя – в начале сентября (остаток фосфора и калия). Наибольший положительный эффект при выращивании саженцев вяза приземистого, тополя бальзамического, березы повислой, караганы древовидной получен при применении комплексных N<sub>1</sub>P<sub>1</sub>K<sub>1</sub>-удобрений. В табл. 3 представлены результаты негативного воздействия выбросов алюминиевого завода и возможности дополнительного минерального питания для компенсации этого воздействия (на примере вяза приземистого).

Дисперсионный анализ, проведенный для саженцев в возрасте 5 лет, позволил с бо-

лее высокой степенью достоверности говорить о существенном влиянии ( $p < 0,005$ ) НРК-удобрений на рост в условиях высокого атмосферного загрязнения. В порядке уменьшения значимости влияния изучаемые факторы расположились следующим образом: азот ( $p < 0,001$ ), фосфор ( $p < 0,005$ ), калий ( $p < 0,005$ ), взаимодействие второго порядка ( $p$  около 0,05) (табл. 4). Варьирование данных за счет взаимодействий первого порядка оказалось ниже допустимых значений при уровне вероятности 0,95.

Интересные результаты получены в случае использования кальция. Он вносился совместно в форме гипса и мела. Испытывались две дозы: 2 и 10 т/га. В литературе имеются противоречивые сведения о влиянии внесения в почву кальция на повышение устойчивости к фторсодержащим выбросам. К сожалению, недостатком некоторых работ является отсутствие данных по содержанию в грунте инактиваторов фтора, коим, в частности, и является кальций.

Как уже отмечалось, кальций хорошо переводит фтор в неподвижные в растворе соединения путем образования слабодиссоциирующего CaF<sub>2</sub>. Поэтому ожидался заметный положительный эффект. Однако в первые два года роста саженцев вяза приземистого, наблюдалось четкое снижение всех биомет-

Результаты факторного анализа влияния NPK-удобрений на высоту 5-летних саженцев вяза под факелом алюминиевого завода

Контраст	Разность $\delta$	$\delta^2/n$	Q	P
N	197,2	1620,33	136,85	<0,001
P	79,8	265,34	22,41	<0,005
K	106	468,17	39,54	<0,005
NP	30	37,6	3,17	>0,05
NK	32,6	44,26	3,74	>0,05
PK	18,4	14,11	1,19	>0,05
NPK	39,4	64,68	5,46	$\approx$ 0,05

рических показателей. Внесение кальция не дало ожидаемого эффекта, вероятно, из-за его высокого естественного содержания в почве (20–45 мг-экв/100 г). И хотя проведенный впоследствии агрохимический анализ не обнаружил существенного изменения кислотности, возможно, снижение ростовых процессов вызвано токсичностью избытка кальция. Ситуацию изменил третий год роста саженцев.

Недостаток осадков вызвал усыхание растений на контрольных площадках под факелом завода. Интенсивному усыханию были подвержены и некоторые посадки на удобренных площадках. В свою очередь саженцы, удобренные кальцием, при равных с контролем (без удобрений) биометрических показателях имеют значительно меньший процент усохших побегов. Так, если в контроле усохло 64 % побегов, то при дозе Са 2 т/га – 15 %, 10 т/га – 18 %. Однако, несмотря на низкий процент усыхания, растения на повышенном кальциевом фоне отличаются слабым ростом.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Миграция основного количества соединений фтора по почвенному профилю ограничена верхними горизонтами. Буферность почвы зависит от ее химического и механического состава.

Исключительная способность растений накапливать фтористые соединения даже при их небольшой периодически изменяющейся концентрации в воздухе может быть успешно использована для экологического мониторинга.

Установленная повышенная устойчивость растений, имеющих высокие показатели

зольности, определяет важность дополнительного внесения питательных веществ. При этом в составе питательной смеси должны доминировать элементы, в которых у растений в условиях техногенного загрязнения возрастает потребность.

В условиях атмосферного и почвенного загрязнения выбросами алюминиевого завода устойчивость растений к фтору во многом зависит от концентрации в органах экстрагируемого фтора. Это определяется регенерационными процессами, высокой барьерностью корней, а также способностью связывать поступающие токсичные вещества в неподвижные, не участвующие в физиологических процессах соединения, как за счет существующего баланса свободных ионов, так и за счет их дополнительного поглощения с последующим удалением во время осеннего опадения листьев.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Азимов Р. А. Физиологическая роль кальция в солеустойчивости растений: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Ташкент, 1974. 51 с.
- Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв / под ред. С. Г. Малахова. М.: Гидрометеиздат, 1983. Ч. 1. 128 с.
- Габович Р. Д. Фтор и его гигиеническое значение. М.: Медгиз, 1957. 251 с.
- Илькун Г. М. Загрязненность атмосферы и растения. Киев: Наук. думка, 1978. 247 с.
- Илькун Г. М., Мотрук В. В. Поглощение растениями фтора из воздуха вблизи алюминиевых предприятий // Газоустойчивость растений: учен. записки Пермск. ун-та. Пермь, 1976. С.103–112.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Л. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир. 1989. 439 с.
- Кремленкова Н. П. Геохимическая оценка опасности фторидного загрязнения почв Восточной Европы // Почвоведение. 1996. № 9. С. 1135–1141.

- Любищев А. А. Дисперсионный анализ в биологии. М.: Изд-во МГУ, 1986. 200 с.
- Николаевский В. С. Биологические основы газоустойчивости растений. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1979. 280 с.
- Перельман А. И. Геохимия биосферы. М.: Наука. 1973. 167 с.
- Помазкина Л. В., Котова Л. Г., Раднаев А. Б. Биогеохимические циклы азота в агроэкосистемах на техногенно загрязняемых почвах лесостепи Прибайкалья // Почвоведение. 1999. № 6. С. 779–784.
- Рожков А. С., Михайлова Т. А. Действие фторсодержащих эмиссий на хвойные деревья. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 130 с.
- Сараев В. Г., Евстропьева О. В. Содержание фтора в сосняке в зоне воздействия алюминиевого завода // Геогр. и природ. ресурсы. 2000. № 3. С. 39–44.
- Смит У. Х. Поглощение загрязняющих веществ растениями. Загрязнение воздуха и жизнь растений. Л.: Гидрометеиздат, 1988. С. 461–499.
- Спектрографическое определение главных компонентов силикатных, горных пород и минерального сырья. ЦНИИГРИ, СНИИГиМС, ВИМС. 1974. 125 с.
- Танделов Ю. П. Фтор в системе почва – растение. Красноярск: РАСХН, 2012. 146 с.
- Филимонова Л. Г. Геохимия фтора в зоне гипергенеза областей многолетней мерзлоты. М.: Наука, 1977. 152 с.
- Фуксман И. Л., Шуляковская Т. А., Канючкова Г. К. Влияние тяжелых металлов на саженцы сосны обыкновенной // Экология. 1998. № 4. С. 277–281.
- Cohen-Shoel N., Barkay Z., Gilath I. Biofiltration of toxic elements by *Azolla* biomass // Water, air, and soil pollution. 2002. N 1. P. 93–104.
- Karolewski P., Siepak J., Gramowska H. Response of Scots pine (*Pinus sylvestris*), Norway spruce (*Picea abies*) and Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) needles to environment pollution with fluorine compounds // Dendrobiology. 2000. N 45. P. 41–46.

## Formation of Fluorine Technogenic Anomalies in Above-ground Ecosystems of Siberia: Biological Sorption, Monitoring, Possibility of Lowering the Negative Impact

I. N. PAVLOV

*V.N. Sukhachev Institute of Forest SB RAS  
660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/28  
E-mail: forester24@mail.ru*

The influence of aluminium smelters' atmospheric emissions on the fluorine accumulation by soil and plants and also on the changing of chemical composition of the leaves of woody plants was studied. It was determined that ratio of total fluorine to extractable fluorine was changing greatly depending on the specie of the plant. High ash content in leaves (due to K, P, Ca, etc.) and increasing of ratio of total fluorine to its water-soluble part is characteristic of gas-resistant plants. Plants' resistance to fluorine depends on the ability of an organism to transform a toxicant into insoluble forms that do not take part in physiological processes. In other words, it depends on the presence of the elements with high precipitating capability in plant tissues. It was stated that gas-resistant species possess the ability to limit the fluorine penetrating into a plant through the roots, and also to constrain its migration within the plant (especially in organs that determine the further development of the plant).

**Key words:** fluorine, technogenic pollution, woody plants.