

**Обзоры, проблемы, итоги**

УДК 631.45:546.16

**ФТОРИДНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВЫ И ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ  
(обзор)**

**В.И. ПОЛОНСКИЙ, Д.Е. ПОЛОНСКАЯ**

На основании данных литературы анализируются существующие механизмы поступления, распространения и аккумуляции фторидов в почве и растениях. Рассмотрено влияние фторидов на почву, растения и животных. Приведены виды растений-гипераккумуляторов фторидов, которые потенциально способны осуществлять процесс фиторемедиации. Проанализированы возможные способы повышения эффективности фиторемедиации при загрязнении почвы фторидами.

**Ключевые слова:** фтор, фиторемедиация, растения, животные, почва, содержание фторидов, загрязнение среды, растения-гипераккумуляторы.

**Keywords:** fluorine, phytoremediation, plants, animals, soil, fluoride content, contamination of environment, hyperaccumulating plant species.

Фтор присутствует в окружающей среде главным образом в виде фтористого водорода, фторидов металлов и газообразного фтора. Последний представляет собой желто-зеленый газ с резким запахом. Химически соединяясь с металлами, фтор образует фториды, в частности фторид натрия или фторид кальция. Первый в отличие от второго легко растворяется в воде. Фтористый водород (продукт реакции фтора с водородом) — бесцветный газ, легко растворимый в воде (с образованием соответствующей кислоты).

При современных технологиях получения алюминия на 1 т произведенного металла в атмосферу выбрасывается несколько килограммов фтора в форме HF, NaF, пыли. В последние годы особенно остро стоит проблема локального фторидного загрязнения аграрных систем, непосредственно прилегающих к промышленным предприятиям, которые служат источниками таких выбросов. Это актуально для ряда стран, в числе которых Великобритания (1, 2), США (3), Германия (4), Норвегия (5, 6), Индия (7), Бразилия (8), Новая Зеландия (9), Греция (10).

Россия производит большое количество «крылатого» металла, и выпуск алюминия в нашей стране постоянно растет. Например, в Красноярском крае в районе строящейся Богучанской ГЭС запланировано возведение еще одного гиганта цветной металлургии. Серьезную опасность представляют сибирские комбинаты по выпуску алюминия, в числе которых такие крупнейшие, как Красноярский, Саянский, Братский, Иркутский, которые выбрасывают в окружающую среду фториды. К слову, Красноярский алюминиевый завод ежегодно выпускает в атмосферу около 2,6 тыс. т фтористого водорода и около 3,6 тыс. т твердых фторидов (11). В зоне влияния Саянского алюминиевого завода на территории Хакасии почти для 10 % площади (около 25 тыс. га) характерно повышенное (0,5-1,0 ПДК) содержание водорастворимого фтора (12).

Источником антропогенного фтора в почве выступает не только алюминиевое производство (13). Загрязнение фторидами растений и животных может быть вызвано соседством завода по выпуску минеральных удобрений, а также систематическим интенсивным внесением фосфорных удобрений под сельскохозяйственные культуры (14). Содержание фтора в растениях, произрастающих на загрязненных территориях (в нескольких километрах от подобного производства), было в 4-10 раз выше, чем на неза-

грязненных участках (15), а в грунтовых водах — соответственно в 100 раз выше (16). Доказано, что постоянное применение на полях в качестве удобрений простого суперфосфата (30 и 60 кг/га в год) значительно повышает содержание общего и подвижного фтора в пахотном слое почвы (9). Согласно расчетам Ю.П. Танделова (17), при существующей технологии и масштабах производства фосфорных удобрений на планете (30 млн т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ежегодно) с ними рассеивается в атмосферу 2-3 млн т фтора. Кроме указанных причин загрязнения фтором почв, следует отметить агроприемы, связанные с мелиорацией и использованием для этих целей фосфогипса, отходов промышленности, теплоэнергетики (14, 18), а также работы с применением химических средств защиты растений (19).

**Распространение фтора в почве.** Поведение фтора в окружающей среде в количественном отношении остается плохо изученным. Поэтому теоретические и экспериментальные исследования механизмов поступления, распределения, поглощения, накопления, превращения фтора в почве, растениях, организме животных и человека чрезвычайно актуальны. Практическую важность представляет поиск эффективных приемов снижения степени загрязнения указанным поллютантом окружающей среды, в частности почвы, и проблема прежде всего заключается в многолетней тенденции накопления фтора в верхнем слое почвы.

Известно, что фтор частично проникает в глубокие слои почвы (ниже 40-80 см). Так, показано, что запасы фторидов увеличиваются в карбонатных горизонтах и почвообразующей породе, достигая 65-85 кг/га. Глубже 5 см концентрация водорастворимого фтора резко убывает в связи с его переходом в инертные формы, например нерастворимое соединение фторида кальция (20). При этом сорбция фтора почвой увеличивается с глубиной. У верхнего, богатого органическим веществом почвенного горизонта способность к адсорбции фторидов ниже, чем у минерального горизонта (6, 21). В непахотных почвах фтор в основном концентрируется в верхнем горизонте. На пашне в результате систематической обработки почвы фтор легко перемешивается и вследствие взаимодействия с почвой быстрее переходит в неактивные формы за счет процессов адсорбции, миграции и выноса растениями (22).

Химический и механический состав почвообразующих пород оказывает существенное влияние на процессы распространения фтора в почвенных горизонтах (23). Найдено, что сорбция фторидов почвой коррелирует с содержанием в ней алюминия и железа как поверхностно-активных аморфных и кристаллических фаз (24). Почвы в зависимости от величины pH обладают различной поглотительной способностью в отношении фтора (25, 26). В силу большого разнообразия почвенных микроусловий фоновое содержание фтора в почве обычно значительно варьирует (27).

Как правило, фтор сильно адсорбируется почвой, и возможность его поглощения растениями снижается. Поэтому количество водорастворимого фтора в почве — более адекватный показатель степени его доступности для растений, чем содержание общего фтора.

При одной и той же степени фторидного загрязнения выращивание растений на бедных песчаных почвах приводит к большему поглощению фторидов (при сопоставлении с результатами, полученными на богатых почвах). Этот факт был продемонстрирован в 4-месячных экспериментах с выращиванием наперстянки (28). В лабораторных опытах с культивированием пшеницы и плевела методом гидропоники отмечен синергизм между кислотностью раствора и накоплением фторидов в фитомас-

се. Как предполагается, это происходит благодаря тому, что поллютант при низких значениях рН находится в другой форме и легче поглощается клеточными мембранами (29). Правда, в экспериментах с почвенной культурой не было замечено положительного эффекта от моделирования кислотного дождя. Видимо, проявляется значительная буферность почвы и фиксация в ней фторидов.

Главный источник фторидов в почве — загрязненная атмосфера, а не отмирающая растительная масса. Так, на примере boreальных лесов показано, что отложение фторидов в почвенном гумусе из выпадающих осадков осуществлялось в 5 раз интенсивнее, чем при разложении листовой подстилки. Накопление этого поллютанта в почве из атмосферы происходило со скоростью от 0,15 до 3,4 кг/га в год, из разлагающейся подстилки — всего 0,01-0,72 кг/га в год (30).

Высокое содержание фтора в почве вызывает угнетение ее ферментативной активности, замедление роста почвенных микроорганизмов, представляющих большинство систематических групп, нарушение азотного режима и в целом снижение плодородия почвы (31, 32).

**Опасность фтора для животных.** Фториды проявляют острую токсичность. По деструктивному действию фтор стоит на втором месте после ртути. При этом в низких концентрациях фториды могут способствовать защите зубов от кариеса, тогда как высокие концентрации вызывают повреждения зубов и костей. Фтористый водород и фтор представляют собой сильные раздражители для кожи, глаз и дыхательных путей.

Поллютант способен накапливаться в растительном корме, в результате у поедающих его животных может развиваться флуороз. Об этом свидетельствуют результаты 5-летних наблюдений, выполненных в Индии на нескольких тысячах домашних животных (овцах, козах, крупном рогатом скоте), которые находились в пределах влияния крупнейшего алюминиевого завода. Патологии участков скелета или зубов, предполагающие наличие флуороза, наблюдались у 6-65 % животных. При этом фториды накапливались в сыворотке крови, моче, молоке и костях (7). Следует отметить, что у животных фториды аккумулируются в первую очередь в костях или твердых покровах, а не в мягких тканях.

Описан случай значительного проявления флуороза у травоядных животных на территории Марокко. Заболевание было вызвано употреблением загрязненного пылью корма (неотмытая солома ячменя) с высоким содержанием фторидов. Химический анализ показал, что отмытые образцы соломы и целых растений ячменя содержали меньшее количество токсиканта, чем неотмытые (33). Поедание загрязненных фторидами растений и вдыхание этого поллютанта с воздухом обусловили высокое суточное поглощение фторидов животными, что проявлялось в признаках зубного флуороза (15).

Токсикант может попадать из загрязненной почвы в обитающих в ней беспозвоночных. Высокое содержание фтора в почвах (10 г/кг) привело к повышенному накоплению этого элемента в растительном опаде (4 г/кг), в тканях у беспозвоночных (0,4-4 г/кг), а также мелких млекопитающих *Microtus agrestis* (0,12-0,36 г/кг) и *Sorex araneus* (0,14-0,25 г/кг). При этом у *M. agrestis* обнаружили флуороз зубов (34).

Выявлена сильная положительная корреляция между количеством фтора в почве, листовом опаде и мокрицах. Максимальное и минимальное содержание фтора в тканях у мокриц различалось в 50 раз (35). Исследо-

вание разных групп беспозвоночных, собранных на территории вокруг алюминиевого завода, показало повышение аккумуляции поллютанта. Саркопофиты, двупарногие и мокрицы накапливали наибольшее количество фтора (примерно 1,1 г/кг). За ними следовали хищные пауки (содержание фтора — 0,4 г/кг), слизни и улитки (0,2 г/кг), питающиеся разлагающимся и свежим растительным материалом, черви (0,18 г/кг), потребляющие органический материал почвы, всеядные жуки (50 мг/кг). Травяные кузнечики содержали наименьшее количество фтора (около 20 мг/кг) (2). У кротов и обыкновенных землероек в тканях накапливалось высокое количество фтора (до 1,4 г/кг) (36).

Источником поступления фтора в организм человека могут быть пищевые продукты и питьевая вода. Так, листья чая, произрастающего на территории китайского Тибета, способны аккумулировать фтор в огромных количествах — до 500-600 мг/кг (37). В процессе приготовления чайного напитка фториды легко переходят из листьев в водный раствор. При этом отмечена положительная зависимость между содержанием фторидов в листьях и их возрастом (38).

**П о г л о щ е н и е ф т о р а р а с т е н и я м и.** Химический элемент фтор не относится к необходимым для роста растений и может быть токсичным для них при относительно низких концентрациях. Поглощение фторидов растениями приводит к повреждению последних. Для того чтобы оценить потенциальное воздействие фторидов на растительные организмы, необходимо понять механизмы, посредством которых воздушные поллютанты попадают в растения и распространяются в них. В основном фториды проникают через устьица и кутикулу на листовой поверхности, а также через корневую систему (39).

Результаты количественного сравнения эффективности внешних механизмов поступления фторидов в листья, выполненного на видах-ксерофитах, показали, что поглощение происходит через внешнюю листовую поверхность, затем осуществляется медленный процесс диффузии в мезофилл, который регулируется величиной водного потенциала покровных тканей. При этом в подустычных полостях фториды не накапливались. Как следствие, предположили, что поглощение газообразных фракций через устьица у ксерофитов характеризуется относительно малой величиной (40). Известно, что повышение засухоустойчивости у таких видов обеспечивается специальной анатомо-морфологической структурой листьев (устыица погружены, вокруг них имеется опушение). К тому же большую часть времени устьица закрыты.

У растений-мезофитов фториды в основном проникают в листовые ткани через устьица, что было доказано в экспериментах с использованием стандартного для биоиндикации вида *Lolium multiflorum* (41). Обработка (обмывание) листьев водой снижала содержание фторидов в биомассе на 22 %. По мнению авторов, этим подтверждается тот факт, что основное количество поллютанта находилось не снаружи, а внутри листа, куда фториды попали через устьица.

Растения способны поглощать фториды не только надземной частью, но и через корневую систему. Наличие повышенных концентраций фторидов в почвенном растворе указывает на возможность поглощения этого поллютанта корнями из почвы на загрязненных территориях (6). В контролируемых условиях культивирования методом гидропоники было показано, что при относительно низкой концентрации фтора в питательном растворе (15 мг/л) содержание этого элемента в стеблях, листьях и

корнях китайской капусты возрастало более чем в 300 раз по сравнению с контролем (42). После поглощения из почвы фториды аккумулируются в корнях и воздухоносных тканях. Пассивное поглощение поллютанта корневой системой сопровождается его накоплением в апопласте, аккумуляция фторидов в стеблях и листьях требует активного транспортного механизма (P. Venkateswarlu et al., 1965; цит. по 43).

Таким образом, механизмы поступления фторидов в растение видоспецифичны. Если фториды поглощаются в основном надземной частью растений (из атмосферного воздуха), то накопление этого поллютанта в фитомассе будет сильнее зависеть от расстояния до источника загрязнения, чем от содержания в почве. Подобный факт экспериментально подтвержден на древесных растениях-биоиндикаторах, в частности на березе (4). Если же фториды поступают главным образом через корни, то должна существовать связь между накоплением этого поллютанта в растениях и его количеством в почве. Действительно, это наблюдается на райграсе (44) и различных травянистых растениях (10). Более того, в литературе доказывается высокая вероятность предсказания степени загрязнения фтором сухой массы разнотравья на основании данных о содержании этого токсиканта в почве (11). Как отмечается, содержание фтора в почве стало своеобразным маркером и во многом определяет возможность решения проблемы получения экологически чистой по фтору продукции на почвах с разной степенью загрязнения, поскольку позволяет прогнозировать загрязнение тех или иных растений с достаточно высокой долей вероятности (18).

По-видимому, имеется определенная зависимость между способом поглощения фторидов растениями и жизненной формой (габитусом) последних: при наличии большой приемной поверхности (крона древесных) основное количество токсиканта поглощается листьями из атмосферы (45), тогда как у форм с небольшой надземной частью (травянистые растения) поллютант поступает из почвы через корни (46).

**Влияние фтора на растения.** Фтор считается наиболее фитотоксичным воздушным микрополлютантом по сравнению с другими загрязняющими веществами, такими как окись углерода, сернистый газ, двуокись азота (47). Поэтому вопросы взаимоотношений фтора, находящегося в окружающей среде, и растений широко обсуждаются в литературе (48-50). У одних растительных видов накопление большого количества фторидов в листьях сопровождается острым проявлением повреждений, у других — визуальных симптомов отравления не отмечается, несмотря на высокую интенсивность аккумуляции токсиканта в тканях. Степень проявления повреждений меняется в широких пределах у разных индивидуумов или даже у одного растения в разных листьях. Если растения накапливают избыточное количество фтора, может наступить краевой и межжилковый хлороз листьев, а в дальнейшем некроз и усыхание. Как правило, газоустойчивость у растений — это комплексная характеристика. Например, устойчивые к сернистому газу древесные породы (вяз, лох, клен) одновременно устойчивы к воздействию хлора, фтора, диоксида азота (51).

На двух травянистых тропических видах *Panicum maximum* и *Chloris gayana* были описаны симптомы повреждения растений фтором, которые выражались в высокой утечке электролитов. Найденная корреляция между общей ионной проницаемостью и содержанием фтора в листьях указывала на влияние поллютанта на структурную целостность и функции клеточных мембран. Повреждения листьев (по площади некротических пятен) у видов различались: оказалось, что *Panicum maximum* чувствительнее к токсикан-

ту, чем *Chloris gayana*. Несмотря на это, не было отмечено статистически существенных различий между видами в отношении интенсивности фотосинтеза, устойчивой проводимости, транспирации, флуоресценции и содержания хлорофилла в листьях (52).

Высокое содержание фтора в почве индуцировало хлороз или некроз краев листьев у ясения ланцетного, тюльпанного дерева и кипариса болотного. В этих же условиях гибридная ива, платан и ива черная показывали высокую интенсивность транспирации и скорость роста корней (43).

Растения способны повышать устойчивость к загрязнению окружающей среды фторидами не только в течение вегетации (например, связывая поллютант с помощью органических соединений в клетке) (53), но и за счет формирования более приспособленного к фторидам семенного потомства (29). На последнее указывают результаты опытов с семенами *Plantago lanceolata*, которые были собраны на разном расстоянии от завода, загрязняющего среду фторидами. Растения, выращенные из собранных возле завода семян, росли медленнее выращенных из семян, которые получили в отсутствие поллютента. При этом первые росли быстрее в присутствии фторида в почве.

Разные виды растений обладают неодинаковой способностью к накоплению фтора (табл.). Рекордсменом считается чай (*Camellia sinensis*), растения которого способны аккумулировать указанный поллютант в листьях (до 4000 мг/кг) при отсутствии визуальных признаков повреждений (Z.M. Xie et al., 2001; цит. по 43). Из изученных А.М.Д. Junior с соавт. (54) восьми травянистых видов (*Bacccharis dracunculifolia*, *Bidens pilosa*, *Borreria verticillata*, *Calopogonium mucunoides*, *Erigeron bonariensis*, *Hedychium coronarium*, *Ipomoea purpurea* и *Ipomoea cairica*) выделились две группы — сильных (*Bacccharis dracunculifolia*, *Bidens pilosa*) и слабых (*Ipomoea cairica*, *Hedychium coronarium*, *Borreria verticillata*) аккумуляторов фторидов. Следует подчеркнуть, что в надземной части биомассы *Bacccharis dracunculifolia* накопление фтора достигало 1500 мг/кг без каких-либо признаков повреждения растений.

#### **Содержание фтора (мг/кг сухой массы) в почве и в надземной части биомассы у различных видов растений**

Вид растения	Почва	Надземная часть растения	Ссылка литературы
Пшеница	45,0	14,9	(11)
Ячмень	62,5	26,2	
Овес	110,0	74,0	
Костер безостый	110,0	75,0	
Люцерна	100,0	61,0	
Волоснец	500,0	117,0	
Разнотравье	210,0	158,0	
Травянистые растения	824,0	257,0-621,0	(10)
Травянистые растения	298,0	64,0-144,0	
Травянистые растения	95,0-109,0	8,0-15,0	
Травянистые растения	10000	300,0-1000	(34)
<i>Bacccharis dracunculifolia</i>	—	1500	(54)
Среднее для 75 видов садовых растений	—	3725	(55)
<i>Oryza sativa</i> , <i>Cynodon dactylon</i>	0,3-2,0	2,9-100,6	(7)
Травянистые растения	—	700	(15)
Береза	—	963	(4)
Разнотравье	—	10-10000	(1)

П р и м е ч а н и е. Прочерки означают, что данные не приведены.

В опытах с растениями райграса, выращиваемыми на отходах, содержащих фториды, было обнаружено, что каждое увеличение содержания поллютента в почве на 100 мг/кг повышало накопление фтора в надзем-

ной части растений на 18 мг/кг (в расчете на сухую массу) при первом укусе, на 8 мг/кг — при втором и на 5 мг/кг — при третьем (44). Суммирование этих значений приводит к результату, свидетельствующему о накоплении в надземной биомассе за вегетацию существенной доли от вносимого в почву фтора — выше 30 %.

Исследования, выполненные на древесных растениях при высоком содержании фтора в почве, показали, что поллютант значительно накапливался в листьях ивы. Количество фтора в почве может быть снижено за счет выноса поллютанта с отчуждаемой биомассой растений (43). Содержание фторидов в листовых тканях тутового дерева пропорционально повышалось с увеличением количества поллютанта в почве и достигало значительных величин — около 80 мг/кг (56).

**Фиторемедиация как технология снижения содержания фтора в почве.** Чтобы остановить накопление фтора в почве в зоне техногенного влияния промышленных предприятий, производящих выбросы этого поллютана, необходимо, во-первых, усовершенствовать технологии производства (с повышением степени очистки промышленных воздушных выбросов), во-вторых, проводить химическую дезактивацию фтора в почве (например, с помощью известкования или гипсования) (57, 58), в-третьих, применять эффективные способы очистки грунтовых вод от фторидов (в частности, мембранные технологии) (59) и, в-четвертых, использовать возможности естественных поглотителей поллютана — почвенных микроорганизмов и высших растений.

Фиторемедиация — современный низкозатратный прием восстановления загрязненных почв за счет энергии Солнца. Она может использоваться для удаления ионов тяжелых металлов, пестицидов, растворителей, нефтепродуктов, полициклических ароматических углеводородов и других поллютентов из загрязненной почвы и грунтовых вод. Это развивающийся подход, эффективный как для решения проблем загрязненных сельскохозяйственных земель, так и при более интенсивном загрязнении территорий, на которые воздействуют индустриальные выбросы.

Фиторемедиация базируется на способности растений поглощать из почвы ионы металлов и определенные органические вещества, частично растворимые в воде; использовать ферменты для расщепления сложных органических молекул до простых (в конечном итоге до  $\text{CO}_2$  и воды); аккумулировать или превращать химические вещества посредством метаболизма, лигнификации, минерализации, перевода в газообразные соединения (трансформация до  $\text{CO}_2$  и воды); повышать содержание углерода в почве корневой зоны через экскрецию химических веществ (корневых экссудатов), что приводит к усилению активности микроорганизмов; добывать подземную воду (даже загрязненную) и утилизировать ее для своих нужд.

Большинство типов фиторемедиации включают фитоизоляцию (поглощение, концентрирование и осаждение поллютентов корнями растений, уменьшение их подвижности и предохранение от миграции в грунтовые воды, атмосферный воздух или пищевую цепь); фитоэкстракцию (аккумуляция поллютентов в созревших растительных тканях, включая стебли и листья); фитодеградацию (разрушение сложных органических молекул до простых и введение этих молекул в ткани растений); ризодеградацию, или связанную с растениями биоремедиацию (стимуляция работы бактерий и грибов за счет выделяемых корнями экссудатов).

В настоящее время существуют три главные стратегии в фитоэкстракции неорганических веществ из почв: первая предполагает использо-

вание природных гипераккумуляторов, вторая — усиление поглощения поллютантов видами растений с большой биомассой и третья — фитоиспарение элементов, которое часто включает превращение химических форм внутри растения, предшествующее их выделению в атмосферу (60).

Фиторемедиация может применяться для снижения загрязнения почвы от нефтепродуктов (61), тяжелых металлов и радионуклидов (60), при относительно низкой степени загрязнения почв фтором (43).

Практические примеры реализации подобного подхода следующие: показана фиторемедиация воды от индустриальных загрязнений при помощи водного гиацинта и водного каштана (62); продемонстрирована фиторемедиация воды от индустриальных загрязнений (например, фенола) при использовании корней растений или энзимов как недорогой системы очистки окружающей среды (63); описано усиление разложения фенантрена в почвах с растениями по сравнению с почвой без растений (64). При этом для фиторемедиации почвы, загрязненной нефтепродуктами, продемонстрирован эффект ризосфера (65). Дегидрогеназная активность и деградация поллютантов в ризосфере была соответственно в 1,6-2,2 и 3-4 раза интенсивнее, чем в отсутствие растений.

Приемы повышения эффективности фиторемедиации. На основании данных литературы, опубликованных по этой проблеме, при фиторемедиации надземную массу травянистых растений следует скашивать, собирать и складировать в долговременные хранилища с надежной гидроизоляцией, не скормливая животным. Целесообразно скашивать растения один раз в конце вегетационного периода. Надземная часть биомассы (как и аккумуляция фтора) при этом будет наибольшей. Отметим, что такой подход к решению задачи снижения уровня фтора в почвах, как и любой другой, имеет свои плюсы и минусы. Описанная технология экологически чистая, но весьма высокозатратная из-за больших капитальных вложений в строительство специальных хранилищ.

Следует использовать виды, более эффективно накапливающие фтор (растения-гипераккумуляторы). Известны устойчивые виды растений, которые могут без вреда накапливать фтор до значений 1000-1500 мг/кг, у других видов хлороз отмечается уже при 120 мг/кг (54). При этом поглотительные характеристики растений (соотношение площади поверхности листа к его объему и индекс листовой поверхности) в значительной степени определяют накопление фторидов из воздуха. Структура листа должна приниматься во внимание, когда сравнивают содержание фтора в листьях у разных видов (4). Кроме подбора видов-гипераккумуляторов, возможно применение селекционных методов для отбора форм с наибольшей продуктивностью в условиях фторидного загрязнения почвы.

Получение трансгенных растений — это еще один подход при повышении эффективности фиторемедиации (66). Идеальное растение для очистки окружающей среды должно обладать высокой продуктивностью в сочетании с толерантностью к загрязнителям, хорошей способностью к накоплению и/или деградации поллютанта (в зависимости от его типа и выбора технологии фиторемедиации). Типичный пример повышения накопления металлов растениями как результат генно-инженерной технологии — усиление аккумуляции металлов растениями в 2-3 раза (67). Разработаны трансгенные технологии получения растений для фиторемедиации с целью очистки почвы от загрязнений ртутью и мышьяком (66). Справедливо ради необходимо отметить, что указанный подход к повышению эффективности фиторемедиации относится к весьма затратным, поскольку тре-

бует наличия оснащенных современным оборудованием научных лабораторий и обеспеченности специалистами высочайшего класса.

При выращивании растений целесообразно использовать эффективные ризосферные бактерии, а также грибы. Положительное воздействие ризосферных бактерий и грибов-симбионтов проявляется в повышении продуктивности растений, устойчивости их к засухе, увеличении фиксации азота бобовыми, устойчивости к нематодам, усилении поглощения фосфора (68-70). В этой связи отметим успешные опыты, проведенные в Новой Зеландии с инокуляцией райграса многолетнего и клевера белого грибами, завезенными из Англии (71). Бактерии, улучшающие рост растений (особенно в стрессовых условиях), могут быть введены в корневую зону. Такие бактерии, в частности, отобраны для обеспечения растений железом из почвы. Чистый эффект от их добавления состоит в значительном увеличении количества биомассы, которую растения способны накопить (72). При этом интерес представляют исследования по селекции микробных изолятов из ризосфера растений, растущих на загрязненных почвах (73), а также по оптимизации взаимодействия между растениями и микроорганизмами (74).

Для контроля за содержанием фтора в почве и повышения доверия населения к мерам мониторинга эмиссии фторидов и накопления поллютанта целесообразно применять биоиндикаторы (75-78).

Итак, источником загрязнения фтором главным образом служит производство алюминия, кроме того, к существенной прибавке фтора в аgroэкосистемах приводит интенсивное применение фосфорных удобрений, средств защиты растений, разнообразных мелиорантов, получаемых из отходов промышленности и теплоэнергетики. Накапливаясь в почве, фтор поглощается растениями, беспозвоночными и далее по трофической цепи попадает в организм млекопитающих и человека. Загрязняя окружающую среду, фтор представляет большую опасность для растений и животных в силу высокой токсичности. Разные виды растений обладают неодинаковой устойчивостью к действию фтора. В том числе известны виды-гипераккумуляторы (например, чай), для которых характерна высокая способность к накоплению фтора в тканях. Многие травянистые и древесные растения могут использоваться в технологиях фиторемедиации для восстановления загрязненных почв посредством выноса поллютанта с отчуждаемой биомассой. Эффективность фиторемедиации повышают следующие приемы: скашивание травянистых растений в конце вегетации и их складирование в специальных хранилищах; использование природных либо полученных методами селекции (в том числе трансгенных) растений-гипераккумуляторов, сочетающих значительную продуктивность с высокой толерантностью; оптимизация почвенных условий для роста и развития растений за счет использования ризосферных микроорганизмов; периодический биомониторинг фторидов. К основным преимуществам фиторемедиации относится экологическая безопасность этой технологии, применение которой практически не сопровождается образованием вредных для окружающей среды продуктов. Однако следует понимать, что указанный способ снижения содержания фторидов в почвах отнюдь не дешев, как и большинство технологических подходов, направленных на очищение окружающей среды без побочного эффекта (одновременного или отсроченного во времени и пространстве загрязнения).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Cooke J.A., Johnson M.S., Davidson A.W., Bradshaw A.D. Fluoride in

- plants colonizing fluorspar mine waste in the peak district and weardale. Environ. Pollut., 1976, 11(1): 9-23.
2. Busse A. Fluoride accumulation in invertebrates near an aluminium reduction plant in Wales. Environ. Pollut., 1986, 41(3): 199-217.
  3. Wang - Cahill F., Fields K. Investigation of fluoride distribution in deciduous trees at a hazardous waste landfill. Proc. Conf. «Soil, sediments and water». University of Massachusetts, USA, 2007: 123-129.
  4. Franzaring J., Hrenn H., Schumm C., Klumpp A., Fangmeier A. Environmental monitoring of fluoride emission using precipitation, dust, plant and soil samples. Environ. Pollut., 2006, 144(1): 158-165.
  5. Gilbert O.L. Effects of air pollution on landscape and land-use around Norwegian aluminium smelters. Environ. Pollut., 1975, 8(2): 113-121.
  6. Arnesen A.K.M., Abrahamsen G., Sandvik G., Krogstad T. Aluminium-smelters and fluoride pollution of soil and soil solution in Norway. Sci. Total Environ., 1995, 163(1-3): 39-53.
  7. Sahoo N., Ray S.K. Monitoring of fluoride content in the environment around an aluminium smelter plant. Toxicol. Lett., 1998, 95(1): 231-232.
  8. Furian C.M., Domingos M., Salatino A. Effects of initial climatic conditions on growth and accumulation of fluoride and nitrogen in leaves of two tropical tree species exposed to industrial air pollution. Sci. Total Environ., 2007, 374(2-3): 399-407.
  9. Logannah P., Hedley M.J., Wallace G.C., Roberts A.H.C. Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilizers. Environ. Pollut., 2001, 115(2): 275-282.
  10. Haidot C., Chironopoulos A., Chironopoulos J. Effects of fluoride emissions from industry on the fluoride concentration of soils and vegetation. Biochem. Syst. Ecol., 1993, 21(2): 195-208.
  11. Купкин П.И. Пути рационального использования почв, загрязненных фтором. Агрохимия, 2005, 3: 79-87.
  12. Чупрова В.В. Экологическое почтоведение. Красноярск, 2007.
  13. Купкин П.И., Коцина А.А. К вопросу о загрязнении фтором почв пригородной зоны г. Красноярска. Вестник Красноярского государственного аграрного университета, 2006, 10: 162-169.
  14. Окорков В.В., Абдурхманов М.П. Содержание фтора в почве и растениях при применении средств химизации в степной зоне Казахстана. Агрохимия, 1994, 4: 85-95.
  15. Kessabi M., Assim i B., Graup J.P. The effects of fluoride on animals and plants in the South Safi zone. Sci. Total Environ., 1984, 38(1): 63-68.
  16. Карапен P. Fluoride deposition in snow in the surroundings of mixed fertilizer factory. Chemosphere, 1978, 7(6): 537-547.
  17. Тандев Ю.П. Фтор в системе почва—растение. М., 1997.
  18. Тандев Ю.П. Фтор в системе почва—растение. М., 2004.
  19. Мельников Н.Н., Басаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., 1962.
  20. Егунова Н.А. Мониторинг экологического состояния почв в зоне техногенного воздействия Саяногорского алюминиевого завода. Автореф. канд. дис. Красноярск, 2007.
  21. Гришко В.Н. Изменение агрохимических свойств почв при загрязнении фторидами. Агрохимия, 1996, 1: 85-93.
  22. Тандев Ю.П. Плодородие почв и эффективность удобрений в Средней Сибири. М., 1998.
  23. Жовинский Э.Я., Кураева И.В. Геохимия фтора. Киев, 1987.
  24. Harrington L.F., Cooper E.M., Vassdevan D. Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils. J. Colloid Interface Sci., 2003, 267(2): 302-313.
  25. Сысо А.И. К вопросу об изучении I, Br, F, Sr, Li, Cs, Pb в природных объектах юга Западной Сибири. Сибирский экологический журнал, 1998, 6: 581-586.
  26. Литвинович А.В., Павлов О.Ю. Фтор в системе почва—растение при применении в сельском хозяйстве средств химизации и загрязнении объектов природной среды техногенными выбросами. Агрохимия, 2002, 2: 66-76.
  27. Волошин Е.И. Содержание и распределение водорастворимого фтора в почвах Средней Сибири. Агрохимия, 2003, 2: 65-73.
  28. Singh V., Gupta M.K., Rajawanshi P., Mishra S., Srivastava S., Srivastava R., Srivastava M.M., Prakash S., Dass S. Plant uptake of fluoride in irrigation water by ladyfinger (*Abelmoschus esculentus*). Food Chem. Toxicol., 1995, 33(5): 399-402.
  29. Horner J.M., Bell J.N.B. Evolution of fluoride tolerance in *Plantago lanceolata*. Sci. Total Environ., 1995, 159(2-3): 163-168.
  30. Sidhu S.S. Fluoride deposition through precipitation and leaf litter in a boreal forest in the

- vicinity of a phosphorus plant. *Sci. Total Environ.*, 1982, 23(4): 205-214.
31. О г л о б л и н а Р.И. Влияние фтористых и сернистых соединений на численность и состав почвенной микрофлоры Минусинской котловины. В кн.: Основные вопросы агрохимии и почвоведения. Пущино, 1977.
  32. П о м а з к и н а Л.В., К о т о в а Л.Г., Р е п н и н а О.В. Биогеохимические циклы азота в агроэкосистемах на техногенно загрязняемых почвах лесостепи Прибайкалья. *Почвоведение*, 1999, 6: 779-784.
  33. H a i k e l Y., V o e g e l J.C., F r a n k R.M. Fluoride content of water, dust, soils and cereals in the endemic dental fluorosis area of Khouribga (Morocco). *Arch. Oral Biol.*, 1986, 31(5): 279-286.
  34. A n d r e w s S.M., C o o k e J.A., J o h n s o n M.S. Distribution of trace element pollutants in a contaminated ecosystem established on metalliferous fluorspar tailings. 3. Fluoride. *Environ. Pollut.*, 1989, 60(1-2): 165-179.
  35. W a l t o n K.C. Factors determining amounts of fluoride in woodlice *Oniscus asellus* and *Porcellio scaber*, litter and soil near an aluminium reduction plant. *Environ. Pollut.*, 1987, 46(1): 1-9.
  36. W a l t o n K.C. Fluoride in moles, shrews and earthworms near an aluminium reduction plant. *Environ. Pollut.*, 1986, 42(4): 361-371.
  37. J i n C., Y a n Z., J i a n w e i L., R u o d e n g X., S a n g b u D. Environmental fluoride content in Tibet. *Environ. Res.*, 2000, 83(3): 333-337.
  38. R u a n J., W o n g M.H. Accumulation of fluoride and aluminium related to different varieties of tea plant. *Environ. Geochem. Health*, 2001, 23(1): 53-63.
  39. C a p e J.N., F o w l e r D., D a v i s o n A. Ecological effects of sulfur dioxide, fluorides, and minor air pollutants: recent trends and research needs. *Environment International*, 2003, 29(2-3): 201-211.
  40. A r e s J.O., V i l l a A., M o n d a d o r i G. Air pollutant uptake by xerophytic vegetation: Fluoride. *Environ. Exp. Bot.*, 1980, 20(3): 259-265.
  41. F r a n z a r i n g J., K l u m p p A., F a n g m e i e r A. Active biomonitoring of airborne fluoride near an HF producing factory using standardized grass cultures. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(23): 4828-4840.
  42. A s a d a M., P a r k p i a n P., H o r i u c h i S. Remediation technology for boron and fluoride contaminated sediments using green plants. Digital Library STP 1482-EB, 2006: 1-7.
  43. K a n g D.H., T s a o D., W a n g - C a h i l l F., R o c k S., S c h w a b A.P., B a n k s M.K. Assessment of landfill leachate volume and concentration of cyanide and fluoride during phytoremediation. *Bioremediation Journal*, 2008, 12(1): 32-45.
  44. D a v i s R.D. Uptake of fluoride by ryegrass grown in soil treated with sewage sludge. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 1995, 52(2-3): 205-211.
  45. Р о ж к о в А.С., М и х а й л о в а Т.А. Действие фторсодержащих эмиссий на хвойные деревья. Новосибирск, 1989.
  46. И ль к у н Г.М. Газоустойчивость растений. Киев, 1971.
  47. Ч и р к о в а Т.В. Физиологические основы устойчивости растений. СПб, 2002.
  48. Б е л я к о в а Т.М. Фтор в почвах и растениях в связи с эндемическим флуорозом. *Почвоведение*, 1977, 8: 55-63.
  49. П а ш о в а В.Т. Фтор в почвах и растениях. Агрохимия, 1980, 10: 165-171.
  50. С е м е н д я е в а Н.В., Ж е р о н к и н а Л.А. Влияние фтора и фосфора на урожай и химический состав овса, возделываемого на солонцах. Агрохимия, 1988, 4: 57-63.
  51. К у з н е ц о в В.В., Д м и т р и е в а Г.А. Физиология растений. М., 2005.
  52. J u n i o r A.M.D., O l i v a M.A., M a r t i n e z C.A., C a m b r a i a J. Effects of fluoride emissions on two tropical grasses: *Chloris gayana* and *Panicum maximum* cv. 45 Coloniao. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(2): 247-253.
  53. Н и к о л а е в с к и й В.С. Биологические основы газоустойчивости растений. Новосибирск, 1979.
  54. J u n i o r A.M.D., O l i v a M.A., F e r r e i r a F.A. Dispersal pattern of airborne emissions from an aluminium smelter in Ouro Preto, Brasil, as expressed by foliar fluoride accumulation in eight plant species. *Ecological Indicators*, 2008, 8(5): 454-461.
  55. Q i a n g Z.D., W e i C.G., F a Y.Q., Z h o n g L.S., D o n g L.Y., C o n g H.X., X u e K.N., H u i G.H. Decontamination ability of garden plants to absorb sulfur dioxide and fluoride. *J. Tropic. Subtropic. Bot.*, 2003, 11(4): 336-340.
  56. K u m a r K.A., R a o V.B. Physiological responses to fluoride in two cultivars of mulberry. *World J. Agricultural Sci.*, 2008, 4(4): 463-646.
  57. Ц а п л и н Г.В. Эффективность извести и удобрений как средств рекультивации при фторидном загрязнении дерново-подзолистой почвы. Агрохимия, 1994, 3: 81-88.
  58. К о н а р б а е в а Г.А. Минеральные формы фторидов в солонцах и прочность связи их с почвой. Сибирский экологический журнал, 1998, 6: 613-618.
  59. S e h n P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. *Desalination*, 2008, 223(1-3): 73-84.

60. Mc Grath S.P., Zhao J., Lombi E. Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. *Advances in Agronomy*, 2002, 75(1): 1-5.
61. Germeda J.J., Frick C.M., Farrell R.E. Phytoremediation of oil-contaminated soils. *Dev. Soil Sci.*, 2002, 28(2): 169-186.
62. Verma V.K., Singh Y.P., Rai J.P.N. Biogas production from plant biomass used for phytoremediation of industrial wastes. *Biores. Technol.*, 2007, 98(8): 1664-1669.
63. González P.S., Capozucca C.E., Tigié H.A., Milrad S.R., Agostini E. Phytoremediation of phenol from wastewater, by peroxidases of tomato hairy root cultures. *Enzyme Microb. Technol.*, 2006, 39(4): 647-653.
64. Gao Y., Zhu L. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1169-1178.
65. Wang J., Zhang Z., Su Y., He W., He F., Song H. Phytoremediation of petroleum polluted soil. *Petroleum Science*, 2008, 5(2): 167-171.
66. Kramer U. Phytoremediation: novel approaches to cleaning up polluted soils. *Cur. Opin. Biotechnol.*, 2005, 16(2): 133-141.
67. Pilon-Smits E., Pilon M. Phytoremediation of metals using transgenic plants. *Crit. Rev. Plant Sci.*, 2002, 21(5): 439-456.
68. Печуркин Н.С., Сомова Л.А., Полонский В.И., Письман Т.И., Сарангова А.Б., Садовская Г.М., Полонская Д.Е. Влияние ризосферных бактерий *Pseudomonas* на рост молодых растений пшеницы в условиях полного минерального питания и при дефиците азота. *Микробиология*, 1997, 66(4): 553-557.
69. Полонская Д.Е., Полонский В.И. Микробные метаболиты стимулируют рост корней сеянцев сосны обыкновенной и способствуют снижению их заболеваемости. Мат. Межд. конф. «Физиология растений — основа фитобиотехнологии». Пенза, 2003.
70. Полонская Д.Е. Экологическое нормирование состояния наземных экосистем по микробиологическим показателям. Мат. IV Межд. симп. «Контроль и реабилитация окружающей среды». Томск, 2004.
71. Powell C.L. Effect of phosphate fertilizer and plant density on phosphate inflow into ryegrass roots in soil. *New Phytologist*, 1979, 83(4): 681-694.
72. Glick B.R. Phytoremediation: synergistic use of plants and bacteria to clean up the environment. *Biotechnol. Adv.*, 2003, 21(5): 383-393.
73. Khan A.G. Role of soil microbes in the rhizospheres of plants growing on trace metal contaminated soils in phytoremediation. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 2005, 18(4): 355-364.
74. Rentz J.A., Alvarez P.J.J., Schnoor J.L. Benzo[a]pyrene co-metabolism in the presence of plant root extracts and exudates: Implications for phytoremediation. *Environ. Pollut.*, 2005, 136(3): 477-484.
75. Alaray J., Bourbon P., Balsa C., Bonte J., Bonte C. A field study of the validity of static paper sampling in fluoride pollution surveys. *Sci. Total Environ.*, 1981, 22(1): 11-18.
76. Biersteker K., Zielhuis R.L., Dirks O.B., Van Leeuwen P., Van Raaij A. Fluoride excretion in urines of schoolchildren living close to an aluminum refinery in the Netherlands. *Environ. Res.*, 1977, 13(1): 129-134.
77. Ермолов Ю.В. О содержании фтора в природных водах южной части Обь-Иртышского междуречья. *Сибирский экологический журнал*, 2009, 2: 319-325.
78. Крупкин П.И., Танделов Ю.П. Техногенное загрязнение фтором почв в пригородной зоне г. Красноярска. *Сибирский экологический журнал*, 1998, 6: 607-612.

**ФГБОУ ВПО Красноярский государственный аграрный университет,**  
660049 г. Красноярск, просп. Мира, 90,  
e-mail: Vadim.polonskiy@mail.ru

*Поступила в редакцию  
24 ноября 2009 года*

## **FLUORIDE CONTAMINATION OF SOIL AND PHYTOREMEDIATION (review)**

*V.I. Polonskii, D.E. Polonskaya*

### **S um m a r y**

On basis of modern literature the mechanisms for fluoride input, translocation and accumulation in soil, plants and animals are briefly observed. The influence of fluoride to plants and animals is viewed. It is shown the plant species with hyperaccumulation of fluoride potentially can provide a phytoremediation process. Some ways for increasing phytoremediation efficacy under fluoride soil contamination are discussed.