

## Влияние фторида натрия на физико-химические свойства и интегральную токсичность почв в модельном эксперименте

© 2012. Ю. Н. Некрасова<sup>1,2</sup>, м.н.с., аспирант,

А. С. Олькова<sup>2</sup>, к.т.н., ст. преподаватель, Е. В. Дабах<sup>3,4</sup>, к.б.н., с.н.с., доцент,

<sup>1</sup>Региональный Центр государственного экологического контроля и мониторинга по Кировской области ФГУ «ГосНИИЭНП»,

<sup>2</sup>Вятский государственный гуманитарный университет,

<sup>3</sup>Лаборатория биомониторинга Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН и Вятского государственного гуманитарного университета,

<sup>4</sup>Вятская государственная сельскохозяйственная академия,

e-mail: daphy@mail.ru

В статье приведены результаты исследований влияния возрастающих доз фторида натрия на физико-химические свойства почв и реакции бактерий тест-системы «Эколюм», тест-объектов *Paramecium caudatum*, *Daphnia magna* на загрязнение фторид-ионами. Установлено, что внесение фторида натрия в почву в концентрациях 100, 150, 200, 250, 300 и 350 ПДК приводит к увеличению щелочности, изменению подвижности лабильного органического вещества. Наиболее чувствительным тест-объектом для дерново-подзолистых почв при внесении фторида натрия является *Paramecium caudatum*.

The article shows the results of studies of sodium fluoride increasing doses effect on physico-chemical properties of soils and the response of bacteria of the test system «Ekolyum», as well as of the test objects *Paramecium caudatum*, *Daphnia magna* on contamination with fluoride ions. It is stated that the adding sodium fluoride in soil at concentrations of 100, 150, 200, 250, 300 and 350 MPC leads to alkalinity increase, as well as to change of labile organic matter the mobility. The most sensitive test object for sod-podzolic soils in conditions of sodium fluoride introduction is *Paramecium caudatum*.

Ключевые слова: фторид натрия, почвы, биотестирование

Keywords: sodium fluoride, soil, biotesting

При оценке долгосрочного воздействия опасных промышленных объектов на окружающую среду или последствий их воздействия (в нештатных и аварийных ситуациях) уровень загрязнения определяется с помощью химических и биологических методов анализа. Методы химического анализа позволяют дать количественную оценку содержания загрязняющих веществ (ЗВ) и со временем выявить тенденции к накоплению или рассеянию их в окружающей среде. Биологические методы дают возможность определить влияние загрязнения на живые организмы. Подобную оценку проводят методами биотестирования, позволяющими учитывать синергическое действие токсикантов и биологические эффекты сверхмалых доз. Ни один из взятых отдельно методов биотестирования не позволяет сделать достаточно обоснованный вывод о токсичности природных сред. В связи с этим возникает необходимость использования нескольких методов и биологических объектов различных систематических групп. Токсичность определяется по наиболее чувствительному тест-объекту.

Живые организмы обладают разной устойчивостью и избирательностью по отношению к различным загрязняющим веществам. Например, показано, что чувствительность *Ceriodaphnia affinis* и *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) к мышьяку и ртути циклически изменяется в зависимости от времени года [1]; по-разному реагируют на загрязнение почв тяжёлыми металлами, фосфорорганическими соединениями *Paramecium caudatum* бактерии тест-системы «Эколюм» [2, 3].

Реакция бактерий тест-системы «Эколюм», тест-объектов *Paramecium caudatum*, *Daphnia magna* на загрязнение почв фторид-ионами не изучена.

Фтор, согласно ГОСТ 17.4.1.02-83, относится к первому классу опасности, являясь токсичным элементом [4]. Имеются сведения, что при воздействии фторида натрия на почву активизируются биохимические процессы разложения органического вещества, о чём свидетельствует увеличение интенсивности выделения почвой CO<sub>2</sub> [5]. С другой стороны, известно, что под действием фтора происходит снижение интенсивности микробиологи-

ческих процессов (азотфиксации, нитрификации), имеет место накопление аммиачного азота в почвах [6].

Масштабы воздействия фторидов на почвы определяются её типом, а также концентрацией и составом фторидов. Наибольшую опасность представляет фторид натрия [7].

В Кировской области техногенными источниками поступления в окружающую среду соединений фтора являются такие предприятия, как завод полимеров (г. Кирово-Чепецк), производящий до 90% от общего объёма фторполимера в России [8], и объект по уничтожению химического оружия в Оричевском районе, на котором уничтожаются фторфосфорсодержащие отравляющие вещества.

Целью работы является оценка влияния возрастающих доз фторида натрия на физико-химические свойства и интегральную токсичность почв в модельном эксперименте.

### Объекты и методы

Для эксперимента были использованы смешанные образцы из пахотного горизонта дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, сформировавшейся на элювии красноцветных пермских глин. Почвы характеризуются невысоким содержанием гумуса ( $2,3 \pm 0,5$  %) и фтора (содержание подвижного фтора –  $1,5 \pm 0,3$  мг/кг, водорастворимого –  $2,9 \pm 0,6$  мг/кг), но, в отличие от типичных дерново-подзолистых почв Кировской области, отобранные образцы имели нейтральную реакцию среды ( $6,6 \pm 0,2$  ед. рН). Возможно, почвы были известкованы.

Модельный эксперимент по влиянию фторида натрия на токсикологические и некоторые химические свойства почвы проводили в лабораторных условиях.

Фторид натрия вносили в почву в виде раствора в количествах 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 и 3500 мг/кг, что соответствует 100, 150, 200, 250, 300, 350 ПДК водорастворимой формы (10 мг/кг) [9]. Почвы экспонировали в контейнерах 30 суток при комнатной температуре и постоянной влажности.

В качестве тест-объектов были выбраны организмы разных систематических групп: бактерии (люминесцентный штамм *Escherichia coli*), простейшие (*Paramecium caudatum*) и низшие ракообразные (*Daphnia magna*).

Определение интегральной токсичности почвы с помощью *Paramecium caudatum* (инфузория-туфелька) основано на установлении параметра поведенческой хемотаксиче-

ской реакции тест-объекта с помощью прибора из серии «Биотестер» [10]. По степени токсичности пробы классифицируются: I группа – «допустимая степень токсичности», II группа – «умеренная степень токсичности», III – «высокая степень токсичности».

Биотест с использованием рачков дафний является классическим методом в экотоксикологии [11]. Опыт проводился на молоди дафний (возраст не более суток), продолжался 96 часов. Токсичность оценивали по уровню смертности особей.

Тестирование проводилось также с помощью системы «Эколюм». Бактерии тест-системы «Эколюм» дают дифференцированную оценку качеству среды. Методика предполагает использование культуры люминесцентных бактерий-биосенсоров, содержащихся в среде инертных газов в специальных стеклянных флаконах. Определяется изменение биолуминесценции бактерий при воздействии химических веществ, присутствующих в пробе, по сравнению с контролем [12]. Данный показатель отражается в значении индекса токсичности Т, по величине которого пробу относят к одной из групп токсичности: группа I – «проба не токсична», группа II – «проба средне токсична», группа III – «проба сильно токсична».

Биотестирование с использованием инфузорий и бактерий тест-системы «Эколюм» относится к экспресс-методам, так как экспозиция составляет 30 минут.

Перед постановкой основного модельного опыта был проведён эксперимент для выявления диапазона доз фторида натрия, оказывающих воздействие на исследуемые живые организмы при загрязнении почвы.

Эксперимент проводился с использованием тест-системы «Эколюм» и инфузорий. Оказалось, что внесение в почву 5, 10, 50 ПДК фторида натрия не изменяет показатели её интегральной токсичности. Соответственно для детальных исследований использовали более высокие дозы токсиканта.

Реакцию среды (рН), содержание подвижного и водорастворимого фтора в почвах определяли общепринятыми методами [13, 14]. Для определения гумуса в почвах использовали метод И.В. Тюрина в модификации ЦИ-НАО [15]. Выделение и количественный химический анализ лабильных гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) выполняли по методу Кононовой и Бельчиковой с фотометрическим окончанием [16]. Каждый опыт проводили в трёх повторностях, результаты статистически обработаны.

**Результаты и их обсуждение**

При внесении возрастающих доз фторида натрия было отмечено изменение интенсивности окраски водных вытяжек. Известно, что фторид натрия способен изменять некоторые характеристики почв [4, 6, 7]. В связи с этим в исследуемых образцах после внесения фторида натрия помимо содержания подвижного и водорастворимого фтора определяли рН водной и солевой вытяжек (табл. 1), содержание лабильного углерода, соотношение углерода лабильных соединений гумусовых кислот – ГК и ФК (табл. 2).

Исследования показали, что внесение фторида натрия приводит к увеличению щёлочности (табл. 1). Резкий скачок рН отмечен при внесении NaF в дозе, соответствующей 100 ПДК. Дальнейшее увеличение количества вносимого фторида приводило к постепенному росту рН.

Известно, что для дерново-подзолистых почв наиболее вероятен анионо-обменный характер адсорбции F<sup>-</sup> ионов и OH<sup>-</sup> ионов. Такой вид адсорбции возможен на положительно заряженных коллоидах, содержащих в компенсирующем слое OH<sup>-</sup> ионы [6].

С ростом рН прочность связи фторид-ионов с твёрдой фазой почвы уменьшается, о чём свидетельствует увеличение доли вышедшего в раствор фтора от внесённого, особенно начиная с концентрации, соответствующей 200 ПДК (табл. 1).

Фтористый натрий оказывает влияние на поведение органического вещества в исследуемых образцах почв (табл. 2). С ростом концентрации фторидов происходит постепенное возрастание содержания лабильных гуминовых кислот, значительно изменяется соотношение лабильных ГК и ФК (становится больше 1), при том, что содержание общего лабильного углерода в вытяжке уменьшается при дозе 100 ПДК и остаётся почти неизменным при дальнейшем увеличении доз вплоть до 350 ПДК (табл. 2).

С ростом концентрации фторидов в условиях щёлочной реакции среды происходит насыщение нерастворимых гумусовых веществ щелочными металлами и переход их в фазу раствора. Фторид натрия также способствует переходу в раствор золя железа [7]. Происходит разрушение твёрдой фазы почв.

Необходимо отметить, что при внесении солей натрия (хлорида, нитрата), анион кото-

**Таблица 1**  
Изменение кислотности, концентрации подвижного (F<sub>п</sub>) и водорастворимого (F<sub>в</sub>) фтора в зависимости от дозы внесенного в почву фторида натрия

Доза фторида натрия	рН <sub>вод.</sub>	рН <sub>сол.</sub>	Подвижная форма (F <sub>п</sub> )		Водорастворимая форма (F <sub>в</sub> )		F <sub>в</sub> / F <sub>п</sub>
			мг/кг	доля от вносимого, %	мг/кг	доля от вносимого, %	
0 (контроль)	7,21	6,58	1,5±0,3	–	2,96±0,59	–	1,97
100 ПДК	7,90	6,75	59,6±5,9	6	219,3±2,2	22	3,68
150 ПДК	7,95	6,85	92,9±9,3	6	327,1±33	22	3,52
200 ПДК	8,05	6,92	216,1±21	11	561,1±56	28	2,59
250 ПДК	8,08	7,05	308,9±31	12	701,1±70	28	2,27
300 ПДК	8,12	7,11	476,4±47	16	875,7±87	29	1,84
350 ПДК	8,15	7,18	631,6±63	18	1022,3±102	29	1,62

**Таблица 2**  
Изменение содержания углерода лабильных органических соединений в зависимости от внесенной дозы фторида натрия

Доза фторида натрия	С гк+фк, %	С гк, %	С фк, %	С гк/С фк
0 (контроль)	0,585±0,117	0,185±0,04	0,40±0,08	0,46
100 ПДК	0,51±0,10	0,21±0,04	0,30±0,06	0,70
150 ПДК	0,53±0,16	0,29±0,06	0,24±0,05	1,21
200 ПДК	0,50±0,10	0,28±0,06	0,21±0,04	1,33
250 ПДК	0,51±0,10	0,31±0,06	0,20±0,04	1,55
300 ПДК	0,49±0,10	0,32±0,06	0,17±0,03	1,88
350 ПДК	0,495±0,09	0,34±0,07	0,155±0,03	2,19

Таблица 3

Результаты биотестирования почв, загрязнённых фторидом натрия

Вариант модельного опыта	Результат биотестирования			Заключение
	по бактериям тест-системы «Эколюм» (индекс токсичности, у.е.)	по <i>Paramecium caudatum</i> (индекс токсичности, у.е.)	по <i>Daphnia magna</i> (смертность особей, %)	
Контроль	0 (-280,19±28,19)	0 (-0,143) I группа	0	Проба не оказывает острого токсического действия
100 ПДК	0 (-493,51±54,86)	0 (-0,305) I группа	0	Проба не оказывает острого токсического действия
150 ПДК	0 (-262,38±24,56)	0 (-0,238) I группа	0	Проба не оказывает острого токсического действия
200 ПДК	0 (-252,71±19,16)	0 (-156) I группа	0	Проба не оказывает острого токсического действия
250 ПДК	0 (-220,76±34,78)	0 (-0,134) I группа	0	Проба не оказывает острого токсического действия
300 ПДК	0 (-179,08±7,72)	0 (-0,045) I группа	3,3	Проба не оказывает острого токсического действия
350 ПДК	0 (-147,96±14,03)	1,30* III группа	6,67	Проба остро токсична

Примечание: \* – проба разбавлена в 2 раза.

рых не обладает средством к поливалентным катионам в тех же концентрациях, подщелачивания и увеличения подвижности органического вещества не происходит [4].

Ранее неоднократно отмечалось увеличение содержания водорастворимого органического вещества под влиянием возрастающих доз фторида натрия [4, 6, 7]. В нашем случае содержание лабильного органического вещества уменьшается при внесении фторида натрия в почву контроля, а затем остаётся постоянным (табл. 3).

Таким образом, внесение возрастающих доз фторида натрия существенно влияет на свойства дерново-подзолистых почв. В частности, происходит подщелачивание почв, в условиях щелочной среды концентрация лабильного органического вещества незначительно снижается, при этом соотношение гуминовых и фульвокислот в его составе резко возрастает.

Дозы фторида натрия, действие которых изучалось в эксперименте с почвами, были предварительно протестированы в водных растворах. Концентрации водных растворов соответствовали вариантам опыта на почвах. При этом исходили из допущения,

что вся добавка в почву перейдёт в раствор в процессе приготовления водной вытяжки. В результате этого тестируемые растворы содержали 0,17, 0,25, 0,42, 0,5, 0,58 ПДК (1,5 мг/дм<sup>3</sup>) фторида натрия. Все модельные растворы оказались высокотоксичными как для бактерий тест-системы «Эколюм», так и для инфузорий.

Отличие от воды почвы обладают способностью нейтрализовать воздействие загрязняющих веществ. Выбранные тест-организмы по-разному реагировали на загрязнение почв фторидами. Результаты отражены в таблице 3.

Сравнивая результаты определения токсичности водных растворов и почвенных вытяжек, можно сделать вывод, что благодаря буферным свойствам почв токсичность водных вытяжек проявляется лишь при очень высоких дозах внесения фторида натрия, соответствующих 350 ПДК (табл. 3, 4).

С помощью двух экспресс-методов в интервале загрязнения от 100 до 300 ПДК выявлена закономерная стимуляция тест-функций (биоломинесценции и хемотаксиса) по сравнению с контролем, что отражено в отрицательных значениях индексов Т. Согласно используемым методикам, такие пробы следу-

Таблица 4

Сравнение степени токсичности водных растворов и почвенных вытяжек при внесении возрастающих доз фторида натрия

Вариант модельного опыта	Водный раствор		Почвенная вытяжка	
	Бактерии тест-системы «Эколюм»	<i>Paramecium caudatum</i>	Бактерии тест-системы «Эколюм»	<i>Paramecium caudatum</i>
100 ПДК	Проба токсична	Проба остро токсична	Проба не токсична	Допустимая степень токсичности
150 ПДК	Проба токсична	Проба остро токсична	Проба не токсична	Допустимая степень токсичности
200 ПДК	Проба токсична	Проба остро токсична	Проба не токсична	Допустимая степень токсичности
250 ПДК	Проба токсична	Проба остро токсична	Проба не токсична	Допустимая степень токсичности
300 ПДК	Проба токсична	Проба остро токсична	Проба не токсична	Допустимая степень токсичности
350 ПДК	Проба токсична	Проба остро токсична	Проба не токсична	Проба остро токсична

Таблица 5

Ответная реакция бактерий («Эколюм») и инфузорий на загрязнение почвы фторидом натрия

Вариант модельного опыта	Стимуляция биолюминесценции бактерий тест-системы «Эколюм» по сравнению с контролем, %	Стимуляции хемотаксической реакции инфузорий по сравнению с контролем, %
Контроль	100	100
100 ПДК	176	213
150 ПДК	94	166
200 ПДК	90	109
250 ПДК	79	94
300 ПДК	64	31
350 ПДК	53	–

Примечание: «–» – наблюдался эффект угнетения.

ет признать не токсичными, так как критерий стимуляции оцениваемого параметра не предусмотрен. Однако известно, что влияние многих загрязняющих веществ проявляется до определённого порога в стимуляции как тест-функций, так и продуктивности целых экосистем, и только при повышении дозы начинается угнетение [17]. Для инфузорий наличие стадии стимуляции в динамике токсического эффекта показано авторами при воздействии малого содержания многих загрязняющих веществ (солей металлов, фенолов, пестицидов) [18].

Биолюминесценция бактерий «Эколюм», как и хемотаксическая реакция инфузорий, выше контрольных значений даже при тестировании незагрязнённой почвы.

При исследовании всех опытных образцов выявлена тенденция к повышению стимуляции тест-функций в ответ на увеличение дозы фторида. Если принять значения для незагрязнённой почвы в качестве фоновых, то получим данные, отражённые в таблице 5.

Отметим, что в исследуемом диапазоне концентраций реакция бактерий выражается только в стимуляции, тогда как инфузории переходят от стимуляции к угнетению в интервале 300–350 ПДК (табл. 4). Такая инверсия ответной реакции инфузорий свидетельствует о более высокой чувствительности данного тест-объекта по сравнению с дафниями и бактериями.

Острое токсическое действие для тест-объекта *Daphnia magna* проявляется только в варианте 350 ПДК фторида. За четверо суток угнетение организмов не привело к гибели, однако во всём диапазоне исследуемых концентраций наблюдалось уменьшение размеров особей по сравнению с контролем, понижение двигательной активности, снижение пищевой активности.

### Выводы

Внесение фторида натрия в возрастающих концентрациях приводит к изменению физико-химических свойств дерново-подзолистых

почв: увеличивается щелочность, уменьшается прочность связи фторид-ионов с твёрдой фазой почвы, изменяется подвижность лабильного органического вещества.

Содержание общего лабильного углерода при внесении фторида натрия в почву в дозе, соответствующей 100 ПДК, уменьшается, дальнейшее увеличение концентрации фтора не вызывает значимых изменений этого показателя. Резко возрастает содержание лабильных ГК, уменьшается – лабильных ФК.

Почвы обладают значительной буферностью по отношению к фториду натрия. При внесении аналогичных доз токсиканта в водные растворы все они оказались высокотоксичными для бактерий тест-системы «Эколюм» и инфузорий, тогда как токсичность водных вытяжек из почв проявляется лишь при очень высоких дозах фторида натрия, соответствующих 350 ПДК.

Концентрации фторидов в почвах, соответствующие 5 ПДК, 10 ПДК и 50 ПДК мг/кг, не изменяют показатели интегральной токсичности исследуемых нами тест-объектов.

Для бактерий тест-системы «Эколюм» отмечена стимуляция биолюминесценции во всем диапазоне вносимых концентраций фторидов. Токсичность почв не выявлена ни в одном из вариантов опыта.

Инверсия ответной реакции *Paramecium caudatum* (инфузорий) на фторид натрия происходит в интервале 300–350 ПДК, что проявляется в переходе от стимуляции хемотаксической реакции к угнетению.

Острое токсическое действие для тест-объекта *Daphnia magna* проявляется только в варианте с дозой фторида натрия, соответствующей 350 ПДК.

Наиболее чувствительным по отношению к фториду натрия тест-объектом для дерново-подзолистых почв является *Paramecium caudatum*.

**Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных – кандидатов наук № МК-3326.2012.5.**

### Литература

1. Мальцева С.А. Влияние арсенита натрия, нитрата ртути и их смеси на *Ceriodaphnia affinis* и *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 2. С. 45–49.
2. Злобин С.С., Шулятьева Н.А., Дабах Е.В., Скугорева С.Г., Домрачева Л.И., Адамович Т.А. Использование методов биоиндикации, биотестирования и химического анализа для оценки состояния почвы в районе

Кирово-Чепецкого химического комбината // Современные проблемы биомониторинга и биоиндикации: Матер. VIII всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участ. в 2 част. Часть 1. Киров: ООО «Лобань», 2010. С. 193–196.

3. Олькова А.С. Информативность методов биотестирования почвы при уничтожении химического оружия // «Экотоксикология-2009»: Матер. Всерос. конф. с элемент. науч. шк. для молод. Пущино: ИБФМ РАН, 2009. С. 64–66.

4. Кремленкова Н.П., Гапонюк Э.И. Изменение состава гумуса и ферментативной активности почв под влиянием фторида натрия // Почвоведение. 1984. №11. С. 73–77.

5. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.

6. Гапонюк Э.И., Кремленкова Н.П., Моршина Т.Н. Изменение свойств дерново-подзолистой почвы и серозема под влиянием фтора // Почвоведение. 1982. № 4. С. 148–153

7. Моршина Т.Н., Фанаскова Т.П. Изменение свойств почв под влиянием фтора // Почвоведение. 1985. № 2. С. 21–26.

8. Ашихмина Т.Я., Дабах Е.В., Кантор Г.Я., Лемешко А.П., Скугорева С.Г., Адамович Т.А. Изучение состояния природного комплекса в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 3. С. 18–26.

9. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве.

10. ФР.1.31.2005.01882 (ред. 2010) Методика определения токсичности проб почв, донных отложений и осадков сточных вод экспресс-методом с применением прибора «Биотестер»: ООО «СПЕКТР-М». 2010.

11. ФР.1.39.2007.03222 Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний.

12. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04 16.1:2:3:3.8-04 Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению интенсивности бактериальной биолюминесценции тест-системой «Эколюм». 2010.

13. ГОСТ 26483–85 Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение её pH по методу ЦИНАО.

14. Методические указания по определению содержания подвижного фтора в почвах ионометрическим методом. ЦИНАО. 1993.

15. ГОСТ 26213 – 91 Почвы. Методы определения органического вещества.

16. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие / Под ред. В.Г. Минеева. М.: Изд-во МГУ, 2001. 689 с.

17. Марфенина О. Е. Микробиологические аспекты охраны почв. М.: Изд-во МГУ, 1991. 118 с.

18. Никаноров А.М., Трунов Н.М. Внутриводоемные процессы и контроль качества природных вод / Под ред. А.И. Бедрицкого С-Пб.: Гидрометеиздат, 1999. 150 с.