

Айно СИИРДЕ, П. ЛУЙГА

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДА В РАСТЕНИЯХ ПРИ ПОМОЩИ ФТОРИДСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

Основными источниками фтористых загрязнителей воздуха являются алюминиевая, суперфосфатная, стекольная, керамическая и химическая отрасли промышленности, в сырье которых входят фтористые соединения [1-4]. Последние, в частности газообразные (HF, SiF<sub>4</sub>) и водорастворимые частицы (NaF, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), нередко вызывают существенные повреждения растений [5-7]. Растения способны накапливать из воздуха фториды, и концентрация их в тканях растений может быть в тысячу раз выше, чем в окружающем воздухе. Такие растения, используемые в качестве корма, нередко вызывают заболевания сельскохозяйственных животных флюорозом [8-10]. Как правило, содержание фторида в кормах не должно превышать 1,5—2 мг на 1 кг их сухого веса [11]. По количеству фторида в растениях можно оценить загрязненность окружающего воздуха фтористыми соединениями, а также при необходимости принять меры, чтобы уберечь животных от заболеваний флюорозом.

В настоящей работе описывается методика определения количества фторида в растениях и приводятся некоторые результаты анализов.

### Методика

Для суммарного определения фтористых соединений в воздухе, растениях и минеральных материалах фторсодержащая часть пробы переводится в водный раствор, в котором F<sup>-</sup> определяется колориметрическим способом [12-14] или при помощи фторселективного электрода (селектродом) [15-17].

Для определения фторида в растениях высушенная проба озоляется, а затем зола разлагается при помощи кислот. Выделенный фтористый водород дистиллируется и абсорбируется в жидкость, в которой определяется F<sup>-</sup>. Существуют некоторые сравнительно быстрые способы минерализации органического материала, например, озоление под давлением в кислородной бомбе [18] или сжигание кислородом в специальной воронке, снабженной электродами [19]. Для дистилляции фтористого водорода, выделяющегося при разложении золы, применяются специальные автоматические приспособления [20]. Абсорбция проводится при длительной, до 24 ч, диффузии его в раствор гидроокиси натрия или в специальную пленку [18-22]. Хотя минерализация органического вещества идет быстро, анализ в целом из-за длительности абсорбции занимает много времени. Для определения фторида в фосфатах применяется разложение проб хлорной кислотой с последовательным определением F<sup>-</sup> в полученном растворе [23].

В работе применено разложение озоленных проб растений хлорной кислотой. Так как получаемый после нейтрализации раствор можно сразу же использовать для определения  $F^-$  селектром, отпадает необходимость в длительном процессе дистилляции—абсорбции.

**Минерализация пробы.** Промытый растительный материал высушивали при  $55^\circ C$  до постоянного веса и измельчали. Около 1 г пробы взвешивали в тигель, добавляли 0,1 г  $CaO$ , смачивали насыщенным раствором  $Ca(OH)_2$  и сушили при  $55^\circ$ . Пробу озоляли в муфельной печи при  $600^\circ$ . Охлажденную золу растворяли в 25 мл 33%-ной хлорной кислоты и разбавляли до 100 мл.

**Потенциометрическое определение.** Применялся потенциометр ЛПУ-06 со сравнительным электродом. В качестве селектрода использован электрод с мембраной из  $LaF_3$  и с прибавкой 0,25—0,5%  $Eu^{3+}$ . рН раствора определена рН-метром типа 340.

**Реактивы.** 3 М буферный раствор ацетата аммония: 231 г  $CH_3COONH_4$  растворяли в воде, рН 5,7—5,8 устанавливали при помощи добавления ледяной уксусной кислоты; окончательный объем — 1 л.

$10^{-1}$  М стандартный раствор фторида: 2,1 г  $NaF$  растворяли в воде, добавляли 100 мл буферного раствора ацетата аммония и разбавляли до 500 мл. Из полученной смеси при помощи соответствующего разбавления изготовляли  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  М растворы. Для сохранения ионной концентрации добавляли буферный раствор. Например, для изготовления  $10^{-2}$  М раствора брали 50 мл  $10^{-1}$  М исходного и 90 мл буферного растворов и разбавляли водой до 500 мл.

Остальные реактивы представляли собой смеси химически чистых веществ — 25%-ный  $NH_4OH$ , 33%-ный  $HClO_4$  и  $CaO$ .

Для потенциометрического определения  $F^-$  брали 20 мл раствора, полученного при растворении золяного остатка пробы, нейтрализовали его концентрированным  $NH_4OH$  в присутствии фенолфталеина и добавляли 5 мл буферного раствора. рН 4—6 проверяли рН-метром.

Данные потенциометрического определения сравнивались с калибровочной кривой, составленной с помощью стандартных растворов  $NaF$ .

На основании найденной концентрации  $F^-$  рассчитано содержание фторида в растительной пробе в миллиграммах на 1 кг высушенного материала.

### Результаты определений

Так как сосны — один из наиболее чувствительных к соединениям фтора видов деревьев, представляет интерес определение содержания фторида в их хвое как в загрязненных районах, так и районах с чистым воздухом. Для этого в июне 1975 г. с одно- и двухгодичных отростков сосны собрали хвою.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что в районе Маарду—Каллавере, где воздух сильно загрязнен фтористыми соединениями<sup>[24]</sup>, содержание фторида в хвое сосен примерно в 3 раза выше, чем в хвое сосен, растущих в других местах. Характерно, что у деревьев здесь иголки хвои имеют типичные признаки повреждения фторидами — омертвевшие вершины, причем на границе омертвевшей и живой части ткани — темно-коричневая полоса<sup>[25]</sup>. В хвое сосен, растущих вдоль Ленинградского шоссе около Маардуского химкомбината, содержание фторида низкое, несмотря на загрязненность этой местности соединениями фтора. Можно предположить, что у чахлах, полусохших растений обмен веществ замедлен и аккумуляция фтористых соединений слаба.

В табл. 2 приведены данные сравнения содержания фторида в разновозрастной хвое сосен.

Значительной разницы в содержании фторида в разновозрастной хвое не обнаружено. Возможно, соединения фтора аккумулируются в хвое сосен до определенного равновесия и возраст иголок на формирование содержания фторида не влияет.

Содержание фторида в травянистых растениях представляет интерес как возможный источник, вызывающий заболевание сельскохозяйственных животных флюорозом.

Пробы трав собирали в районе, загрязненном фтористыми соединениями, и в чистом районе (табл. 3).

Таблица 1

Содержание фтора в хвое сосны

Местонахождение	Возраст дерева	F <sup>-</sup> , мг/кг
Между Маарду и Каллавере	15—20-летние	92
Ленинградское шоссе, в 25 км от Таллина	2—5-летние (чахлые, полузасохшие)	34
Мустамяэ	Старые	31
Нымме	20—50-летние	31
Мууга	20—50-летние	28

Таблица 2

Содержание фторида в разновозрастной хвое сосен

Местонахождение	Содержание F <sup>-</sup> , мг/кг	
	Одногодичная хвоя	Двухгодичная хвоя
Между Маарду и Каллавере	97	97
Ленинградское шоссе, в 25 км от Таллина	35	32
Мууга	32	31
Нымме	24	28

Таблица 3

Содержание F<sup>-</sup> в травянистых растениях, мг/кг

Место взятия пробы	Белый клевер	Мятлик обыкновенный	Кукуруза	Гладиолус
1 км к северу от Маарду	279	416	—	16
Ленинградское шоссе, пост ГАИ около Маарду	28	14	—	47
Костивере, центр совхоза	5	6	3	2
Сауэ	1,8	6	2	0,8

Данные табл. 3 показывают, что кормовые травы в местности с загрязненным воздухом (особенно вблизи Маардуского химкомбината) представляют опасность для животных.

### Выводы

1. Для быстрого определения накопленного в растениях фторида использована минерализация пробы с растворением зольного остатка в хлорной кислоте и последующим измерением фторида при помощи фторселективного электрода.

2. Количество накопленного в хвое сосен фторида зависит от биологического состояния сосен и лишь приблизительно отражает загрязненность окружающего воздуха.

3. Травянистые растения накапливают фториды из загрязненного воздуха в количестве, опасном для животных.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Bailey, B. W., J. Air Poll. Control Assoc., 8, 601 (1969).
2. Prival, M. J., Fisher, F., Environment, 3, 25 (1973).
3. Cross, F. L. Jr., Ross, R. W., J. Air Poll. Control Assoc., 15, 1 (1969).
4. Quellmalz, E., Oelschläger, W., Staub-Reinh. Luft, 5, 206 (1971).
5. Dässler, H. G., Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden, 4, 1171 (1971).
6. Hill, A. C., J. Air Poll. Control Assoc., 5, 331 (1969).
7. Weinstein, L. H., McCune, D. C., J. Air Poll. Control Assoc., 7, 410 (1971).
8. Oelschläger, W., Umweltforschung, 58, 29 (1971).
9. Shupe, J. L., Olson, A. F., J. Amer. Vet. Med. Assoc., 2, 167 (1971).
10. Oelschläger, W., Staub-Reinh. Luft, 11, 457 (1971).
11. Catcott, E. J., Verunreinigung Luft. Weinheim/Bergstr., 217 (1964).
12. Луйга П. О., Лийв Р. Г., Отт Р. Э., Сийрде А. К., Хельп К. Д., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 359, 63 (1974).
13. Ильинская Г. И., Левков Е. Г., Левкова А. С., Пеховольская Д. И., ЖАХ, 3, 614 (1973).
14. Салиамон Г. С., Попельковская М. В., Гиг. и сан., 4, 65 (1973).
15. Warner, T. B., Bressan, D. J., Anal. Chim. Acta, 1, 165 (1973).
16. Баусова Н. В., Бамбуров В. Г., Манаклова Л. И., Сивопляс А. П., ЖАХ, 10, 2042 (1973).
17. Пунгор Э., ЖАХ, 6, 1182 (1970).
18. Levaggi, D. A., Oyung, W., Feldstein, M., J. Air Poll. Control Assoc., 5, 277 (1971).
19. Thomas, M. D., Amtower, R. E., J. Air Poll. Control Assoc., 6, 439 (1969).
20. Tentative method of analysis for fluoride content of the atmosphere and plant tissues (semiautomated method). Health Labor. Sci., 2, 84 (1969).
21. Stuart, J. L., Analyst, 95, 1032 (1970).
22. Голутвина М. М., Кононыкина И. И., Рябкин В. П., Гиг. и сан., 5, 64 (1970).
23. Evans, L., Hoyle, R. D., Macasieiff, J. B., New Zealand J. Soc., 13, 143 (1969).
24. Лийв Р., Отт Р., Луйга П., Пикков В., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 23, 208 (1974).
25. Jacobson, J. S., Hill, A. C., Recognition of air pollution injury to vegetation: a pictorial atlas. Pittsburgh, 1970.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию  
12/IV 1976

Институт кибернетики  
Академии наук Эстонской ССР

Aino SIIRDE, P. LUIGA

### TAIMEDE FLUORIIDISALDUSE MÄÄRAMINE FLUORIIDSELEKTIIVSE ELEKTROODI ABIL

Artiklis on esitatud suhteliselt kiire meetod, mis võimaldab taimedesse akumulunud fluoriidi koguse järgi hinnata õhu saastatust fluoriühenditega ja kontrollida fluoriidisisalduse seisukohast loomatoidu kvaliteeti. Taimede fluoriidisisalduse määramiseks uuritav materjal tuhastati temperatuuril 600 °C ja lahustati perkloorhappega. Lahusest määrati fluoriid fluoriidselektiivse elektroodi abil (pH vahemikus 4–6). Uurimisel kasutatud männiokaste fluoriidisisaldus oli 24–97 mg/kg (sõltuvalt ümbritseva õhu saastatusest ja puude seisundist), rohttaimede fluoriidisisaldus saastatud õhuga piirkonnas 416 mg/kg, puhta õhuga aladel 1–6 mg/kg.

Aino SIIRDE, P. LUIGA

### DETERMINATION OF FLUORIDES IN VEGETATION WITH A FLUORIDE ION ELECTRODE

To determine the fluorides in vegetation, the investigated material was ashed by combustion at 600 °C, and thereafter dissolved in perchloric acid. Determination of the fluoride ion was performed at pH 4 to 6, using a specific fluoride ion electrode. The method is comparatively fast and provides a rapid means for the estimation of the pollution level of ambient air. It is also well suited for checking the level of contamination of forage.

The content of fluorides in the pine needles was between 24 and 97 mg/kg, dependent on the pollution level of the ambient air and the condition of the trees. The content of fluorides in the herbaceous plants in the region of polluted air was up to 416 mg/kg, and in the clean air region only 1 to 6 mg/kg.