

## Изучение влияния отходов фторполимерного производства на ячмень сорта Эльф

© 2015. С. Л. Фукс<sup>1</sup>, к.т.н., доцент, С. В. Хитрин<sup>1</sup>, д.х.н., зав. кафедрой, С. В. Девятерикова<sup>1</sup>, к.т.н., доцент, Т. С. Елькина<sup>2</sup>, аспирант, Л. И. Домрачева<sup>2,3</sup>, д.б.н., профессор, О. А. Наговицына<sup>1</sup>, магистрант, Л. Н. Пшеничникова<sup>1</sup>, магистрант,  
<sup>1</sup>Вятский государственный университет,  
<sup>2</sup>Вятская государственная сельскохозяйственная академия,  
<sup>3</sup>Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,  
e-mail: dli-alga@mail.ru

Исследования действия маточных растворов (МР) отходов производства фторполимеров СКФ-26 и СКФ-32 и их разведений показали, что данные соединения влияют на рост и развитие растений ярового ячменя сорта Эльф как при непосредственном контакте (поливом делянок) при проведении полевого опыта, так и в последствии при определении ряда морфометрических показателей растений и накопления фтор-ионов в разных органах.

Было установлено, что возрастающие концентрации компонентов растворов приводят к снижению продуктивности ярового ячменя сорта Эльф, что проявляется в снижении количества семян и их биомассы. При воздействии данных соединений происходит накопление ионов фтора в семенах в количествах, токсичных для человека и животных. Уровень содержания фтора в семенах зависит от концентрации и видов растворов. Чем меньше разведение, тем выше содержание фтора. При аналогичных разведениях СКФ-26 приводит к большему накоплению фтора в зерновках, что обусловлено большим содержанием фтора в маточном растворе СКФ-26 по сравнению с маточным раствором СКФ-32. При выращивании растений из этих семян происходит перераспределение ионов фтора по органам: накопление фтор-ионов корневой системой происходит более интенсивно, чем надземной частью, при этом содержание фтора в проростках из семян, выращенных после обработки СКФ-26 в 2 раза больше, чем при обработке СКФ-32.

Studies on the action of the mother liquors (ML) waste production of fluoropolymers SCF-26 and SCF-32 and their dilutions showed that these compounds affect the growth and development of plants of spring barley varieties Elf as by direct contact (irrigation plots) in a field experiment, and in consequence in determining some morphometric parameters of plants and the accumulation of fluoride ions in different organs.

It was found that increasing the concentration of solution components lead to reduction of productivity of spring barley varieties of Elf, which is manifested in the decrease in the number of seeds and biomass. When exposed to these compounds, the accumulation of fluoride ions in the seed in amounts toxic to humans and animals. The content of fluorine in the seeds depends on the concentration and types of solutions. The smaller the dilution, the higher the level of fluorine content. When similar dilutions SCF-26 leads to a greater accumulation of fluoride in the grains due to high content of fluoride in the mother solution, SCF-26, compared to the ML SCF-32. When growing plants from these seeds the redistribution of fluoride ions at the bodies: the accumulation of fluoride ions by the root system is more intense than the above ground part, wherein the fluorine content in the seedlings from seeds grown after treatment with SCF-26 in 2 times more than during the processing SCF-32.

Ключевые слова: фторполимеры, СКФ-26, СКФ-32, отходы производства, маточные растворы, поллютанты, биотестирование, биоиндикация, ячмень, ионы фтора

Keywords: fluoropolymers, SCF-26, SCF-32, wastes from the production, the mother liquors, pollutants, biotesting, bioindication, barley, fluoride ions

Среди веществ, искусственно синтезированных человеком, значительное место занимают фторполимеры, которые используются для изготовления резинотехнических, кабельных и других изделий. Поступление подобных ксенобиотиков и продуктов их деградации в окружающую среду может оказать существенное влияние на функционирование экосистем. Особую опасность представляет загрязнение агроценозов вследствие накопления

вредных соединений в товарной части сельскохозяйственной продукции.

Как правило, для веществ, вредный эффект которых на человека доказан, вводят предельно допустимые концентрации (ПДК). Кроме того, создана система оценки степени токсичности поллютантов, включающая биотестирование и биоиндикацию с использованием организмов различной систематической принадлежности.

Однако существует достаточно большой круг соединений, не проходящих через биомониторинговые испытания. Априори подобные соединения признаются безвредными. В частности, до последнего времени к безопасным соединениям относились отходы производства фторопластов, например, такие, как маточные растворы производств фторкаучуков марки СКФ-26 и СКФ-32. Маточные растворы их производств попадают в окружающую среду вместе со сточными водами химических предприятий. В них содержится от 0,02 до 0,05% целевого продукта [1]. До настоящего времени для этих соединений ПДК не установлены, так как их считают практически безопасными.

В последние годы влияние отходов фторполимерного производства на почвенную альго- и микофлору неоднократно изучалось нами в модельных лабораторных и полевых опытах [2 – 5]. В результате проведённых исследований доказано, что степень влияния подобных отходов зависит от их концентрации – маточный раствор (МР) или его разведения водой, а также от систематической принадлежности изучаемых организмов.

Использование в качестве тест-организма цианобактерии (ЦБ) *Nostoc paludosum* показало, что маточный раствор СКФ-26 и его концентрация 1:1 вызвали 100%-ную гибель клеток ЦБ. В то же время маточный раствор СКФ-26 в разведении 1:100 приводил к незначительному снижению численности живых клеток, т.е. в подобной концентрации в водной среде соединение можно признать малотоксичным для используемого тест-организма [6].

В модельных и полевых опытах при внесении МР СКФ-26 в почву было показано, что его состав действует как стимулятор размножения почвенной альгофлоры и инициатор ускоренного протекания альго-цианобактериальной сукцессии. Маточный раствор СКФ-26 в разведении 1:50 создаёт оптимальные условия для развития почвенных водорослей и цианобактерий и ускоряет ход аутогенной сукцессии [3]. На завершающих этапах сезонной сукцессии решающую роль играют прокариотные фототрофы (ЦБ), которые вносят основной вклад в количественные параметры альго-цианобактериальных комплексов. При этом безгетероцистные ЦБ формы интенсивно развиваются во всех вариантах, а гетероцистные формы (азотфиксаторы) обнаружены только в контроле и в варианте с разведением 1:100. Следовательно, достаточно высокие концентрации МР СКФ-26 (1:50, 1:1 и маточный раствор без разведения), не оказывая су-

щественного влияния на общую численность популяций в альгоценозе, выбивают из структуры популяций важнейшую для почвенного плодородия группу – азотфиксирующие ЦБ.

Анализ состояния микоценозов при действии возрастающих концентраций МР СКФ-26 показал, что его разведение водой в соотношении 1:100 стимулирует рост длины грибного мицелия. По мере возрастания концентрации резко увеличивается доля меланинсодержащих (тёмноокрашенных) микромицетов в структуре грибных популяций [7]. Увеличение доли микромицетов с окрашенным мицелием указывает на возрастание экологической напряжённости в почве.

Степень токсического влияния возрастающих концентраций данного МР с течением времени увеличивается, что приводит к ещё более резкому возрастанию в структуре микоценозов грибов с окрашенным мицелием. Данный факт может указывать на то, что продукты распада МР СКФ-26 в почве после 3-месячной экспозиции могут быть гораздо токсичнее самого соединения.

Проведённые исследования показывают, что жидкие отходы производства фторопластов СКФ-26 и возможные продукты его распада не являются безопасными или нейтральными для таких групп почвенных микроорганизмов, как водоросли, ЦБ и микромицеты, что особенно чётко иллюстрирует исчезновение азотфиксирующих ЦБ и изменение структуры микоценозов, в которых происходит прогрессирующее нарастание популяций с меланизированным мицелием [7].

Поэтому со всей очевидностью встаёт вопрос о влиянии отходов производства фторполимеров, попадающих в окружающую среду, на высшее растение и его пищевую безопасность.

Цель данной работы – установить характер воздействия отходов фторполимерного производства на различные показатели состояния ярового ячменя сорта Эльф и накопление им фтора.

### Материалы и методы

В данной работе использованы отходы производства фторполимеров МР СКФ-26 и МР СКФ-32.

Характеристика МР тестируемых соединений приведена в таблице 1.

Полевой опыт был заложен в конце мая в Даровском районе Кировской области на делянках площадью 1 м<sup>2</sup>. Почва – дерново-

Таблица 1

Физические и физико-химические свойства маточных растворов СКФ-26 и СКФ-32

Тестируемый раствор	pH	Na <sup>+</sup> , г/л	P <sub>общ.</sub> , мг/л	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , г/л	F <sup>-</sup> , мг/л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , г/л	Эмульгатор, г/л	Сухой остаток, мг/100г
СКФ-26	3,2	0,16	63,6	0,20	58,5	0,97	0,03	1,93
СКФ-32	4,8	0,18	39,0	0,80	7,6	0,16	0,22	–

Примечание: – нет данных.

подзолистая супесчаная, рН<sub>КСЛ</sub> не превышает 4,4. Содержание гумуса не выше 2%. Предварительно участок был вскопан на глубину 25 см и выровнен. Для посева использовали семена ярового ячменя сорта Эльф. Посев производился на глубину 4 см. После посева в почву внесли возрастающие концентрации маточных растворов СКФ-26 и СКФ-32 (разведение 1:100, 1:50, 1:1 и без разведения). В контроле для полива использовали артезианскую воду. В ходе опыта определяли биометрические показатели и урожайные данные ячменя.

Для определения содержания ионов фтора в семенах, сухой массе проростков и корней использовался потенциометрический метод с применением ионоселективных электродов [7, 8].

Метод позволяет определить содержание ионов фтора в диапазоне 0,19–100 мг/л в мутных и окрашенных пробах без предварительной обработки. Он основан на прямом определении содержания фторид-ионов с использованием фторидных ионоселективных электродов и заключается в измерении электродного потенциала, величина которого зависит от содержания ионов фтора в анализируемом растворе. Мембрана фторидного ионоселективного электрода состоит из монокристалла фторида лантана с добавками европия. Монокристалл обладает чистой фторидной проводимостью, т.е. мембрана проницаема преимущественно для ионов фтора и совершенно непроницаема для других катионов и анионов. Пробу для анализа отбирают в чистый мерный стакан, предварительно ополоснув его три раза исследуемой водой. Для экстракции фторсодержащих соединений размоло-

тые пробы, предварительно взвешенные, высыпают в плоскодонные колбы на 100 мл. Совместно с пробой добавляется 50 мл ацетата натрия. Колбы присоединяют к обратным холодильникам и ставят на включенную плитку. После того как начинается кипение проб, засекают 30 минут. Полученные пробы охлаждают и определяют значение электродного потенциала относительно ионов фтора, которые находятся в исследуемой пробе.

### Результаты и обсуждение

Возрастающие концентрации маточных растворов СКФ-26 и СКФ-32 оказали различное влияние на элементы структуры продуктивности и урожай ячменя.

СКФ-26 во всех концентрациях, кроме МР, оказал стимулирующее действие на линейный рост длины стеблей. Концентрации данного вещества не оказали существенного влияния на такие показатели, как длина остей и длина колоса (табл. 2).

Масса 1000 зёрен характеризует крупность зерна, а также его плотность: чем крупнее зерно и чем оно более выполнено, тем больше его масса. Масса 1000 зёрен также является хорошим показателем качества семенного материала. Крупные семена дают более мощные и более продуктивные растения. Для данного сорта ячменя этот показатель находится в пределах от 44 до 51 г. Ни одна из испытываемых концентраций не оказала никакого влияния на данный показатель, кроме МР без разведения, где отмечено несущественное снижение массы 1000 зёрен до 43 г.

Опыты с МР СКФ-32 были проведены в течение двух лет на одних и тех же делянках.

Таблица 2

Влияние маточного раствора СКФ-26 на элементы структуры продуктивности ячменя сорта Эльф

Вариант	Длина стебля, см	Длина остей, см	Длина колоса, см	Масса 1000 зёрен, г
Контроль (вода)	55,6±1,10	15,30±0,37	4,57±0,19	46,5
Разведение 1:100	67,6±1,24	15,46±0,33	4,76±0,20	48,1
Разведение 1:50	63,6±1,10	15,88±0,16	4,96±0,11	50,9
Разведение 1:1	68,7±1,15	15,87±0,26	5,18±0,25	47,8
Маточный раствор	50,1±1,13	16,74±0,39	5,43±0,28	43,0

Таблица 3

Влияние МР СКФ-32 на элементы структуры продуктивности ячменя сорта Эльф

Концентрация СКФ-32	Длина стебля, см		Длина остей, см		Длина колоса, см		Масса 1000 зёрен, г	
	2012 г.	2013 г.	2012 г.	2013 г.	2012 г.	2013 г.	2012 г.	2013 г.
Контроль (вода)	55,6 ± 1,10	55,9 ± 1,21	15,30 ± 0,37	16,27 ± 0,91	4,57 ± 0,19	5,94 ± 0,17	46,57	48,36
Разведение 1:100	69,9 ± 1,22	49,2 ± 1,05	15,58 ± 0,22	17,34 ± 0,37	4,66 ± 0,14	5,64 ± 0,24	46,71	50,82
Разведение 1:50	65,2 ± 1,12	48,6 ± 1,00	16,07 ± 0,18	17,40 ± 0,58	4,82 ± 0,11	5,88 ± 0,38	48,39	50,91
Разведение 1:1	68,9 ± 1,23	49,1 ± 1,13	15,81 ± 0,26	17,91 ± 0,54	5,18 ± 0,25	5,67 ± 0,33	44,99	53,90
Маточный раствор	64,3 ± 1,05	48,9 ± 1,03	15,97 ± 0,19	20,23 ± 0,80	4,71 ± 0,11	6,16 ± 0,39	47,94	55,75

Примечание: 2012 г. – действие; 2013 г. – последствие.

Таблица 4

Характеристика урожайности ячменя сорта Эльф (2012 г.)

Показатель	Разведение				
	0	1:1	1:50	1:100	Контроль
	МР СКФ-26				
Количество семян, шт./м <sup>2</sup>	497	1034	1058	942	966
Масса семян, г	21,90	48,62	51,85	49,99	47,31
	МР СКФ-32				
Количество семян, шт./м <sup>2</sup>	537	489	879	893	966
Масса семян, г	24,18	24,45	45,72	49,31	47,31

В 1-й год (2012) изучали прямое действие различных концентраций данного соединения на растение, а во 2-й год (2013) – последствие (табл. 3).

СКФ-32 оказывал различное влияние на элементы структуры продуктивности растений ячменя. В 2012 г. во всех вариантах отмечена стимуляция линейного роста длины стеблей растений (табл. 3). В 2013 г. подобный эффект не отмечался, наоборот, наблюдалось снижение данного показателя во всех вариантах в среднем на 7 см.

В 2012 г. МР СКФ-32 не оказал существенного влияния на такие показатели, как длина остей и длина колоса. В последствии была отмечена стимуляция длины остей. Длина колоса во всех вариантах, кроме маточного раствора СКФ-32 без разведения, оставалась на уровне контроля.

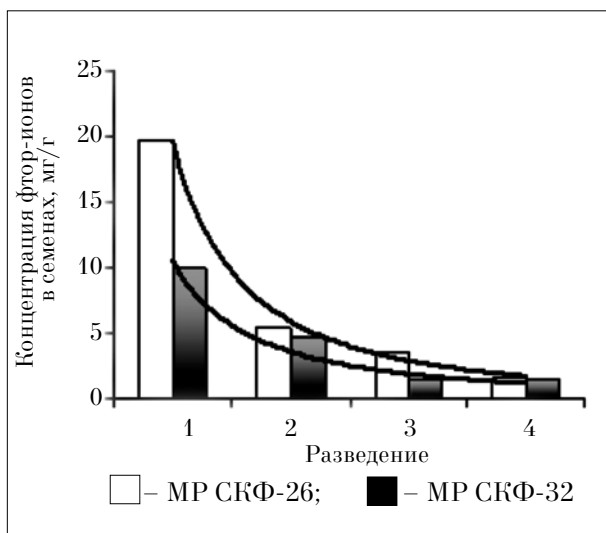
При определении массы 1000 зёрен отмечено, что ни одна из испытываемых концентраций СКФ-32 не привела к снижению данного показателя в 2012 г. В последствии масса 1000 зёрен даже увеличивалась до 50,8–55,7 г. с максимумом при последствии МР.

В то же время характеристика урожайности ячменя, приведённая в таблице 4, по-

казывает зависимость данных показателей от состава раствора полива и его концентрации. При большем количестве семян, полученном в результате полива делянки разбавленным МР СКФ-26, масса семян выше, чем при поливе МР СКФ-32. При использовании для полива неразведённого МР СКФ-26 количество семян и их масса ниже, чем при использовании МР СКФ-32.

Анализ литературных данных показывает, что фтор влияет на метаболизм растений и его избыток способен вызывать снижение темпов поглощения кислорода, расстройства респираторной деятельности, снижение ассимиляции питательных веществ, уменьшение содержания хлорофилла, подавление синтеза крахмала. Реакция растений на загрязнение фтором, даже до появления каких-либо внешних симптомов токсичности, может проявляться в ослаблении темпов роста, снижении урожайности. Растения превращают усвоенные ими соединения фтора в вещества, ядовитые или вредные для человека и сельскохозяйственных животных [10 – 12].

Растения обладают разной устойчивостью к высоким концентрациям фтора. Ячмень относится к чувствительным растениям [13].



**Рис. 1.** Зависимость содержания ионов фтора в семенах ячменя сорта Эльф от разведения: 1 – 1:1; 2 – 1:50; 3 – 1:100; 4 – контроль.

Токсичные концентрации фтора (по обобщённым данным) составляют от 50 до 500 мг/кг сухой массы [14 – 15]. В семенах из полученного урожая было определено количество ионов фтора [F<sup>-</sup>] (рис. 1). Зарегистрировано резкое снижение содержания фтора в семенах по мере снижения концентрации растворов фторполимерных соединений. Содержание ионов фтора в семенах ячменя, выращенных при малых разведениях СКФ-26 и СКФ-32 (1:1 и 1:50), является токсичным. При этом воздействие СКФ-26 приводит к существенно более высокому накоплению фтор-ионов в семенах, чем СКФ-32, что вполне объяс-

нимо более высоким содержанием фтора в СКФ-26 (табл. 1).

Содержание ионов фтора в семенах ячменя уменьшается в соответствии со степенной функцией:  $Y = aX^{-n}$ , где Y – концентрация F<sup>-</sup>, X – разведение МР, равное отношению 1/V, где V – объём воды (мл), взятый для разведения МР.

Для МР СКФ- 26:  $[F^-] = 19,6 \times (1/V)^{-1,72}$ .

Для МР СКФ- 32:  $[F^-] = 10,5 \times (1/V)^{-1,53}$ .

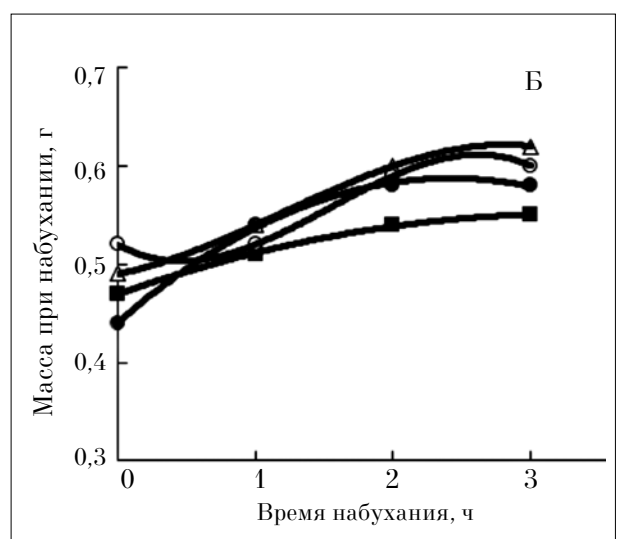
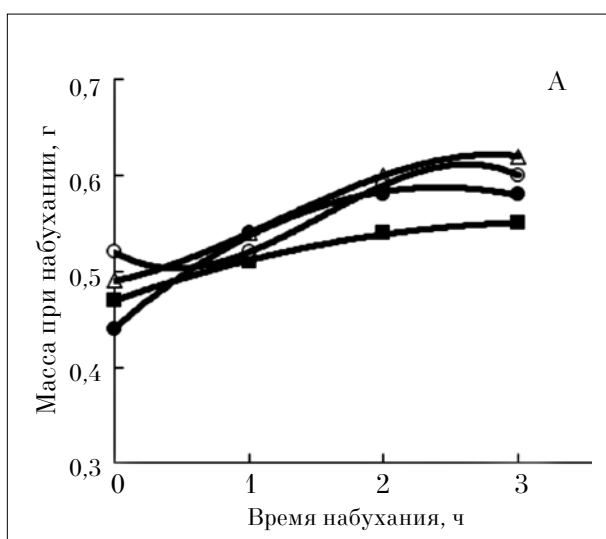
Как показали дальнейшие исследования, семена ячменя, полученные с разных вариантов опыта, отличались не только по содержанию в них фтора, но и по другим показателям.

Так, было проведено определение набухания семян ячменя сорта Эльф в растворах, содержащих ионы фтора (10 шт.), в течение 3 ч с фиксацией изменения массы каждый час. Результаты определения, приведённые на рисунке 2, показывают, что наиболее интенсивно этот процесс идёт при разведении 1:50.

На следующем этапе работы определялась интенсивность прорастания семян с ежедневными замерами длины надземной части (рис. 3).

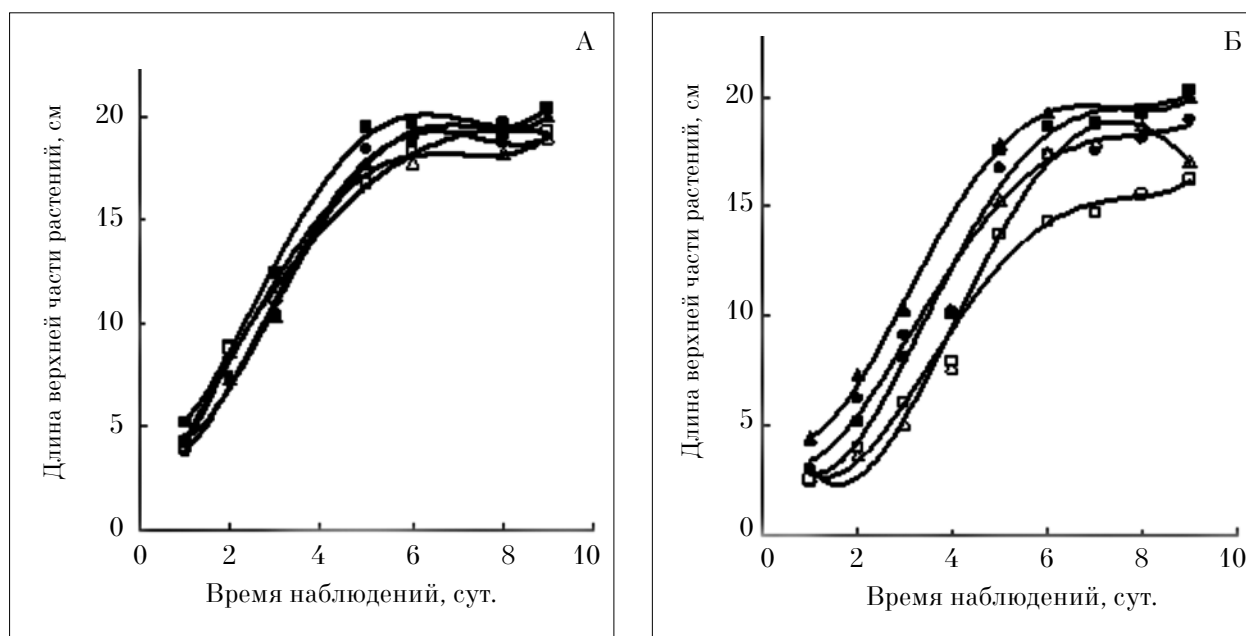
Отмечено, что в течение первых 4 суток длина надземной части растений ярового ячменя сорта Эльф, выращенных из зерен, полученных на почве, содержащей МР СКФ-26 или МР СКФ-32, резко увеличивается. В последующие дни рост надземной части замедлялся. Такая же картина наблюдается в контрольном варианте.

На следующем этапе проведено определение содержания [F<sup>-</sup>] в сухой массе корней и надземной части данных проростков. Про-



Разведение МР СКФ-26: ● – 0; ■ – 1:1; Δ – 1:50; ○ – 1:100

**Рис. 2.** Набухание семян ячменя сорта Эльф в МР СКФ-26 (А) и МР СКФ-32 (Б)



Разведение МР: ● – 0; ■ – 1:1; Δ – 1:50; ○ – 1:100

Рис. 3. Влияние концентрации СКФ-26 (А) и СКФ-32 (Б) на длину проростков ячменя сорта Эльф

Таблица 5

Содержание ионов фтора в 1 г сухой массы надземной части и корней

Разведение	МР СКФ –26		МР СКФ -32	
	F <sup>-</sup> , мг в наземной части	F <sup>-</sup> , мг в корнях	F <sup>-</sup> , мг в наземной части	F <sup>-</sup> , мг в корнях
0 (МР)	0,17	0,50	0,30	0,79
1:1	0,12	0,50	0,40	0,61
1:50	0,17	0,30	0,30	0,52
1:100	0,23	0,30	0,60	0,56
Контроль	0,005	0	0	0

Таблица 6

Коэффициенты корреляции между показателями содержания фтора и сухой биомассы растений

Часть растения	Коэффициент корреляции
Листья	-0,92
Корни	-0,83
Проростки	-0,87

ведённый химический анализ показал, что проростки ячменя способны поглощать фтор из МР СКФ-26 и МР СКФ-32 и их разведений (табл. 5).

При этом содержание ионов фтора в корневой системе больше, чем в наземной части. Наиболее активное поглощение фтора растениями происходит в растениях, полученных из семян, выращенных после обработки МР СКФ-32 (приблизительно в два раза).

Между накоплением в растениях фтора и накоплением сухой биомассы существует ярко выраженная отрицательная зависимость (табл. 6).

### Заключение

Маточные растворы отходов производства фторполимеров СКФ-26 и СКФ-32 и их разведения оказывают определённое воздействие на рост, развитие и накопление фтор-ионов растением ячменя сорта Эльф. В полевых условиях это проявляется в преимущественном стимулировании роста стеблей в опытных вариантах при приблизительно одинаковых показателях длины остей, длине колоса и массы 1000 зёрен.

Однако анализ показателей урожайности ячменя выявил их зависимость от состава растворов полива и его концентраций. При дей-

ствии СКФ-26 происходит снижение количества семян и их массы на деланку в случае МР в 2 раза по сравнению с контролем, в то время как разведения 1:1 и 1:50 практически не влияют на эти показатели. При действии СКФ-32 также наблюдается снижение количества семян, но уже при действии не только МР, но и разведения 1:1 (в 2 раза) и некоторое снижение при разведениях 1:50 и 1:100. При этом снижение массы семян в случае СКФ-26 более существенное, чем при действии СКФ-32, что, вероятно, связано с более высоким содержанием фтор-ионов в СКФ-26.

Определение содержания фтор-ионов в зерне, показало наличие токсичных концентраций при разведениях 1:1 и 1:50, особенно высоких в вариантах со СКФ-32. Резкое снижение концентрации фтора происходит по мере снижения концентрации фторполимерных соединений.

В проростках, выращенных из такого зерна определение уровня накопления фтор-ионов показало, что при поливе растений предыдущего поколения МР СКФ-26 и МР СКФ-32 содержание фтора после обработки МР СКФ-32 в два раза больше как в их наземной части, так и в корневой системе по сравнению со СКФ-26. При этом в наземной части фтора меньше, чем в корневой системе.

Проведённые исследования дают основания для включения отходов производства фторполимеров СКФ-26 и СКФ-32 в список соединений, для которых необходимо устанавливать ПДК, а при сбросах отходов в окружающую среду необходимо добиваться их максимального разведения..

### Литература

1. ГОСТ 18376-79 Фторкаучуки СКФ-26 и СКФ-32. Технические условия.
2. Елькина Т.С., Домрачева Л.И., Хитрин С.В., Фукс С.Л., Девятерикова С.В. Сравнение влияния отходов производства фторопластов СКФ-26 и СКФ-32 на микрофлору почвы (полевой опыт) // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Матер. X Всерос. научно-практ. конф. с междунар. участием. Книга 2. Киров. 2012. С. 134–136.

3. Елькина Т.С., Хитрин С.В., Фукс С.Л., Девятерикова С.В. Тестирование отходов производства фторопластов на токсичность к высшему растению и почвенной микрофлоре // Бизнес. Наука. Экология родного края: проблемы и пути их решения: Матер. Всерос. научно-практической конференции-выставки с международным участием. Киров. 2013. С. 281–285.

4. Елькина Т.С., Домрачева Л.И., Кондакова Л.В. Влияние отходов производства фторопластов на почвенную микрофлору и наземные биоплёнки // Закономерности функционирования природных и антропогенно трансформированных экосистем: Матер. Всерос. науч. конф. Киров. 2014. С. 177–180.

5. Филатов В.Ю., Фукс С.Л., Хитрин С.В., Казиенков С.А., Михалицына Ю.С. Мониторинг техногенного загрязнения окружающей среды отходами производства фторполимеров // Закономерности функционирования природных и антропогенно трансформированных экосистем: Матер. Всерос. науч. конф.. Киров. 2014. С. 170–174.

6. Елькина Т.С., Домрачева Л.И., Хитрин С.В., Фукс С.Л., Девятерикова С.В. Определение степени токсичности отходов производства фторполимеров по реакции почвенной микрофлоры и цианобактерии *Nostoc paludosum* Kütz. // Принципы экологии. 2014. № 1. С. 43-52.

7. Елькина Т.С., Домрачева Л.И. Влияние отходов производства фторопластов на динамику роста длины мицелия почвенных микромицетов // Закономерности функционирования природных и антропогенно трансформированных экосистем: Матер. Всерос. науч. конф. Киров. 2014. С. 174–176.

8. Фукс С.Л., Хитрин С.В., Девятерикова С.В., Казиенков С.А. Промышленная экология: лаб. практикум. Киров: ВятГУ, 2009. 81 с.

9. Фукс С.Л., Хитрин С.В. Химия окружающей среды: лаб. практикум. Киров: Изд-во ВятГУ, 2005. 56 с.

10. Власюк П.А., Мицко В.Н. Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Фтор в сельском хозяйстве. Киев, 1967. 145 с.

11. Халитов Л.А. О необходимости исключения фтора из состава минеральных удобрений. М. 1976. 146 с.

12. Александрович Ю., Гумовская И. Кухня и медицина. М. 1991. 224.

13. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва-растение. Красноярск, 2012. 146 с.

14. Gough L.P., Shacklett H.T., Case A.A. Element concentrations toxic to plants, animals and man // U.S. Geol. Surv. Bull. 1979. V. 1466. P. 80–89.