

conditions in administrative districts). Irkutsk: Izd-vo Irkutskogo universiteta, 1993. 304 p. (in Russian).

10. Kasyanova L.N., Azovskiy M.G., Makukabzov A.M. The structure of flora of dune sands of the Olkhon Island (Lake Baikal) // Bulletin Moskovskogo obshchestva ispytateley prirody. Otdelenie biologii. 2007. V. 112. No. 2. P. 41–49 (in Russian).

11. Mamontova E.A., Tarasova E.N., Mamontov A.A., Kuzmin M.I., McLachlan M.S., Khomutova M.Iu. The influence of soil contamination on the concentrations of PCBs in milk in Siberia // Chemosphere. 2007. V. 67. P. S71–S78.

12. Theory and practice of chemical analysis of soil. Moskva: GEOS, 2006. 400 p. (in Russian).

13. Munsell soil-color charts with genuine Munsell color chips. Grand Rapids, MI, USA: Munsell color X-rite, 2013.

14. Handbook on human health risk assessment under influence of chemical substances contaminating an environment gtht R 2.3.10.1920-04. Moskva: Federalnyy tsentr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii, 2004. 143 p. (in Russian).

15. Black C.A., Goring C.A.I. Organic phosphorus in soils / Soil and Fertilizer Phosphorus in soils. ASA, Madison, WI. 1953. P. 123–152.

16. Cleveland C.C., Liptzin D. C:N:P stoichiometry in soil: is there a “Redfield ratio” for the microbial biomass? // Biogeochemistry. 2007. V. 85. P. 235–252.

17. Gai N., Pan J., Tang H., Chen S., Chen D., Zhu X., Lu G., Yang Y. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface soils from Ruoergai high altitude prairie, east edge of Qinghai-Tibet Plateau // Science of the Total Environment. 2014. V. 478. P. 90–97.

18. Jonas R., Heinemann K. Studies on the dry deposition of aerosol particles on vegetation and plane surfaces // J. Aerosol Sci. 1985. V. 16. P. 463–471.

19. Bakker M., Tolls J., Kolloffel C. Deposition of atmospheric semivolatile organic compounds to vegetation // Persistent, bioaccumulative and toxic chemicals I: Fate and exposure. 2000. Chapter 16. P. 218–236.

20. Horstmann M., McLachlan M.S. Evidence of a novel mechanism of semivolatile organic compound deposition in coniferous forests. Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. P. 1794–1796.

УДК 543.3

Накопление фторсодержащих соединений в почвах придорожных территорий Московской области

© 2018. Д. Б. Петренко¹, старший преподаватель,
Н. В. Корсакова², к. х. н., с. н. с.,

Н. В. Васильев¹, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой,

¹Московский государственный областной университет,
141014, Россия, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24,

²Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 19,

e-mail: DBPetrenko@yandex.ru, kaf-obhim@mgou.ru, nikolai-vasiliev@mail.ru

Осуществлена оценка содержания фтора в почвах придорожных территорий Московской области по сети наблюдений, включающей 13 участков, прилегающих к автомобильным дорогам. Установлено, что концентрации фтора в почвах придорожных территорий Московской области на всех исследованных участках превышают фоновое значение, что позволяет говорить об их загрязнённости. В среднем превышение составляет 3,4 раза, максимальное превышение достигает 6,3 раза. Загрязнение фтором исследованных участков в большинстве случаев является достаточно равномерным. Максимальные концентрации фтора обнаружены в верхнем слое почв на глубинах до 10–15 см и существенно снижаются, достигая фоновых на глубинах 25–30 см. На примере участка, прилегающего к Фряновскому шоссе, выявлено монотонное снижение концентраций фтора в почвах при удалении от автомагистрали, что подтверждает причинно-следственную связь выбросов автотранспорта с загрязнением фтором придорожных территорий Московской области.

Ключевые слова: фтор, почвы, экология, Московская область, придорожные территории, автотранспорт.

Accumulation of fluorine-containing compounds in soils of roadside territories in the Moscow Region

D. B. Petrenko¹, N. V. Korsakova², N. V. Vasiliev¹,

¹ Moscow State Regional University,

24 V. Voloshinoy St., Mytishi, Moscow Region, Russia, 141014,

² Vernadsky Institute of Geochemistry and

Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences,

19, Kosygina St., Moscow, Russia, 119991,

e-mail: DBPetrenko@yandex.ru, kaf-obhim@mgou.ru, nikolai-vasiliev@mail.ru

The results of an estimation of the fluorine content in the soils of the roadside territories of the Moscow Region are given. They have been obtained from the observation network including 13 sites adjacent to the roads. Determination of fluorine was carried out by ionometric method after sample preparation which included fusion of samples with a mixture of sodium carbonate and sodium tetraborate and subsequent dissolution of the melt in 3 mol/dm³ hydrochloric acid. It has been established that the concentrations of fluorine in the soils of the roadside territories of the Moscow Region in all the investigated areas exceed the background value, which shows their high pollution. On average, the excess is 3.4 times, the maximum exceeds 6.3 times. Fluoride contamination of the investigated sites in most cases is fairly evenly. The fluorine content in the surveyed points in the overwhelming majority of cases differs from the average content over the site by no more than 25%. Maximum concentrations of fluorine are found in the upper layer of soil at depth of 10–15 cm, and they decrease significantly, reaching background in depth of 25–30 cm. It is noted that there is no correlation between the geographic location of the site and the fluorine content in soils in various directions of the Moscow Region. On the example of the area adjacent to the Fryanovskoye Highway, a monotonous decrease in fluorine concentrations in soils was detected when moving away from the highway, which confirms the causal relationship of motor vehicle emissions with pollution of roadside territories of the Moscow Region with fluorine. Thus, the most likely source of fluoride contamination in the roadside territories is the exhaust gases of vehicles and the decomposition of freons contained in the air conditioning systems of automotive equipment.

Keywords: fluorine, soil, ecology, Moscow Region, roadside territories, motor transport.

Фтор, относящийся к токсикантам промышленного типа, имеет ряд особенностей, обуславливающих его геохимическое и биогеохимическое поведение и определяющих его существенные отличия в природных условиях от других галогенов. Здесь и далее термин «фтор» используется для оценки совокупного содержания, миграций элемента фтора, вне зависимости от его формы существования в данном объекте: в виде фторид-аниона, комплексного соединения, фторорганического соединения. Пониженная талассофильность и повышенная литофильность фтора приводят к его накоплению в низкозалегающих горизонтах почв. При этом фоновое содержание фтора в верхних слоях почв мира находится в районе 320 мг/кг [1], а недопустимые концентрации фтора, фиксирующиеся в ряде горнорудных промышленных регионах, могут составлять ≈ 2000 мг/кг [1, 2].

Основными источниками антропогенного поступления фтороводорода и фторидов в окружающую среду являются выбросы тепловых электростанций и автомобильного транспорта, производство алюминия, стекла и стекловолокна, минеральных удобрений, кирпича, цемента, производство фторированных веществ, включая мономеры и полимеры, фреоны и гексафторид серы (элегаз), лекарственные препараты и т. д. [3, 4].

Одной из основных особенностей биосферного поведения фтора является крайне невысокое разнообразие фторорганических соединений в природе. В настоящее время всего 7 монофторорганических соединений являются естественными метаболитами растений и грибов, и большинство из них токсично для животных [5]. Фтор, является необходимым микроэлементом для животных, но в дозах, отклоняющихся от средних (≈ 1 мг/л для питьевой воды), приводит к ряду заболеваний. Промышленное производство фторированных веществ постоянно растет, и антропогенное распространение фтора, безусловно, должно находиться под тщательным контролем, учитывая серьезное влияние его избыточных содержаний, вызывающих болезни опорно-двигательного аппарата и флюороз зубов [6, 7]. В рамках настоящей работы изучено распространение фтора в почвах Московской области, одного из наиболее динамично развивающихся промышленных и транспортных регионов России.

Материалы и методы

Отбор точечных проб почвы для определения фтора осуществляли по углам и в центре площадок 100 x 100 м, непосредственно при-

легающих к крупным автотранспортным магистралям на территории Московской области, с глубины 0–5 см в соответствии с рекомендациями, приведёнными в [8]. Для изучения динамики изменения концентраций фтора во времени отбирали пробы почвы на площадке, заложенной близ Ярославского шоссе (г. Мытищи) в мае 2012, 2014 и 2016 г. При необходимости изучения почвенного профиля отбирали пробы с различных глубин (до 2 м) при помощи бура-пробоотборника «ППБ». При подготовке к анализу пробы рассыпали на кальке и выбирали инородные включения. Затем пробы высушивали до воздушно-сухого состояния, просеивали через сито с размером ячеек 0,4 мм, высушивали при 105 °С до постоянной массы, истирали до крупности 200 меш. (меш – внесистемная единица измерения для проволочных сит). Содержание фтора в пробах определяли ионометрическим методом после их сплавления со смесью карбоната и тетрабората натрия с последующим растворением полученного плава в 3М хлороводородной кислоте в соответствии с авторами работы [9]. Для выполнения потенциометрических

измерений использовали электродную систему, состоящую из фторид-селективного электрода «ЭЛИТ-221» и вспомогательного хлорид-серебряного электрода ЭВЛ–1МЗ. Измерение потенциала фторидного электрода проводили с точностью ±0,1 мВ рН-метром/иономером «HANNA–221». Корректность выполнения определения фтора контролировали анализом стандартных образцов состава почвы ООКО–151, ООКО–152, ООКО–153, ила БИЛ–1 и горных пород СГД–1А и СГ–1А (содержание фтора составляет 360±40; 280±40; 210±20; 600±60; 1200±100; 3000±300 мг/кг соответственно) [10]. Полученные концентрации сравнивали с фоновыми, представленными в работе [1].

Обсуждение результатов

Соединения фтора поступают в атмосферу с выбросами промышленных производств, автотранспорта, а также в результате разложения фреонов, элегаза, фторированных лекарственных средств и фторсодержащих анестетиков и после минерализации в конечном



Рис. 1. Карта-схема отбора проб почвы на придорожных территориях Московской области
 Fig. 1. Map of sampling in the roadside territories of the Moscow region

Таблица 1 / Table 1

Содержание фтора в почвах придорожных территорий Московской области
Content of fluoride in the soils of the roadside territories of the Moscow Region (n = 3; P > 0,95)

№ участка area №	Наименование шоссе / highway	Содержание фтора, мг/кг / Fluorine content, mg/kg					Среднее значение Average
		Номер образца / Sample No.					
		1	2	3	4	5	
1	Ярославское Yaroslavskoye	930±50	1340±100	930±50	1520±75	1180±75	1180
2	Фряновское (ул. Московская) Fryanovskoye (Moskovskaya Street)	1160±75	1360±120	1350±75	1720±120	1030±75	1324
3	Фряновское (ул. Проспект Мира) Fryanovskoye (Prospect Mira)	1930±75	2330±100	1670±75	2520±100	1700±75	2030
4	Носовихинское Nosovikhinskoye	1340±100	930±50	760±50	1180±75	1520±75	1146
5	М4 Дон / M4 Don	670±100	1300±175	140±50	150±50	1170±75	686
6	Горьковское Gorkovskoye	380±40	800±50	670±55	980±55	680±40	702
7	Щелковское Schelkovskoye	1520±30	1170±30	1060±35	1550±40	1550±40	1370
8	Большевское Bolshevskoye	540±30	450±40	580±45	410±45	450±45	486
9	Осташковское Ostashkovskoye	1120±40	980±50	1360±120	1300±100	920±30	1136
10	Новорязанское Novoryazanskoye	2270±100	1170±75	1250±75	1430±75	1320±175	1488
11	Ленинградское Leningradskoye	340±40	360±40	390±30	350±50	470±30	382
12	Минское /Minskoye	1400±70	1100±75	1300±125	950±75	900±50	1130
Фоновое значение Background value [1]		320					

итоге попадают в почву и воду [11 – 14]. Ранее полученные данные анализа почв свидетельствуют о высокой загрязнённости фтором ряда территорий Московской области, особенно это касается придорожных территорий [12]. В продолжение систематических исследований делокализации фтора в Московском регионе нами выявлялись уровни загрязнения фтором по расширенной схеме наблюдений (рис. 1). Участки 1, 9, 10 и 11 находятся на границе Москвы и Московской области вблизи пересечений с Московской кольцевой автомобильной дорогой и характеризуются наиболее высокой интенсивностью движения. Участки 2, 3, 4, 6, 7, 8 находятся на северо-востоке от Москвы и удалены от неё на 15–40 км. Участки 5 и 12 находятся в 50 и 20 км на юго-востоке и западе от Москвы соответственно. На всех обследованных участках разрешено движение легкового, грузового и пассажирского транспорта.

Рельеф участков равнинный, растительность рудеральная.

Обобщённые результаты исследования общего содержания фтора в пробах почв на участках, прилегающих к крупным автомобильным дорогам на территории Московской области, представлены в таблице 1.

Концентрации фтора на всех исследованных участках превышают фоновое значение (320 мг/кг), в среднем превышение составляет 3,4 раза. Максимальное превышение фоновой концентрации фтора в почвах отмечено на участке (3) и составляет 6,3 раза. Минимальное превышение (1,2 раза) наблюдается на участке (11). Полученные данные в целом подтверждают сделанные ранее выводы [13] о высокой концентрации фтора в почвах придорожных территорий Московской области, в ряде случаев концентрации превышают 2000 мг/кг. В 70% случаев степень загрязне-

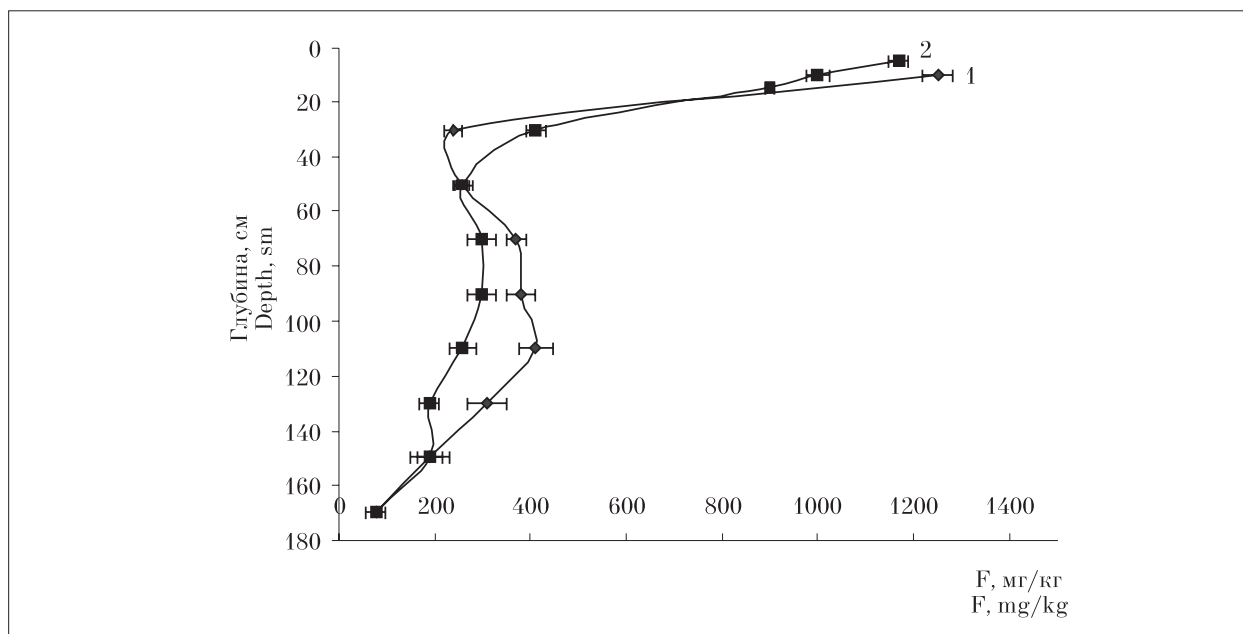


Рис. 2. Распределение содержания фтора в профиле почвы, отобранной на участке, прилегающем к Ярославскому шоссе (1) и трассе М4 Дон (2)
Fig. 2. Distribution of fluorine content in the soil profile at the site adjacent to the Yaroslavl Highway (1) and the M4 Don Highway (2)

Таблица 2 / Table 2

Содержание фтора в почвах на участке (1), прилегающем к Ярославскому шоссе в 2012–2016 гг.
 The content of fluorine in the soils on the site (1), adjacent to the Yaroslavl Highway in 2012–2016 (n = 3; P > 0,95)

Проба / Sample	Содержание фтора, мг/кг Fluorine content, mg/kg		
	05.2012	05.2014	05.2016
1	930±50	1110±100	160±20
2	1340±100	1410±75	210±20
3	930±50	1640±100	200±25
4	760±50	1080±80	240±30
5	1180±75	1560±100	330±30
Среднее значение / Average	1028	1360	228
Фоновое значение / Background value [1]	320		

ния исследованных проб почв Московской области фтором в соответствии с [15] характеризуется, как недопустимая (> 800 мг/кг).

Загрязнение фтором исследованных участков, за исключением участка, прилегающего к автотрассе М4 Дон, является достаточно равномерным. Содержание фтора в обследованных точках в подавляющем большинстве случаев отличается от среднего содержания по участку не более, чем на 25%.

На участке, прилегающем к автотрассе М4 Дон, отклонения содержаний фтора в точечных пробах от среднего значения по участку достигают 90%. В ряде отобранных проб содержание фтора существенно ниже фоновых: 130–160 мг/кг. Вместе с тем, несколько образцов, отобранных на данном

участке, характеризуется высокими значениями (670–1300 мг/кг). Неравномерность загрязнения придорожных почв фтором на данном участке связана с их высокой перемешанностью, возникшей в результате выполнения дорожных и строительных работ на придорожных территориях.

Для более детального обсуждения изучено распределение фтора по глубине на примере кернов почвы, отобранных на участках 1 и 5, прилегающих к Ярославскому шоссе и трассе Дон (рис. 2).

Профиль распределения фтора по глубине имеет общий характер. Максимальные концентрации фтора, превышающие фоновые значения в 3–4 раза, обнаружены в верхнем слое почв на глубинах до 10–15 см, они суще-

ственно снижаются, достигая фоновых на глубинах 25–30 см и даже более низких величин на нижних горизонтах.

Изучение изменения концентраций фтора во времени осуществлялось на участке 1, заложенном близ Ярославского шоссе в период 2012–2016 гг. В 2012–2014 гг. на этом участке были выявлены высокие концентрации элемента, а затем, в 2016 г., произошло резкое снижение, что связано с проведенными масштабными строительными работами в 2015 г. (механическое перемешивание почв) (табл. 2).

Эти данные дополнительно подтверждают антропогенный характер накопления фтора и его техногенную аккумуляцию в верхнем слое придорожных почв Московской области.

Следует отметить отсутствие зависимости между географическим положением участка и содержанием фтора в почвах на различных направлениях Московской области. Полученные данные относятся к участкам

1–12, сравнительно приближенным к Московской кольцевой автодороге и Москве, то есть в основном ближнее Подмосковье, где интенсивность автомобильного движения максимальна. Интересным казалось изучить ситуацию с накоплением фтора на удаленной территории Московской области. Для этого отбор и анализ проб производили на площадке 70 км на северо-восток от г. Москвы, вблизи Ярославского шоссе (Сергиево-Посадский район, 56,37309 °с. ш. 38,30837 °в. д.). В этом случае также наблюдалось повышенное содержание фтора, однако его концентрации существенно более низки, в сравнении с ближними районами Подмосковья (табл. 3).

Целесообразным представлялась оценка изменения концентраций фтора на различной удаленности от крупной автомобильной дороги Московской области. Такая оценка вызывает затруднение в связи с наложенным влиянием достаточно развитой дорожной структуры,

Таблица 3 / Table 3

Содержание фтора в почвах на удаленном от Москвы участке, прилегающем к Ярославскому шоссе (Сергиево-Посадский район) / The content of fluorine in soils on a site remote from Moscow adjacent to the Yaroslavl Highway (Sergiev Posad district) (n = 3; P > 0,95)

Проба Sample	Содержание фтора, мг/кг Fluorine content, mg/kg
1	420±20
2	530±30
3	520±30
4	620±20
5	360±20

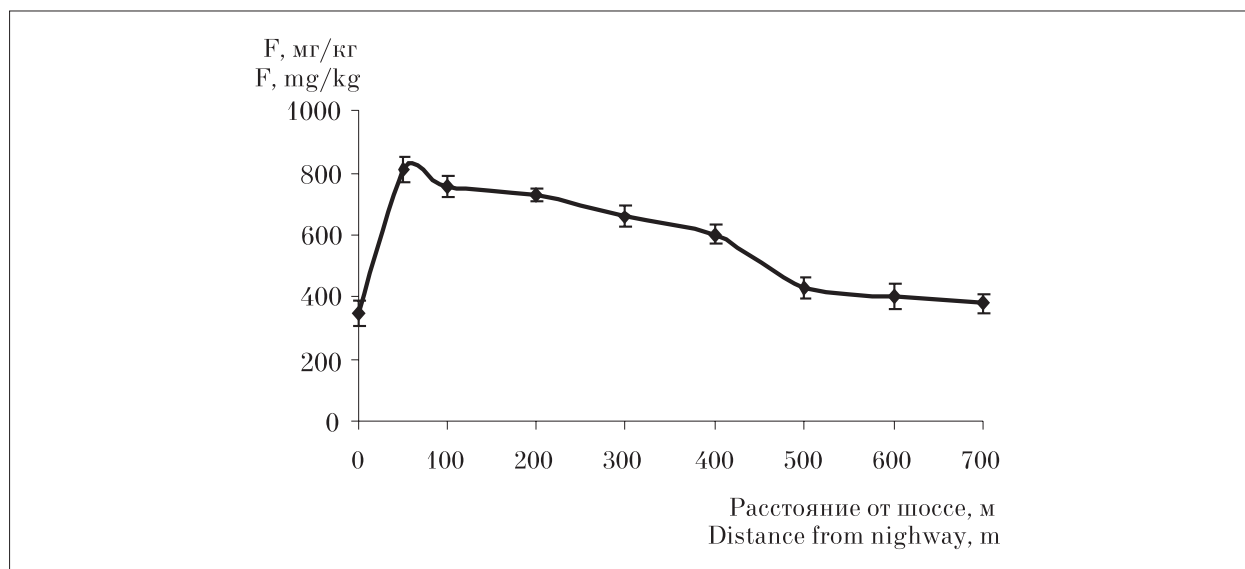


Рис. 3. Зависимость содержания фтора в почвах от расстояния до Фряновского шоссе (перпендикулярное направление)
Fig. 3. Dependence of the fluorine content in soils on the distance from the Fryanovskoye Highway (perpendicular direction)

частым расположением жилых массивов, объектов энергетики. Наиболее удачный вариант такой оценки удалось осуществить при удалении от Фряновского шоссе (рис. 3).

Изменение концентраций происходит монотонно в сторону уменьшения и достигает ≈ 400 мг/кг на расстоянии 700 м, приведенная зависимость подтверждает причинно-следственную связь выбросов автомобильного транспорта с загрязнением придорожных территорий Московской области.

Наиболее вероятным источником фторидного загрязнения исследованных территорий являются выхлопные газы автотранспорта. Известно, что содержание фтора в лёгких нефтепродуктах составляет в среднем $0,1-3$ мг/дм³, а в отдельных случаях могут достигать довольно больших значений, порядка 330 мг/дм³ [16]. Кроме того, ряд технологий получения топлив базируется на применении в качестве катализаторов фтороводорода, который может частично включаться в структуры углеводородов [17]. Одним из мощных источников фторидного загрязнения является и разложение фреонов, содержащихся в системах кондиционирования автомобильной техники. В качестве хладагентов в автомобильных системах кондиционирования воздуха используются фреоны 12 (CCl₂F₂), 22 (CHClF₂) и 134a (CF₃CH₂F) [18, 19]. Количественная оценка выбросов фреонов автомобильным транспортом, выполненная в автомобильном туннеле в районе г. Цюриха (Швейцария), показала, что они могут быть достаточно значимы: средние выбросы в расчёте на одно транспортное средство составили $1,0 \pm 0,2$; $0,6 \pm 0,4$ и $6,2 \pm 0,2$ мг/ч для фреонов 12, 22 и 134a соответственно [18]. Фреоны подвержены фотодegradации в атмосферных условиях с образованием фтороводорода, хлороводорода и углекислого газа [20]. Фотохимическая degradation фреонов фиксировалась также и в Баварии, где в дождевой воде и туманах выявлены фторированные уксусные кислоты и их производные [21].

Заключение

В результате проведённого эколого-аналитического исследования установлено, что общее содержание фтора в почвах придорожных территорий Московской области существенно, до 6,3 раз, превышает фоновое значение для почв мира (320 мг/кг [4]), что позволяет говорить об их загрязнённости. Концентрации фтора существенно уменьша-

ются на удалении от автомобильных дорог и на удалённых территориях от Москвы. Аккумуляция фтора происходит в верхнем слое почв, противоположно аккумуляции, характерной для естественных условий. Отсутствие высоких концентраций фтора наблюдается для свежеперемешанных почв перепланированных в последнее время придорожных территорий. Наиболее вероятной причиной аккумуляции фтора в почвах придорожных территорий является загрязнённость воздушной среды.

Литература

1. Kabata-Pendias A., Pendias H. Biogeochemistry of Trace Elements, 2nd ed. Warsaw: Wyd. Nauk PWN, 1999. 400 p.
2. Jha S.K., Nayak A.K., Sharma Y.K., Mishra V.K., Sharma D.K. Fluoride accumulation in soil and vegetation in the vicinity of Brick Fields // *Bul. Environ. Contamin. Toxicol.* 2008. V. 80. P. 369–373.
3. Selinus O., Alloway B.J. Essentials of medical geology: impacts of the natural environment on public health. Academic Press, 2005. 824 p.
4. Cape J.N., Fowler D., Davison A. Ecological effects of sulfur dioxide, fluorides, and minor air pollutants: recent trends and research needs // *Environment International.* 2003. V. 29. No. 2–3. P. 201–211.
5. O'Hagan D., Harper D.B. Fluorine containing natural products // *Journal of Fluorine Chemistry.* 1999. V. 100. P. 127–133.
6. Dhar V., Bhatnagar M. Physiology and toxicity of fluoride // *Indian J. Dent. Res.* 2009. V. 20. P. 350–355.
7. Фтор и фториды. Совместное издание Программы ООН по окружающей среде, организации труда и Всемирной организации здравоохранения. Женева, 1989. 114 с.
8. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М.: Стандартинформ. 2008. 7 с.
9. Бебешко Г.И., Хализова В.А. Ионметрическое определение фторид-иона в минеральном сырье и горных породах: инструкция Научного совета по аналитическим методам (НСАМ) № 189–X. М.: ВИМС, 1981. 22 с.
10. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: метод. рекомендации / Составитель Н.В. Арнаут. Новосибирск: ИГИГ СО АН СССР, 1987. 204 с.
11. Tavener S.J., Clark J.H. Fluorine: friend or foe? A green chemist's perspective // *Advances in fluorine science.* V. 2. Elsevier. 2006. P. 177–202.
12. Васильев Н.В., Петренко Д.Б. Делокализация фтора в связи с реализацией Монреальского протокола по озонобезопасным фреонам // *Вестник МГОУ.* 2013. № 5. С. 54–58.

13. Петренко Д.Б., Нестеров И.С., Якунина Ю.Н., Новикова Н.Г., Корсакова Н.В., Васильев Н.В. Фтор в почвах придорожных территорий Московской области // Вестник МГОУ. 2013. № 5. С. 75–79.

14. Петренко Д.Б., Гладнева О.А., Ворончихина К.А., Васильев Н.В. Содержание фторид-ионов в поверхностных водах урбанизированных территорий Московского региона // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 3. С. 65–72.

15. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва – растение. Красноярск: Красноярская городская типография, 2012. 146 с.

16. Wilson J. N., Marczewski C. Determination of fluorine in petroleum and petroleum process catalysts with a fluoride electrode // Analytical Chemistry. 1973. V. 45. P. 2409–2412.

17. Weinstein L.H., Davison A.W. Fluorides in the Environment. CABI Publishing, UK. 2004. 287 p.

18. Stemmler K, O'Doherty S., Buchmann B., Reimann S. Emissions of the Refrigerants HFC-134a, HCFC-22, and CFC-12 from Road Traffic: Results from a Tunnel Study (Gubrist Tunnel, Switzerland) // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. No. 7. P. 1998–2004.

19. Zhang Y., Yang W., Huang Z. Leakage rates of refrigerants CFC-12, HCFC-22, and HFC-134a from operating mobile air conditioning systems in Guangzhou, China: Tests inside a busy urban tunnel under hot and humid weather conditions // Environ. Sci. Technol. Lett. 2017. V. 4. No. 11. P. 481–486.

20. Tennakone K., Wijayantha K.G.U. Photocatalysis of CFC degradation by titanium dioxide // Applied Catalysis B: Environmental. 2005. V. 57. P. 9–12.

21. Rompp A., Klemm O., Fricke W., Frank H. Haloacetates in Fog and Rain // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. No. 2. P. 1294–1298.

References

1. Kabata-Pendias A., Pendias H. Biogeochemistry of Trace Elements, 2nd ed. Warsaw: Wyd. Nauk PWN, 1999. 400 p.

2. Jha S.K., Nayak A.K., Sharma Y.K., Mishra V.K., Sharma D.K. Fluoride accumulation in soil and vegetation in the vicinity of Brick Fields // Bul. Environ. Contamin. Toxicol. 2008. V. 80. P. 369–373.

3. Selinus O., Alloway B.J. Essentials of medical geology: impacts of the natural environment on public health. Academic Press, 2005. 824 p.

4. Cape J.N., Fowler D., Davison A. Ecological effects of sulfur dioxide, fluorides, and minor air pollutants: recent trends and research needs // Environment International. 2003. V. 29. No. 2–3. P. 201–211.

5. O'Hagan D., Harper D.B. Fluorine containing natural products // Journal of Fluorine Chemistry. 1999. V. 100. P. 127–133.

6. Dhar V., Bhatnagar M. Physiology and toxicity of fluoride // Indian J. Dent. Res. 2009. V. 20. P. 350–355.

7. Fluorine and Fluorides. World Health Organization. Environmental Health Criteria: Geneva, 1984. 114 p. (in Russian).

8. GOST 17.4.4.02-84. Protection of Nature. Soil. Methods of selection and preparation of samples for chemical, bacteriological, helminthological analysis. Moskva: Standartinform. 2008. 7 p. (in Russian).

9. Reference materials of the chemical composition of natural minerals: methodical recommendations compiled by Arnautov N.V. Novosibirsk: IGIG SB AS USSR, 1987. 204 p. (in Russian).

10. Bebekko G.I., Khalizova V.A. Ionometric determination of the fluoride ion in mineral raw materials and rocks: Instruction of the scientific council for methods analysis (NSAM). No. 189 – X. Moskva: VIMS, 1981. 22 p. (in Russian).

11. Tavener S.J. Clark J.H. Fluorine: friend or foe? A green chemist's perspective // Advances in fluorine science. V. 2. Elsevier. 2006. P. 177–202.

12. Vasiliev N.V., Petrenko D.B. Delocalization of fluorine in connection with the implementation of the Montreal Protocol on ozone-friendly freons // Vestnik MSRU. 2013. No. 5. P. 54–58 (in Russian).

13. Petrenko D.B., Nesterov I.S., Yakunina Yu.N., Novikova N.G., Korsakova N.V., Vasilyev N.V. Fluoride in the soils of roadside territories of the Moscow Region // Vestnik MГОU. 2013. No. 5. P. 75–79 (in Russian).

14. Petrenko D.B., Gladнева О.А., Voronchikhina K.A., Vasiliev N.V. Content of fluoride ions in surface waters of urbanized territories of the Moscow Region // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2017. No. 3. P. 65–72 (in Russian).

15. Tandelov Yu.P. Fluoride in soil – plant system is a plant. Krasnoyarsk, 2012. 146 p. (in Russian).

16. Wilson J. N., Marczewski C. Determination of fluorine in petroleum and petroleum process catalysts with a fluoride electrode // Analytical Chemistry. 1973. V. 45. P. 2409–2412.

17. Weinstein L.H., Davison A.W. Fluorides in the Environment. CABI Publishing, UK. 2004. 287 p.

18. Stemmler K, O'Doherty S., Buchmann B., Reimann S. Emissions of the Refrigerants HFC-134a, HCFC-22, and CFC-12 from Road Traffic: Results from a Tunnel Study (Gubrist Tunnel, Switzerland) // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. No. 7. P. 1998–2004.

19. Zhang Y., Yang W., Huang Z. Leakage rates of refrigerants CFC-12, HCFC-22, and HFC-134a from operating mobile air conditioning systems in Guangzhou, China: Tests inside a busy urban tunnel under hot and humid weather conditions // Environ. Sci. Technol. Lett. 2017. V. 4. No. 11. P. 481–486.

20. Tennakone K., Wijayantha K.G.U. Photocatalysis of CFC degradation by titanium dioxide // Applied Catalysis B: Environmental. 2005. V. 57. P. 9–12.

21. Rompp A., Klemm O., Fricke W., Frank H. Haloacetates in Fog and Rain // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. No. 2. P. 1294–1298.