

УДК 502.2:543.3:546.16

¹Сухарева О.Ю., к.х.н., доц.; ²Бабіля Т.С., к.х.н.; ³Марійчук Р.Т., к.х.н., доц.;
¹Сухарев С.М., д.х.н., проф.

ОЦІНКА ВМІСТУ ФЛУОРИДІВ У ВОДІ РІЧОК УЖ І ЛАТОРИЦЯ

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46; Україна; e-mail: oksana.sukhareva@uzhnu.edu.ua

²Закарпатський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України,
88018, м. Ужгород, Слов'янська набережна, 25; Україна

³Пряшівський університет, 08001, Прешов, вул. 17 листопада, 1; Словачька Республіка

Флуор є незамінним мікроелементом для живих організмів, оскільки виконує різні функції. Найбільш часто потребу у флуоридах пов'язують з профілактикою карієсу зубів [1, 2], проте надлишок флуоридів зумовлює не тільки флуороз [3, 4], але і різні інші патології [5-8]. Одним із основних джерел флуоридів є питна вода [9], тому основним ризиком для здоров'я людини є високий вміст флуоридів у природних водах (джерелах питної води) [10-12].

Закарпатська область має виражену тектонічну і геологічну зональність території [13, 14], високу щільність річкової сітки (1,7 км/км²), причому поверхневі річкові води, зокрема р. Уж і Латориця, є джерелами питної води для значної частини населення області. В той же час, для Закарпаття характерним є низький вміст флуоридів [13] у природних водах, що може зумовлювати флуоридефіцит у населення. Тому метою даної роботи є оцінка вмісту флуоридів (валовий вміст і вміст біологічно доступної форми) у воді річок Уж і Латориця.

Валовий вміст флуоридів у прісних водах знаходиться у межах 10-300 мкг/дм³ [15], причому у річкових водах області він не перевищує 100 мкг/дм³. Чутливості стандартних методик [16-18] недостатньо для прямого визначення флуоридів у річкових водах, тому для визначення флуоридів у воді річок Уж і Латориця нами використана методика [19].

Лінійність градуовальної залежності для спектрофотометричного визначення флуоридів у водах у поєднанні з мікроекстракцією (за допомогою вортекс-змішувача) становить 0,3-114 мкг/дм³ [19].

Експериментальна частина

Дослідження проведено у 2020 році (дослідження шокквартильне). Відбір проб води річки Уж проводили:

- 1 – виток річки (НПП «Ужанський»);
- 2 – 500 м вище смт. Великий Березний;
- 3 – 500 м вище смт. Перечин;
- 4 – 500 м вище м. Ужгорода;
- 5 – державний кордон (Україна-Словацька Республіка);
- 6 – гирло (місце впадіння у річку Латориця, Словацька Республіка),
річки Латориця:
 - 1 – виток річки (біля с. Латірка);
 - 2 – 500 м вище м. Сваліява;
 - 3 – 500 м вище м. Мукачево;
 - 4 – державний кордон (Україна-Словацька Республіка);
 - 5 – гирло (місце впадіння у річку Бодрог, Словацька Республіка).

Визначення флуоридів проводили за методикою [19] з використанням аналогічних реагентів і умов:

- валовий вміст (у т.ч. зв'язана форма) – після перегонки з водяною парою за [18];
- вміст біологічно доступної форми – без пробопідготовки.

Спектри поглинання мікроекстрактів реєстрували на спектрофотометрі Shimadzu UV-1800 з використанням ультрамікрокувет Starna Scientific Ltd. (товщина шару 1,0 см). Контроль рН розчинів проводили за допомогою рН/ОП метру HI 2211 (HANNA Instruments). Мікроекстракцію проводили вортекс-змішувачем VM-D Digital Vortex Mixer (Oxford Lab Products).

Результати та їх обговорення

Узагальнені (за 2020 рік, I-IV квартал) результати визначення вмісту флуоридів у воді р. Уж представлені у табл. 1, воді р. Латориця – табл. 2.

Дані табл. 1 показують, що вміст флуоридів у воді р. Уж носить дещо фрагментарний характер і найбільший вміст (валовий) спостерігається біля м. Ужгород. Це, очевидно, зумовлено геохімічними особливостями басейну річки. Загальний вміст флуоридів у воді річки є невисоким і коливається у межах 23,7-61,5 мкг/дм³. Так, якщо валовий вміст флуоридів у виток річки становить біля 39,6 мкг/дм³, то вже біля смт. Великий Березний лише 23,7 мкг/дм³. Таке зменшення загального вмісту флуоридів у воді очевидно пов'язано із потраплянням

води із притоків р. Уж, які містять малий вміст флуоридів. Крім того, вміст біологічно доступної форми флуоридів у воді р. Уж є низьким і становить не більше 10% їх валового вмісту. Це, у свою чергу, свідчить про переважно хімічно зв'язану форму флуоридів у воді річки. Найбільша різниця між валовим вмістом флуоридів і вмістом біологічно доступних форм спостерігається біля м. Ужгорода. Це, очевидно, пов'язано з відносно високим вмістом сполук Феруму у мінералах і гірських породах Ужгородського району, що зумовлює зв'язування флуоридів у стійкі сполуки.

Низький вміст біологічно доступних форм флуоридів (2,2-4,8 мкг/дм³) у воді р. Уж свідчить про можливий флуоридодефіцит мешканців регіону.

Таблиця 1. Узагальнені результати визначення вмісту флуоридів у воді р. Уж

Ділянка дослідження	Усереднений вміст флуоридів, мкг/дм ³ ($X_{\text{сер}} \pm \Delta X$)	
	Валовий вміст (після перегонки з водяною парою)	Вміст біологічно доступної форми
Виток річки (НПП «Ужанський»)	39,6 ± 3,2	3,6 ± 0,5
500 м вище смт. Великий Березний	23,7 ± 2,1	2,2 ± 0,4
500 м вище смт. Перечин	46,4 ± 3,7	4,3 ± 0,5
500 м вище м. Ужгорода	61,5 ± 5,5	4,4 ± 0,6
Державний кордон (Україна-Словацька Республіка)	52,3 ± 4,7	4,8 ± 0,5
Гирло (місце впадання у річку Лаборець, Словацька Республіка)	44,9 ± 3,6	4,1 ± 0,7

Таблиця 2. Узагальнені результати визначення вмісту флуоридів у воді р. Латориця

Ділянка дослідження	Усереднений вміст флуоридів, мкг/дм ³ ($X_{\text{сер}} \pm \Delta X$)	
	Валовий вміст (після перегонки з водяною парою)	Вміст біологічно доступної форми
Виток річки (біля с. Латірка)	31,4 ± 2,8	2,9 ± 0,4
500 м вище м. Свалява	55,3 ± 4,9	4,9 ± 0,5
500 м вище м. Мукачево	67,6 ± 5,4	5,6 ± 0,7
Державний кордон (Україна-Словацька Республіка)	58,2 ± 5,2	5,3 ± 0,4
Гирло (місце впадання у річку Бодрог, Словацька Республіка)	61,1 ± 5,6	5,5 ± 0,6

Сезонні коливання вмісту флуоридів (валовий вміст) у воді р. Уж є незначними, що може свідчити про відносну геохімічну стабільність басейну річки.

На рис. 1 представлені результати картографування (програма ArcGIS 10.2.1

[20]) басейну р. Уж за валовим вмістом флуоридів у воді. Дані рис. 1 показують, що найбільший валовий вміст флуоридів спостерігається біля м. Ужгород.

Дані табл. 2 показують, що валовий вміст флуоридів у воді р. Латориця колива-

ється у межах 31,4-67,6 мкг/дм³, що у певній мірі є співставним із вмістом у р. Уж. Також можна констатувати, що сезонні коливання валового вмісту флуоридів у воді річки є незначними і становлять до 9% від середнього значення. Найвищий загальний вміст флуоридів у воді р. Латориця спостерігається біля м. Мукачево, а найбільше відношення між валовим і

біологічно доступним вмістом флуоридів є біля м. Свалява і м. Мукачево. Це, очевидно, зумовлено геохімічними особливостями басейну річки Латориця. Слід зазначити, що вміст біологічно доступних форм флуоридів у воді р. Латориця є низьким (2,9-5,6 мкг/дм³) і це також може зумовлювати флуоридодефіцит у населення регіону, яке використовує воду річки як джерело питної води.

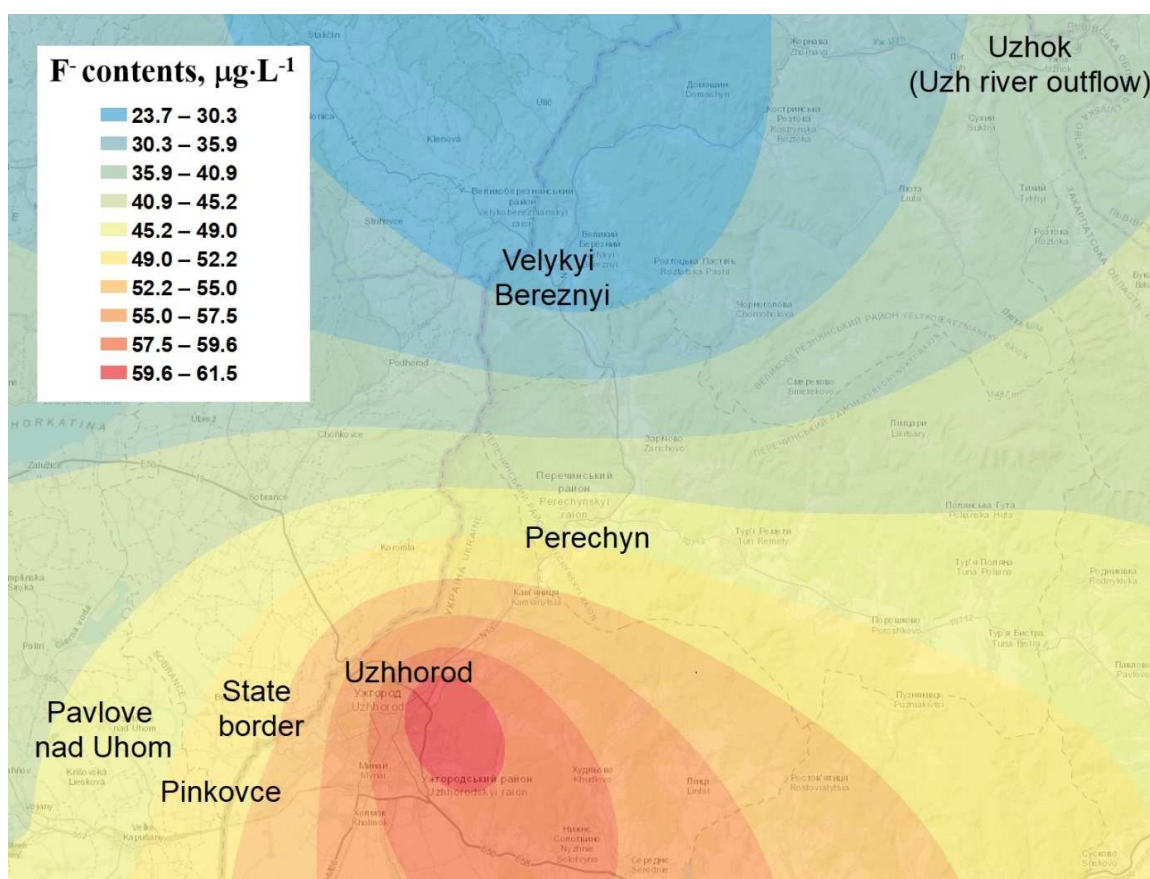


Рис. 1. Карта басейну річки Уж за валовим вмістом флуоридів у воді.

Висновки

Таким чином на основі оцінки вмісту флуоридів у воді річок Уж і Латориця встановлено, що валовий вміст флуоридів у водах річок є невисоким і відносно стабільним. Розподіл вмісту флуоридів у воді зумовлений геохімічними особливостями басейнів річок. Басейни досліджуваних річок мають складну тектоніку і геологію, що зумовлює диференціацію вмісту флуоридів у водах річок за течією. Показано, що вміст біологічно доступних форм флуоридів у водах річок є вкрай низьким, тобто у воді флуориди існують переважно у хімічно

зв'язаній формі. Останнє може зумовлювати флуоридодефіцит у населення регіону, яке використовує воду річок Уж і Латориця як джерело питної води. В цілому, вміст флуоридів у річкових водах Закарпатської області є відносно низьким і значно нижчим, ніж у колодязних водах області [13].

The research project was supported by the National Scholarship Program for the Supports of Mobility of University Students, PhD Students, University Teachers, Researchers and Artist of the Slovak Republic, SAIA (ID 27047).

Список використаних джерел

1. Tenuta L.M.A., Cury J.A. Fluoride: its role in dentistry. *Brazilian Oral Research*. 2010, 24, 9–17. Doi: 10.1590/S1806-83242010000500003.
2. Hicks J., Garcia-Godoy F., Flaitz C. Biological factors in dental caries: role of remineralization and fluoride in the dynamic process of demineralization and remineralization (part 3). *Journal of Clinical Pediatric Dentistry*. 2004, 28, 203–214. Doi: 10.17796/jcpd.28.3.w06104271746j34n.
3. Aoba T., Fejerskov O. Dental Fluorosis: Chemistry and Biology. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*. 2002, 13, 155–170. Doi: 10.1177/154411130201300206.
4. Fordyce F.M., Vrana K., Zhovinsky E., Povoroznuk V., Toth G., Hope B.C., Iljinsky U., Baker J. A health risk assessment for fluoride in Central Europe. *Environmental Geochemistry and Health*. 2007, 29, 83–102. Doi: 10.1007/s10653-006-9076-7.
5. Sinha M., Manna P., Sil P.C. Aqueous extract of the bark of Terminalia arjuna plays a protective role against sodium-fluoride-induced hepatic and renal oxidative stress. *Journal of Natural Medicines*. 2007, 61, 251–260. Doi: 10.1007/s11418-007-0133-z.
6. Liu H., Hou C., Zeng Q., Zhao L., Cui Y., Yu L., Wang L., Zhao Y., Nie J., Zhang B., Wang A. Role of endoplasmic reticulum stress-induced apoptosis in rat thyroid toxicity caused by excess fluoride and/or iodide. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2016, 46, 277–285. Doi: 10.1016/j.etap.2016.08.007.
7. Barbier O., Arreola-Mendoza L., Del Razo L.M. Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*. 2010, 188, 319–333. Doi: 10.1016/j.cbi.2010.07.011.
8. Goschorska M., Baranowska-Bosiacka I., Gutowska I., Metryka E., Skórka-Majewicz M., Chlubek D. Potential Role of Fluoride in the Etiopathogenesis of Alzheimer's Disease. *International Journal of Molecular Sciences*. 2018, 19, 3965. Doi: 10.3390/ijms19123965.
9. Chouhan S., Flora S.J.S. Arsenic and fluoride: Two major ground water pollutants. *Indian Journal of Experimental Biology*. 2010, 48, 666–678.
10. Aravinthasamy P., Karunanidhi D., Subramani T., Srinivasamoorthy K., Anand B. Geochemical evaluation of fluoride contamination in groundwater from Shanmuganadhi River basin, South India: implication on human health. *Environmental Geochemistry and Health*. 2020, 42(7), 1937–1963. Doi: 10.1007/s10653-019-00452-x.
11. Singh B., Gaur S., Garg V.K. Fluoride in drinking water and human urine in Southern Haryana, India. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 144, 147–151. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.10.010.
12. Narsimha A., Sudarshan V. Drinking water pollution with respect of fluoride in the semi-arid region of Basara, Nirmal district, Telangana State, India. *Data in brief*. 2018, 16, 52–757. Doi: 10.1016/j.dib.2017.11.087.
13. Sukharev S., Bugyna L., Pallah (Sarvash) O., Sukhareva (Riabukhina) T., Drobnych V., Yerem K. Screening of the microelements composition of drinking well water of Transcarpathian region, Ukraine. *Heliyon*. 2020, 6(3), e03535. Doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03535.
14. Сухарев С.М., Бугина Л.М., Паллаг О.В., Сухарева О.Ю., Дробнич В.Г., Бойко Н.В. Скринінг вмісту деяких важких металів у гумусовому ґрунтовому горизонті Закарпатської області. *Український хімічний журнал*. 2021, 87(2), 107–116. Doi: 10.33609/2708-129X.87.02.2021.107-116.
15. Camargo J.A. Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. *Chemosphere*. 2003, 50, 251–264. Doi: 10.1016/s0045-6535(02)00498-8.
16. Water quality. Determination of fluoride. Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water: *ISO 10359-1:1992*.
17. Water quality. Determination of fluoride. Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation: *ISO 10359-2:1994*.
18. Water quality. Determination of fluoride using flow analysis (FIA and CFA). Part 1: Method using flow injection analysis (FIA) and spectrometric detection after off-line distillation: *ISO/TS 17951-1:2016*.
19. Sukhareva O., Mariychuk R., Sukharev S., Delegan-Kokaiko S., Kushtan S. Application of microextraction techniques for indirect spectrophotometric determination of fluorides in river waters. *Journal of Environmental Management*. 2021, 280, 111702. Doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111702.
20. Childs C. Interpolating Surface in ArcGIS Spatial Analyst. *ArcUser*. 2004, 3, 32–35.

Стаття надійшла до редакції: 15.05.2021.

ASSESSMENT OF FLUORIDE CONTENT IN THE RIVER WATER UZH AND LATORITSIA

¹Sukhareva O.Yu., ²Babilia T.S., ³Mariychuk R.T., ¹Sukharev S.M.

¹Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Pidhirna str. 46;

e-mail: oksana.sukhareva@uzhnu.edu.ua

²Transcarpathian region Scientific Research Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine, Uzhhorod, Ukraine

³University of Presov, 17 November Street 1, Presov SK-08116, Slovak Republic

The fluoride content in the waters of the Uzh and Latorytsia rivers was assessed (2020, all seasons). The basins of the studied rivers have complex tectonics and geology. It was found that the total content of fluorides in the water of the Uzh River is low (23.7-61.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and relatively stable over time. There are no natural and anthropogenic sources of fluoride pollution of river water. Variation of the total content of fluorides in water downstream occurs due to the geochemical characteristics of the river basin. The highest fluoride content is observed near the Uzhhorod city. It is shown that the content of biologically available forms (not chemically bonded) of fluorides in the water of the Uzh River is extremely low (2.2-4.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). This can lead to fluoride deficiency in the region's residents, who use the Uzh River water as a source of drinking water.

The total content of fluorides in the water of the Latorytsia River varies between 31.4-67.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, which is to some extent comparable to the content in the Uzh River. Variation of fluoride content along the river is due to the geochemical characteristics of the river basin, the highest fluoride content in the water of the Latorytsia River is observed near Mukachevo city. It was also found that the content of biologically available forms of fluorides in the water of the Latorytsia River is extremely low (2.9-5.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Therefore, if the residents of the region use the water of the Latorytsia River as a source of drinking water, fluoride deficiency is possible. In general, the content of fluorides in the river waters of the Transcarpathian region is relatively low. The results of the research will be used for the planning the diet of residents of these regions of Transcarpathia.

Keywords: total contents; bioavailable form of fluoride; water quality assessment; fluoride deficiency.

References

1. Tenuta L.M.A., Cury J.A. Fluoride: its role in dentistry. *Brazilian Oral Research*. 2010, 24, 9–17. Doi: 10.1590/S1806-83242010000500003.
2. Hicks J., Garcia-Godoy F., Flaitz C. Biological factors in dental caries: role of remineralization and fluoride in the dynamic process of demineralization and remineralization (part 3). *Journal of Clinical Pediatric Dentistry*. 2004, 28, 203–214. Doi: 10.17796/jcpd.28.3.w06104271746j34n.
3. Aoba T., Fejerskov O. Dental Fluorosis: Chemistry and Biology. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*. 2002, 13, 155–170. Doi: 10.1177/154411130201300206.
4. Fordyce F.M., Vrana K., Zhovinsky E., Povoroznuk V., Toth G., Hope B.C., Iljinsky U., Baker J. A health risk assessment for fluoride in Central Europe. *Environmental Geochemistry and Health*. 2007, 29, 83–102. Doi: 10.1007/s10653-006-9076-7.
5. Sinha M., Manna P., Sil P.C. Aqueous extract of the bark of Terminalia arjuna plays a protective role against sodium-fluoride-induced hepatic and renal oxidative stress. *Journal of Natural Medicines*. 2007, 61, 251–260. Doi: 10.1007/s11418-007-0133-z.
6. Liu H., Hou C., Zeng Q., Zhao L., Cui Y., Yu L., Wang L., Zhao Y., Nie J., Zhang B., Wang A. Role of endoplasmic reticulum stress-induced apoptosis in rat thyroid toxicity caused by excess fluoride and/or iodide. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2016, 46, 277–285. Doi: 10.1016/j.etap.2016.08.007.
7. Barbier O., Arreola-Mendoza L., Del Razo L.M. Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*. 2010, 188, 319–333. Doi: 10.1016/j.cbi.2010.07.011.
8. Goschorska M., Baranowska-Bosiacka I., Gutowska I., Metryka E., Skórka-Majewicz M., Chlubek D. Potential Role of Fluoride in the Etiopathogenesis of Alzheimer's Disease. *International Journal of Molecular Sciences*. 2018, 19, 3965. Doi: 10.3390/ijms19123965.

9. Chouhan S., Flora S.J.S. Arsenic and fluoride: Two major ground water pollutants. *Indian Journal of Experimental Biology*. 2010, 48, 666–678.
10. Aravinthasamy P., Karunanidhi D., Subramani T., Srinivasamoorthy K., Anand B. Geochemical evaluation of fluoride contamination in groundwater from Shanmuganadhi River basin, South India: implication on human health. *Environmental Geochemistry and Health*. 2020, 42(7), 1937–1963. Doi: 10.1007/s10653-019-00452-x.
11. Singh B., Gaur S., Garg V.K. Fluoride in drinking water and human urine in Southern Haryana, India. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 144, 147–151. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.10.010.
12. Narsimha A., Sudarshan V. Drinking water pollution with respective of fluoride in the semi-arid region of Basara, Nirmal district, Telangana State, India. *Data in brief*. 2018, 16, 52–757. Doi: 10.1016/j.dib.2017.11.087.
13. Sukharev S., Bugyna L., Pallah (Sarvash) O., Sukhareva (Riabukhina) T., Drobnich V., Yerem K. Screening of the microelements composition of drinking well water of Transcarpathian region, Ukraine. *Heliyon*. 2020, 6(3), e03535. Doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03535.
14. Sukharev S.M., Bugyna L.M., Pallah O.V., Sukhareva O.Yu., Drobnich V.G., Boyko N.V. Screening of the content of some heavy metals at the humus soil horizon of the Transcarpathian region. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021, 87(2), 107–116. Doi: 10.33609/2708-129X.87.02.2021.107-116 (in Ukr.).
15. Camargo J.A. Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. *Chemosphere*. 2003, 50, 251–264. Doi: 10.1016/s0045-6535(02)00498-8.
16. Water quality. Determination of fluoride. Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water: *ISO 10359-1:1992*.
17. Water quality. Determination of fluoride. Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation: *ISO 10359-2:1994*.
18. Water quality. Determination of fluoride using flow analysis (FIA and CFA). Part 1: Method using flow injection analysis (FIA) and spectrometric detection after off-line distillation: *ISO/TS 17951-1:2016*.
19. Sukhareva O., Mariychuk R., Sukharev S., Delean-Kokaiko S., Kushtan S. Application of microextraction techniques for indirect spectrophotometric determination of fluorides in river waters. *Journal of Environmental Management*. 2021, 280, 111702. Doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111702.
20. Childs C. Interpolating Surface in ArcGIS Spatial Analyst. *ArcUser*. 2004, 3, 32–35.