

УДК 502.3/502.7:504.53

Геннадій КАСЬЯНЕНКО

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри біології людини, хімії та методики навчання хімії, Сумський державний педагогічний університет імені А.С.Макаренка, вул. Роменська, 87, м. Суми, Україна, 40002

ORCID: 0000-0002-7531-5192

Станіслав МАЦАК

студент кафедри біології людини, хімії та методики навчання хімії, природничо-географічного факультету, Сумський державний педагогічний університет імені А.С.Макаренка, вул. Роменська, 87, м. Суми, Україна, 40002

ORCID: 0000-0002-5658-0433

Бібліографічний опис статті: Касьяненко, Г., Мацак, С. (2021). Техногенний флуор в ґрунтах та водоймах м. Суми. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 4, 24–29, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-4-4>

ТЕХНОГЕННИЙ ФЛУОР У ҐРУНТАХ ТА ВОДОЙМАХ М. СУМИ

Флуор відіграє важливу роль у мінералізації кісток та утворенні зубних емалей в організмах людей і тварин. Нестача флуору спричиняє проблеми зі здоров'ям, як-от карієс зубів, відсутність утворення зубної емалі та зменшення мінералізації кісток, особливо в дітей. У разі надмірного споживання флуору можуть виникнути проблеми зі здоров'ям, які однаково впливають на молодих і літніх людей. Високі концентрації флуору в організмі людини призводять до порушення метаболічних процесів, наслідком чого можуть бути скелетний чи зубний флюороз, нескелетні вияви або поєднання цих захворювань. Частота та тяжкість флюорозу залежить від концентрації флуору в повітрі, ґрунті чи воді та ступеня їх впливу на живі організми.

Мета роботи полягала у визначенні впливу хімічного виробництва на вміст флуоридів у природних середовищах м. Суми. Основним техногенним джерелом надходження флуору в довкілля в регіоні дослідження є виробництво фосфатних добрив ПАТ «Сумхімпром», на якому як сировину використовують фосфорити з високим вмістом сполук флуору.

Методологія дослідження. Під час досліджень використано стандартні методи відбору зразків ґрунту і поверхневих вод. Аналіз вмісту флуоридів у зразках здійснювали методом йон-селективної потенціометрії.

Наукова новизна. Одержано результати цільових досліджень, які вказують на завищений (порівняно з гранично допустимим) вміст флуоридів як у поверхневих природних водах, так і в ґрунтах м. Суми. На прикладі Степового заповідника «Михайлівська цілина» визначено природний фоновий вміст флуоридів у ґрунтах, характерних для досліджуваного регіону.

Висновки. Низький фоновий вміст флуоридів у ґрунтах регіону, наявність порівняно високого їх вмісту в ґрунтах та в сніговому покриві на території, що прилягає до хімічного виробництва фосфатних добрив, свідчить про суттєвий внесок останнього до забруднення довкілля м. Суми флуоровмісними сполуками.

Ключові слова: флуор, флуориди, забруднення довкілля, техногенний вплив, йон-селективна потенціометрія.

Hennadii KASIANENKO

Candidate of Chemistry, Associate Professor, Associate Professor at the Department of Human Biology, Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, Sumy State Pedagogical University named after A. S. Makarenko, 87 Romenska str., Sumy, Ukraine, 40002

ORCID: 0000-0002-7531-5192

Stanislav MATSAK

Student at Human Biology, Chemistry and Methods of Teaching Chemistry Department of Faculty of Natural Geography, Sumy State Pedagogical University named after A. S. Makarenko, 87, Romenska str., Sumy, Ukraine, 40002

ORCID: 0000-0002-5658-0433

To cite this article: Kasianenko, H., Matsak, S. (2021). Tekhnohenny fluor v gruntakh ta vodoymakh m. Sumy. [Technogenic fluorine in soils and waters of Sumy]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 4, 24–29, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-4-4>

TECHNOGENIC FLUORINE IN SOILS AND WATERS OF SUMY

Fluor plays an important role in bone mineralization and the tooth enamel formation in humans and animals. Fluor deficiency causes health problems, including dental caries, lack of tooth enamel formation and reduced bone mineralization, especially among children. Excessive fluor consumption can cause health problems that equally affect young and elderly people. High concentrations of fluor in the human body lead to metabolic disorders, skeletal or dental fluorosis, non-skeletal manifestations or combinations of these diseases. The frequency and severity of fluorosis depends on the fluor concentration in air, water or soil and the degree of their impact on organisms.

The purpose of the research work is to establish the impact of chemical production on the fluorides content in the natural environment of Sumy. It was found that the main man-made source of fluor in the study area environment is the current production of phosphate fertilizers at PJSC “Sumykhimprom” that uses phosphorites with a high content of fluorine compounds as raw materials.

Research methodology. There were used standard methods of soil and surface water sampling in the research work. The analysis of the fluoride content in the samples was performed by the ion-selective potentiometry.

Scientific novelty. The results of targeted studies indicate an overpriced content of fluorides in both surface natural waters and Sumy soils compared to the maximum permissible content. The fluorides natural background content in the soils of the studied region is determined on the example of the Steppe Reserve “Mykhailivska Tsilina”.

Conclusions. The low background content of fluorides in the soils of the region, its relatively high content in the soils and snow cover in the area adjoined to chemical production, indicates a significant contribution of the phosphate fertilizers industrial production to environmental pollution by fluor-containing compounds in Sumy.

Key words: fluorine, fluorides, environmental pollution, technogenic influence, ion-selective potentiometry.

Актуальність проблеми. Флуор широко представлений у природному середовищі і за поширенням у земній корі та Світовому океані посідає 13 місце серед хімічних елементів. Зважаючи на високу хімічну активність, у природі він трапляється лише у зв'язаному стані у формі неорганічних флуоридів. Останні є основним компонентом таких мінералів, як флюорит, кріоліт, фторapatит, авогадрит тощо. Також флуориди у вигляді включень чи супутніх домішок входять до складу окремих фосфоровмісних мінералів, зокрема апатитів та фосфоритів (Полонский, 2013). Основні рухливі форми флуору в доквіллі – гідрогенфлуорид та флуориди активних металів. У невеликих кількостях флуор присутній також в окремих продуктах харчування (морепродукти, крупи та їх похідні, горіхи), напоях, зубних пастах та ін. Флуор є необхідним для організму людини мікроелементом, що відповідає за стан кісткових тканин. Середньодобова потреба організму дорослої людини становить близько 2,5 мг (Янин, 2007). Важливе екологічне та санітарно-гігієнічне значення мають природні ситуації, пов'язані з надлишком чи нестачею сполук флуору. Хронічні захворювання в людини і тварин виявляються як на низьких (карієс зубів, остеопороз), так і на високих (флюороз зубів та кісток) рівнях впливу флуору, що надходить до орга-

нізму разом із їжею, питною водою та повітрям (Янин, 2007; Донских, 2013).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Високий уміст сполук флуору в питній воді, яка є основним джерелом їх постачання до організму, за умов тривалої експозиції призводить до зниження когнітивних властивостей (Liu, 2008; Choi, 2012). Надлишок флуору і в людей, і у тварин викликає флуорозалежні пошкодження структури ДНК, збільшення апоптозу клітин структур головного мозку, гіпокампу та мозочка (Chouhan, 2008; Ding, 2011). У разі накопичення в шишкоподібній залозі флуор пригнічує секрецію мелатоніну, який відповідає за регуляцію ендокринної системи (Guan, 1998). Токсична для людини доза флуоридів становить 20 мг, летальна – 2 г (Янин, 2007). Згідно із санітарно-гігієнічними вимогами вміст флуоридів у питній воді не може перевищувати 1,5 мг/дм³ (ДСанПіН, 2010), а їх ГДК у ґрунтах – 10 мг/кг та 2,8 мг/кг для водорозчинних та для рухомих форм відповідно, що вилучаються з ґрунту кислими розчинами (Фатеев, 2003; Тригуб, 2014). Промисловими джерелами надходження неорганічних флуоридів у доквілля (за ступенем зменшення потужності) є виробництво алюмінію, фосфатних добрив, теплові електростанції, що працюють на вугіллі, коксохімічні, сталеливарні, цегляні,

керамічні, цементні та емалеві виробництва, об'єкти атомної промисловості. Перфлуорати мають широкий спектр застосування у виробництві різноманітних промислових і комерційних продуктів, як-от флуорополімери, поверхнево-активні речовини, емульгатори, антипригарні покриття тощо (Янин, 2003; Тригуб, 2014). Збільшення вмісту загального та рухомого флуору в орному шарі ґрунту може бути наслідком інтенсивного внесення фосфатних добрив під сільськогосподарські культури (Loganathan, 2001; Тригуб, 2014).

Мета дослідження полягає у встановленні впливу промислового виробництва фосфатних добрив ПАТ «Сумхімпром» на вміст флуоровмісних сполук в об'єктах довкілля м. Суми.

Виклад основного матеріалу дослідження. Промислова зона ПАТ «Сумхімпром» розташована на південно-східній околиці м. Суми. Під час виробництва фосфатних добрив на підприємстві як сировину використовують сирійські та йорданські фосфорити з масовою часткою фосфатів (у перерахунку на P_2O_5) 29,5%. До складу цих фосфоритів входить значна кількість сполук флуору, вміст яких визначений співвідношенням $F / P_2O_5 = 0,108$ (Клименко, 2010). У технологічному процесі дії сульфатної кислоти на природні фосфорити, що містять сполуки флуору, має місце побічна хімічна реакція, продуктом якої є газуватий гідрогенфлуорид HF. Останній (за умов його неповної утилізації очисним обладнанням підприємства) стає складником атмосферних викидів. Гідрогенфлуорид, маючи температуру кипіння всього $+19,5^\circ C$, може переноситись повітряними масами на значні відстані, особливо під час літнього сухого сезону. За прохолодної і вологої погоди гідрогенфлуорид активно поглинається водяною парою, утворюючи кислий аерозоль, і після конденсації останнього потрапляє до ґрунтового покриву та водойм, що перебувають у зоні атмосферного впливу хімічного виробництва. Пізньої осені та взимку (за низької температури) HF здатний швидко конденсуватися, має порівняно невеликий атмосферний міграційний шлях і осідає в безпосередній близькості від джерела викидів. Не варто також нівелювати роль твердих промислових відходів виробництва фосфатних добрив як вторинного джерела забруднення довкілля флуоридами. Саме фосфогіпс за часи існування ПАТ «Сумхімпром»

багато років використовували як матеріал для будівництва меліораційних споруд, автошляхів, під'їздів у процесі будівництва мостів у м. Суми та Сумському районі тощо. Такі споруди промиваються дощовими та талими водами і стають джерелом постачання у довкілля (найчастіше до водойм) кислих розчинів, що містять сульфати, фосфати, флуориди та ін. Тому моніторингові дослідження динаміки вмісту потенційно небезпечних сполук флуору в об'єктах довкілля є актуальними для м. Суми.

Уміст флуору в зразках природних поверхневих вод та повітряно-сухого ґрунту ми визначали у формі флуорид-йонів стандартним потенціометричним методом із використанням йон-селективного електроду з лантан-флуоридною полікристалічною мембраною (ДСанПіН, 2010). Рідкі проби відбирали в пластиковий посуд та аналізували в день відбору. Рухомі форми флуору з повітряно-сухого ґрунту вилучали цитратно-ацетатним буферним розчином із $pH = 4,5$. Схема розміщення місць відбору зразків зображена на рисунку 1.

Моніторинг умісту флуоридів в окремих природних водних об'єктах м. Суми здійснено посезонно у період із листопада 2019 року до червня 2021 року. Середні значення визначених концентрацій флуоридів у поверхневих водах подано в таблиці 1.

Нами досліджено природні водні об'єкти, що перебувають на відстані 5–7 км на північ та північний захід від ПАТ «Сумхімпром» (рис. 1). Експериментальні результати хімічного аналізу зразків поверхневих природних вод свідчать про широкі сезонні коливання концентрацій флуорид-йонів у досліджених водоймах. Однак ці коливання відбуваються навколо середніх значень, що перевищують гранично допустимі (табл. 1). Найвищий рівень забруднення флуором уже традиційно виявлений нами у р. Псел та р. Сумка.

Із метою встановлення наявності флуорумісних атмосферних викидів хімічного виробництва проаналізовано 21 зразок ґрунту, відібраний у листопаді 2020 року та червні 2021 року, а також 8 зразків снігового покриву (січень 2021 р.). Територія відбору проб безпосередньо прилягає до промислової зони ПАТ «Сумхімпром» і була визначена нами з урахуванням переважних напрямків вітрів. Місця відбору зразків ґрунту локалізовані впо-

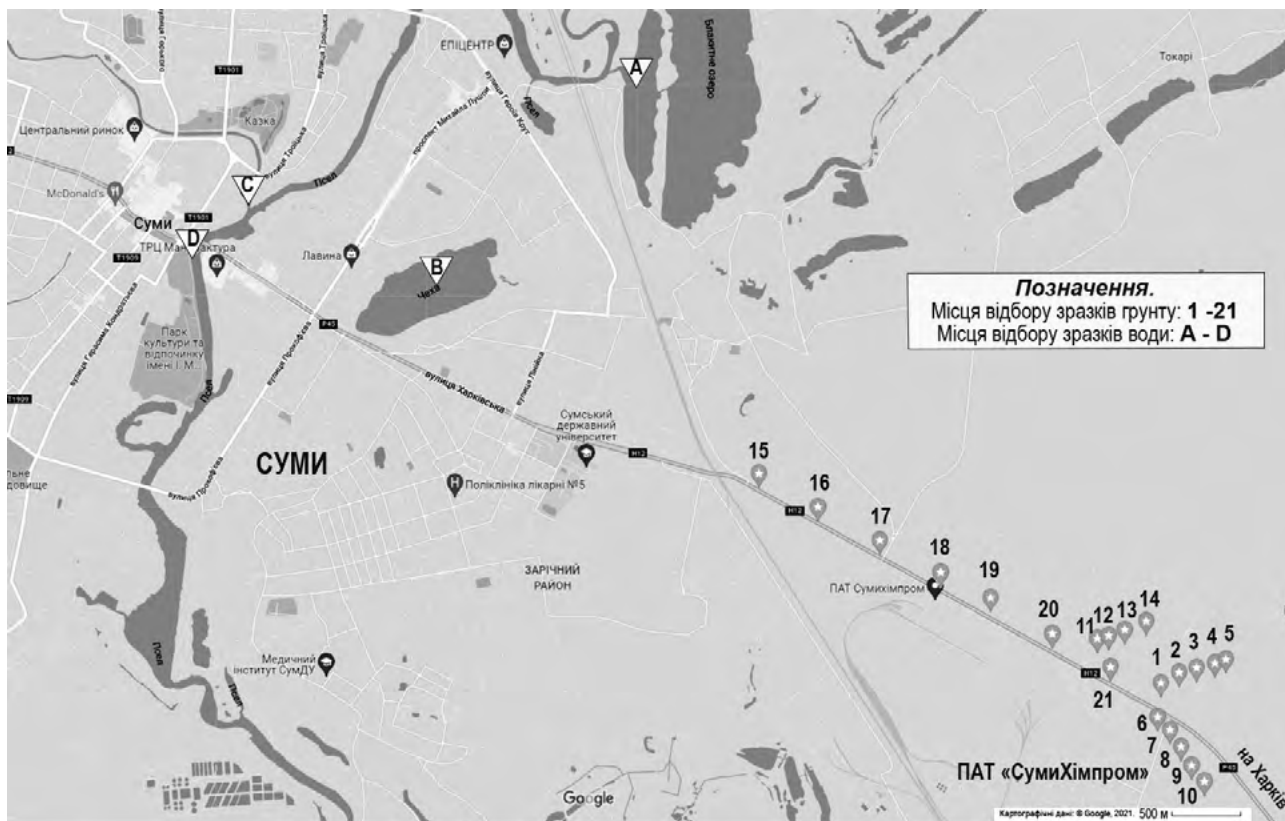


Рис. 1. Схема місць відбору зразків ґрунту і природної води

довж автомобільної траси Н-12 Суми – Харків та перебувають на відстані від 25 до 500 м від останньої (узлісся захисної лісосмуги, широколистяного лісу, поля сільгоспугідь). Зразки відібрані на відстані 0,3–3 км від виробництва фосфатних добрив за різними напрямками. Визначені нами значення вмісту рухомих форм флуору (F^-), екстраговані зі зразків ґрунту цитратно-ацетатним буферним розчином, а також концентрації флуорид-йонів у талому снігу наведені в таблиці 2.

Одержані результати хімічного аналізу свідчать про те, що вміст рухомих форм флуору в досліджених зразках ґрунту перевищує ГДК і помітно не спадає з віддаленістю від хімічного виробництва. Значення вмісту водорозчинних флуоридів у ґрунтах України оцінюється у межах 1–27 мг/кг (Фатєєв, 2003;

Тригуб, 2014). Інформації про природний уміст рухомих чи водорозчинних форм флуоридів у ґрунтах м. Суми та Сумської області нами в доступних джерелах не виявлено. Тому за природний для нашого регіону фоновий рівень ми вирішили взяти вміст флуору в ґрунті Степового природного заповідника «Михайлівська цілина». Заповідник розташований за 40 км на південний-захід від промислового хімічного виробництва. На нашу думку, він не зазнає відчутного впливу атмосферних викидів ПАТ «СуміХімпром». Інші потужні промислові підприємства, що могли б бути джерелом надходження сполук флуору в довкілля, у ближньому оточенні заповідника відсутні. Експериментально визначений уміст рухомих форм флуоридів у зразках ґрунту з природного заповідника був меншим за 0,03 мг/кг.

Таблиця 1

Уміст флуоридів в окремих водоймах м. Суми

Характеристика зразка		ГДК для флуорид-йонів, мг/л	Середній уміст флуорид-йонів у зразках
Шифр	Місце відбору проби		
A	Блакитні озера	1,5	1,8
B	Озеро Чеха		1,6
C	р. Сумка (гирло)		2,0
D	р. Псел (район мосту на вул. Харківській)		2,0

Уміст флуоридів у зразках ґрунту та снігового покриву

Місця відбору зразків		Ґрунт		Сніг
Шифр	GPS – координати місць відбору (широта/довгота)	ГДК для рухомих форм флуорид-йонів, мг/кг	C_F – (вміст), мг/кг	$C_F \rightarrow$, мг/л
1	50.876725°/34.903092°	2,8	9,9	0,3
2	50.877429°/ 34.905030°		5,8	0,3
3	50.877722°/ 34.906836°		5,5	0,4
4	50.878021°/ 34.908721°		5,0	не визн.
5	50.878305°/ 34.909873°		3,0	не визн.
6	50.874503°/ 34.902758°		8,5	0,3
7	50.873656°/ 34.904033°		4,8	0,2
8	50.872530°/ 34.905175°		4,4	0,2
9	50.871310°/ 34.906302°		3,6	не визн.
10	50.870244°/ 34.907607°		8,1	не визн.
11	50.879650°/ 34.896472°		12,1	не визн.
12	50.879823°/ 34.897675°		14,7	не визн.
13	50.880229°/ 34.899324°		16,6	не визн.
14	50.880423°/ 34.900285°		15,3	не визн.
15	50.890476°/ 34.861220°		12,0	не визн.
16	50.888285°/ 34.867392°		4,8	не визн.
17	50.886085°/ 34.873815°		5,7	не визн.
18	50.883975°/ 34.880148°		5,8	не визн.
19	50.882320°/ 34.885366°		38,4	не визн.
20	50.879948°/ 34.891798°		11,0	0,5
21	50.877768°/ 34.897873°		6,2	0,2

Висновки та перспективи подальших досліджень. Ураховуючи експериментально одержані результати дослідження, можна стверджувати про наявність як високомобільних газуватих (HF), так і дисперсних (дим, аерозолі) флуоровмісних викидів хімічного виробництва ПАТ «Сумихімпром», що повітряним шляхом далеко не переносяться. На нашу думку, ситуація з умістом флуоровмісних сполук у довкіллі м. Суми є досить напруженою. Причиною є саме наявність промислового виробництва фосфатних добрив на ПАТ «Сумихімпром».

До того ж це не лише наявні флуорумісні гомогенні чи гетерогенні атмосферні викиди, а й широке використання (зокрема, у шляхобудуванні) твердих промислових відходів у минулому. Санітарно-гігієнічна ситуація у м. Суми може погіршитись у разі потрапляння флуоридів до джерел питної води. Подальшого дослідження потребує установлення меж зони впливу атмосферних викидів хімічного виробництва, а також дослідження міграційних шляхів водорозчинних і рухомих форм флуору в реальних природних системах досліджуваної території.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». ДСанПіН 2.2.4-171-10. 2010, 41 с.
2. Донских И.В. Влияние фтора и его соединений на здоровье населения (обзор данных литературы). *Бюллетень ВСНЦ СЦ РАМН*. 2013. 91 (№ 3), часть 2. С. 179–185.
3. Клименко Р.Н. Сравнительная характеристика сирийского фосфорита – сырья фосфорсодержащих минеральных удобрений. *Вісник КДУ імені Михайла Остроградського*. Вип. 5 (64), част. I. 2010. С. 159–162.
4. Полонский В.И., Полонская Д.Е. Фторидное загрязнение почвы и фиторемедиация (обзор). *Сельскохозяйственная биология*. 2013. № 1. С. 3–14.
5. Тригуб В.І. Оцінка екологічного нормування гранично допустимих концентрацій фтору в системі «природне середовище – людина». *Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки*. 2014. Т. 19. Вип. I. С. 139–152.
6. Фатеев А.І., Пашенко Я.В. (ред.). Фононий вміст мікроелементів у ґрунтах України. *ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського» УААН*. Харків, 2003. 72 с.
7. Янин Е.П. Фтор в окружающей среде (распространённость, поведение, техногенное загрязнение). *Экологическая экспертиза*. 2007, № 4. С. 2–98.

8. Choi A.L., Sun G., Zhang Y., Grandgean P. Developmental Fluoride Neurotoxicity: A Review and Meta-Analysis. *Environ. Health Perspect*, 2012.
9. Chouhan S., Flora S.J., Effects of fluoride on the tissue oxidative stress and apoptosis in rats: biochemical assays supported by IR spectroscopy data. *Toxicology*, 2008, № 5, 61–67.
10. Ding Y., Gao Y., Sun H et al. The relationships between low levels of urine fluoride on children's intelligence, dental fluorosis in endemic fluorosis areas in Hulunbuir, Inner Mongolia, China. *J. Hazard Mater.*, 2011, № 2, Vol. 8; 186, 1942–1946.
11. Guan Z.Z., Wang Y.N., Xiao K.Q. et al. Influence of chronic fluorosis on membrane lipids in rat brain. *Neurotoxicol Teratol*, 1998, № 20 (5), 537– 342.
12. Liu M., Qian C. Effect of endemic fluorosis on children's intelligence development: a Meta-analysis. *Zhongguo Dang Dai Er Ke Za Zhi*, 2008, № 10 (6), 723–725.
13. Loganathan P., Hedley M.J., Wallace G.C., Roberts A.H.C. Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilizers. *Environ. Pollut.*, 2001, 115(2), 275–282.

REFERENCES:

1. Derzhavni sanitarni normy ta pravyla «Hihiyenichni vymohy do vody pytynoyi, pryznachenoyi dlya spozhyvannya lyudynoyu». [State sanitary norms and rules «Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption»]. *DSanPiN 2.2.4-171-10*, 2010, 41 s. [in Ukrainian].
2. Donskikh I.V. Vliyaniye ftora i yego soyedineniy na zdorov'ye naseleniya (obzor dannykh literatury). [Influence of fluorine and its compounds on the health of the population (review of literature data)]. *Byulleten' VSNTS SSHCH RAMN*, 2013, 91 (№3), chast' 2, 179-185 [in Russian].
3. Klymenko R.N. Sravnytel'naya kharakterystyka syryyskoho fosforyta – syr'ya fosforsoderzhashchyykh myneral'nykh udobrenyy. [Comparative characteristics of Syrian phosphorite - raw materials of phosphorus-containing mineral fertilizers]. *Visnyk KDU imeni Mykhayla Ostrohrads'koho, vypusk 5 (64), chastyna I*, 2010, 159-162 [in Russian].
4. Polonskiy V.I., Polonskaya D.Ye. Ftoridnoye zagryazneniye pochvy i fitoremediatsiya (obzor). [Fluoride contamination of soil and phytoremediation (review)]. *Sel'skokhozyaystvennaya biologiya*, 2013, №1, 3-14 [in Russian].
5. Tryhub V.I. Otsinka ekolohichnoho normuvannya hranychno dopustymykh kontsentratsiy ftoru v systemi «pryroodne seredovyshe – lyudyna». [Estimation of ecological standardization of maximum permissible concentrations of fluorine in the system "natural environment – man"]. *Visnyk ONU, Ser.: Heohrafichni ta heolohichni nauky*, 2014, T. 19, vyp. I, 139–152 [in Ukrainian].
6. Fatyeyev A.I., Pashchenko Ya.V. (red.). Fonovyy vmist mikroelementiv u hruntakh Ukrayiny [Background content of microelements in the soils of Ukraine]. *NNTS «Instytut gruntoznavstva ta ahrokhimiyi im. O.N.Sokolovskoho» UAAN*, Kharkiv, 2003, 72 s. [in Ukrainian].
7. Yanin Ye.P. Ftor v okruzhayushchey srede (rasprostranennost', povedeniye, tekhnogennoye zagryazneniye) [Fluorine in the environment (prevalence, behavior, industrial pollution)]. *Ekologicheskaya ekspertiza*, 2007, № 4, 2–98 [in Russian].
8. Choi A.L., Sun G., Zhang Y., Grandgean P. Developmental Fluoride Neurotoxicity: A Review and Meta-Analysis. *Environ. Health Perspect*, 2012.
9. Chouhan S., Flora S.J., Effects of fluoride on the tissue oxidative stress and apoptosis in rats: biochemical assays supported by IR spectroscopy data. *Toxicology*, 2008, № 5, 61–67.
10. Ding Y., Gao Y., Sun H et al. The relationships between low levels of urine fluoride on children's intelligence, dental fluorosis in endemic fluorosis areas in Hulunbuir, Inner Mongolia, China. *J. Hazard Mater.*, 2011, № 2, Vol. 8; 186, 1942–1946.
11. Guan Z.Z., Wang Y.N., Xiao K.Q. et al. Influence of chronic fluorosis on membrane lipids in rat brain. *Neurotoxicol Teratol*, 1998, № 20 (5), 537– 342.
12. Liu M., Qian C. Effect of endemic fluorosis on children's intelligence development: a Meta-analysis. *Zhongguo Dang Dai Er Ke Za Zhi*, 2008, № 10 (6), 723–725.
13. Loganathan P., Hedley M.J., Wallace G.C., Roberts A.H.C. Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilizers. *Environ. Pollut.*, 2001, 115(2), 275–282.