

# Доклады Академии Наук СССР

1937. Том XIV, № 6

## БИОГЕОХИМИЯ

А. И. ВИНОГРАДОВ, В. В. ДАНИЛОВА и Л. С. СЕЛИВАНОВ

### СОДЕРЖАНИЕ ФТОРА В ВОДЕ РЕК СОЮЗА

(В СВЯЗИ С РАСПРОСТРАНЕНИЕМ ЗАБОЛЕВАНИЯ КРАПЧАТОСТЬЮ ЭМАЛИ)

(Представлено академиком В. И. Вернадским 28 XII 1936)

В течение последних лет в Биогеохимической лаборатории Академии Наук СССР велись исследования по изучению распространения фтора в организмах, почвах и т. д. в целях выяснения его биогенной миграции. В связи с тем, что с 1930 г. было выяснено, что причиной эндемического заболевания так называемой крапчатостью эмали зубов у человека и животных, наблюдавшегося во многих штатах США и в других странах, является известная избыточность содержания F в питьевой воде, употребляемой населением, интерес к данным по распространению F в водах, почвах и т. п. возрос и у нас.

История обнаружения эндемического заболевания крапчатостью эмали, его распространение в разных странах, связь с характером питьевой воды и в частности содержанием в ней фтора и т. д. были изложены одним из нас уже ранее (1). Поэтому здесь мы напоминаем лишь самое главное. Эндемия крапчатости эмали, как установили американские авторы, наблюдается в том случае, если содержание F в питьевой воде превышает 0,5—1,0 мг в 1 л. В первую очередь страдают дети. Поражается не только человек, но и животные. Эндемия имеет распространение особенно в областях фосфоритовых месторождений (фторапатит), как например в Северной Африке, в районах разработок фосфоритов—Алжире, Тунисе и Марокко, а также там, где население пользуется минерализованными водами, ключами и т. п., например в Северной Америке, Аргентине и т. д.

Определенная географическая локализация эндемии, поражение одновременно людей и животных данного района, поражение детского населения в первую очередь и наконец сама причина—избыточность фтора—заставляют нас отнести эту эндемию к так называемым *биогеохимическим эндемиям*, возникающим в результате недостаточности или избыточности тех или иных химических элементов в определенной области (*биогеохимической провинции*)(2). Мы знаем ряд других аналогичных эндемий, связанных с недостатком или избытком в окружающей среде J, Ca, P, Fe, Se и повидимому многих других.

Содержание F в реках и других источниках питьевой воды в Союзе до сих пор систематически не изучалось. Нами систематически были изучены сезонные изменения в содержании F в воде реки Москвы и водопроводной воде как коагулированной, так и некоагулированной, по предложению Госсанинспекции РСФСР<sup>(3)</sup>. Ниже мы публикуем некоторые средние данные по содержанию F в воде некоторых рек Союза.

В целях определения малых количеств F в воде, растениях, почвах и т. д. нами были изучен и сравнен ряд методов определения малых количеств F, а именно:

1. Метод отгонки  $\text{SiF}_4$  в специальных сосудах из растворов крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и дальнейшее определение F по Si (колориметрически, по методу получения молибденовой сини).

2. Осаждение F в виде  $\text{LaF}_3$ .

3. Отгонка HF из кислых растворов и дальнейшее колориметрирование F, при пользовании лаками, образующимися при употреблении цирконовых (а также ториевых, цериевых и др.) солей с различными красителями—оксидантрахиномом, ализарином и др. <sup>(4)</sup>.

В результате мы остановились на следующем, детально нами разработанном методе. Излагаем его кратко <sup>(5)</sup>.

Один литр воды подщелачивается и выпаривается досуха. Осадок\* легко прокаливается для удаления органического вещества и переносится в особую колбочку объемом около 130 см<sup>3</sup>. Добавляется до 100 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ \*\* и  $\text{H}_2\text{O}$  так, чтобы получилось 35—40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кипящая при температуре около 140° С. Затем нагревают смесь и ведут отгон HF (до  $t^\circ=135^\circ$ ). В течение этого времени отгоняется 30—50 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  (вместе с HF). Нагревание останавливают. Прибавлением  $\text{H}_2\text{O}$  в отгонную колбу вновь доводят смесь до первоначального состояния и опять отгоняют 30—50 см<sup>3</sup> в новую приемную колбочку. Ту же операцию повторяют и в третий раз. При правильной работе фтор отгоняется в 1-ю приемную колбу и отчасти во 2-ю приемную колбочку (не более 0.03 мг), 3-я же должна быть свободна от F. В полученных трех отгонах содержание F определяется независимо колориметрически с Zr-ализариновым индикатором, предложенным De Voer, составленным по оказавшейся наилучшей прописи Sanchis <sup>(6)</sup>.

Нами были выяснены условия полного отгона HF из растворов и задерживающее влияние различных веществ. Была показана применимость принятого метода лишь при условии содержания F в исследуемых образцах не менее 0.01 мг F и не более 0.25 мг F в 100 см<sup>3</sup>. Пользуясь специальным компаратором с серией цилиндров в 20 см высоты, точность определения могла быть доведена до  $\pm 0.01$  мг F.

В таблице приведены некоторые средние данные из сотен определений (см. след. стр.).

Здесь приведены лишь некоторые данные. Особенно подробно было изучено содержание F в воде реки Москвы, в связи с возможностью употребления так называемых нефелиновых концентратов (содержащие F) для коагуляции (очистки) воды. Сбор воды производился в течение 10 дней и затем в анализ бралась средняя проба.

Содержание F в воде Москва-реки, в общем, очень постоянно, как и в воде других рек Союза. Наименьшее количество F найдено в воде р. Невы.

\* Присутствие больших количеств  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и т. д. растягивает отгон HF, поэтому следует брать осадка >0.3—0.5 г. В случае больших количеств хлоридов вводят  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

\*\* Или  $\text{HClO}_4$ , если много Ca.

Содержание F в воде некоторых рек, озер и др. Союза

Название источника	День взятия пробы	Колич. воды, взятой для определения в литрах	Найдено всего F в мг	% F
Москва (г. Москва) . . . . .	10.VIII—1935	1	0.12	$1.2 \cdot 10^{-5}$
» » » . . . . .	3.IX—1935	1	0.17	$1.7 \cdot 10^{-5}$
» (водопровод) . . . . .	3.IX—1935	1	0.16	$1.6 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	4.IX—1935	1	0.18	$1.8 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	4.IX—1935	2	0.32	$1.6 \cdot 10^{-5}$
» во время паводка (из реки) . . . . .	28.III—1936	1	0.18	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Волга (около г. Горького) . . . . .	10.VIII—	1	0.10	$1.0 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	19.VIII—1935			
» » » » . . . . .	10.VIII—	1.5	0.13	$0.9 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	19.VIII—1935			
» (против Саратова) . . . . .	13.X—1935	1	0.12	$1.2 \cdot 10^{-5}$
» » » . . . . .	13.X—1935	2	0.24	$1.2 \cdot 10^{-5}$
» » » . . . . .	13.X—1935	4	0.48	$1.2 \cdot 10^{-5}$
Обь (около Томска) . . . . .	6.X—1935	1	0.12	$1.2 \cdot 10^{-5}$
» » » . . . . .	6.X—1935	1	0.13	$1.3 \cdot 10^{-5}$
» » » . . . . .	6.X—1935	1	0.13	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Днепр (около Днепропетровска) . . . . .	20.X—1935	1	0.17	$1.7 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	20.X—1935	1	0.16	$1.6 \cdot 10^{-5}$
Енисей (около Красноярска) . . . . .	8.X—1935	1	0.10	$1.0 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	8.X—1935	1	0.08	$0.8 \cdot 10^{-5}$
Дон . . . . .	25.X—1935	0.5	0.30	$3.0 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	25.X—1935	0.5	0.30	$3.0 \cdot 10^{-5}$
Уров (около Козулина) . . . . .	23.VI—1935	1	0.15	$1.5 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	23.VI—1935	1	0.15	$1.5 \cdot 10^{-5}$
Нева (Ленинград) . . . . .	30.VIII—1935	1	0.05	$0.5 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	30.VIII—1935	2	0.08	$0.4 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	30.VIII—1935	3	0.13	$0.4 \cdot 10^{-5}$
Лопарская . . . . .	7.X—1936	0.5	0.09	$1.8 \cdot 10^{-5}$
» . . . . .	7.X—1936	0.5	0.09	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Озеро Большой Вудьявр (водопр., г. Кировск) . . . . .	6.X—1936	0.5	0.06	$1.2 \cdot 10^{-5}$
Озеро Большой Вудьявр (водопр., г. Кировск) . . . . .	6.X—1936	0.5	0.06	$1.2 \cdot 10^{-5}$
Вода из буровой у подножья гор. Сев. Куккисвумчорр . . . . .	7.X—1936	0.05	0.09	$1.8 \cdot 10^{-4}$
Вода из буровой у подножья гор. Сев. Куккисвумчорр . . . . .	7.X—1936	0.05	0.085	$1.7 \cdot 10^{-4}$

Вода Невы, как известно, отличается чрезвычайно малой минерализацией. Некоторое повышение наблюдается в воде реки Дона. Наибольшее количество F было найдено в воде некоторых рек, в буровых водах и т. п. Хибин. Особенно высокое содержание F показывает вода из буровой скважины, расположенной у подножья горы Северный Куккисвумчорр на морене, в долине реки Лопарской. Водоносный горизонт на глубине 125 м, выше апатитового тела. Этой водой пользуются в качестве питьевой воды. Таким образом в этом районе имеются условия, которые могут повести к появлению эндемии крапчатости эмали у населения.

В общем в воде исследованных рек Союза содержание F не превышает обычно 0.2 мг F в литре, лишь в районе апатитовых отложений в Хибинах нами были встречены воды со значительным содержанием F.

Более подробное исследование распространения F в многочисленных пробах вод из Хибин с подробным описанием происхождения в них F и т. п. мы дадим в следующей работе.

Биогеохимическая лаборатория  
Академии Наук СССР.  
Москва.

Поступило  
28 XII 1936.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. В и н о г р а д о в, Фтор в природе (к вопросу о фторе как о причине так наз. крапчатости эмали), изд. Наркомздрава (1936). <sup>2</sup> А. Р. V i n o g r a d o v, *Current Sci.*, 4, № 4 (1935). <sup>3</sup> Отчеты Биогеохим. лабор. Академии Наук СССР. <sup>4</sup> J. H. de Boer u. J. Basart, *ZS. f. anorg. u. allg. Ch.*, 152, 213 (1926). <sup>5</sup> Подр. см. в Трудах Биогеохим. лабор. Академии Наук СССР. <sup>6</sup> J. M. Sanchis, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 6, 134 (1934).