

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 (фторapatит), 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⁽³⁾. 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 SiF_4 в специальных сосудах из растворов крепкой H_2SO_4 и дальнейшее определение F по Si (колориметрически, по методу получения молибденовой сини).

2. Осаждение F в виде 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. ⁽⁴⁾.

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

Один литр воды подщелачивается и выпаривается досуха. Осадок* легко прокаливается для удаления органического вещества и переносится в особую колбочку объемом около 130 см³. Добавляется до 100 см³ H_2SO_4 ** и H_2O так, чтобы получилось 35—40% H_2SO_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 см³ H_2O (вместе с HF). Нагревание останавливают. Прибавлением H_2O в отгонную колбу вновь доводят смесь до первоначального состояния и опять отгоняют 30—50 см³ 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 ⁽⁶⁾.

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 см³. Пользуясь специальным компаратором с серией цилиндров в 20 см высоты, точность определения могла быть доведена до ± 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 SiO_2 , Al_2O_3 и т. д. растягивает отгон HF, поэтому следует брать осадка >0.3—0.5 г. В случае больших количеств хлоридов вводят Ag_2SO_4 .

** Или 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

- ¹ А. П. Виноградов, Фтор в природе (к вопросу о фторе как о причине так наз. крапчатости эмали), изд. Наркомздрава (1936). ² А. Р. Vinogradov, *Current Sci.*, 4, № 4 (1935). ³ Отчеты Биогеохим. лабор. Академии Наук СССР. ⁴ J. H. de Boer u. J. Basart, *ZS. f. anorg. u. allg. Ch.*, 152, 213 (1926). ⁵ Подр. см. в Трудах Биогеохим. лабор. Академии Наук СССР. ⁶ J. M. Sanchis, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 6, 134 (1934).