

ГЕОХІМІЯ ФЛУОРУ ТА АРСЕНУ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ РАХІВСЬКОГО РАЙОНУ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ ЯК ЧИННИК ЗДОРОВ'Я НАСЕЛЕННЯ

Н.О. Крюченко¹

nataliya.kryuchenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

Е.Я. Жовинський¹

<https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>

П.С. Папарига²

<https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

М.В. Кухар¹

<https://orcid.org/0000-0003-3572-5194>

О.А. Жук¹

<https://orcid.org/0000-0002-5264-0750>

Т.А. Попенко¹

<https://orcid.org/0009-0001-7524-8065>

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України
просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна, 03142

² Карпатський біосферний заповідник Міндовкілля України,
вул. Красне Плесо, 77, Рахів, Україна, 90600

Наведено результати визначення вмісту F та інших мікроелементів (As, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Li) у природних водах на 18 ділянках Рахівського району Закарпатської області (поверхневі води річок Біла Тиса, Тиса, струмків, джерел, озера Бребенескул та води свердловин). Розраховано статистичні показники, за фоновий вміст взято медіанний. У більшості проб концентрація флуору становить 0,014–0,44 мг/дм³ (встановлено фоновий вміст 0,076 мг/дм³, гранично допустима концентрація (ГДК) — 1,5 мг/дм³). Залежності вмісту флуору у водах від висотності поясів (низькогірного, середньогірного, гірського, субальпійського і альпійського) не виявлено. Кореляційний аналіз показав середній позитивний зв'язок флуору і арсену (встановлено фоновий вміст As 0,00009, ГДК — 0,05 мг/дм³). Для порівняльного аналізу вмісту F і As у водах розраховано коефіцієнт концентрації (Kc — відношення елемента у воді до фонового вмісту). Виявлено, що у водах свердловини санаторію «Гірська Тиса» (використовується для ванн) Kc As 3277, у воді «Водоспад Здоров'я» Kc As 30, а Kc F < 1. Також виявлено проби води, де Kc F і As збільшено: потічок урочища Красне Плесо: Kc As 11, Kc F 2; води потічка урочища Шауль: Kc As 22, Kc F 2. Аналіз вмісту флуору у бутильованій воді (17 назв), яка продається на території України, показав, що оптимальний вміст (0,7–1,2 мг/дм³) властивий глибинним артезіанським водам (торгові марки «Роганська», «Житомирські джерела», «V7»), їх можна рекомендувати населенню Рахівського району Закарпатської області для поповнення балансу флуору.

Ключові слова: природні води, флуор, арсен, фоновий вміст, коефіцієнт концентрації, Рахівський район Закарпатської області.

Вступ. Флуориди є однією з характерних домішок природних вод, а сам флуор є дуже важливим компонентом, що має високу біологічну активність. У питній воді діапазон концентрацій флуору, безпечних для людини, визначений у вузьких межах 0,7—1,2 мг/дм³ [1]. За низьких концентрацій флуору у питній воді у населення виявляється карієс, а за підвищених елемент накопичується в організмі та призводить до захворювання кісток, яке називають флюорозом. Закарпаття — це територія з низьким вмістом фтору у природних водах (до 0,2 мг/дм³), лише в локальних зонах тектонічних порушень фіксується високий вміст (1,4 мг/дм³ та вище). Місцеве населення використовує природні води для приготування їжі та пиття, тому виявлення флуору у водах та інших особливостей хімічного

складу вод є важливим не тільки з теоретичної точки зору.

Аналіз попередніх досліджень, формулювання проблеми, актуальність її вирішення. Робіт, присвячених дослідженню геохімії флуору у природних водах території Закарпаття вкрай мало. Серед останніх слід відмітити дослідження питної колодязної води Закарпаття, де виявлено порівняно високий вміст Fe (характерний для різних ландшафтних зон), а також низький вміст Se, I та F. У цій самій роботі з визначення вмісту флуору та інших хімічних елементів у колодязних водах Закарпаття наголошено на низькому вмісті флуоридів (71—149 мкг/дм³) і підкреслено проблему дефіциту флуору [2]. Також оприлюднено результати оцінювання вмісту флуоридів у водах річок Уж і Латориця, згідно з якими валовий вміст флуоридів є невисоким (23,7—61,5 мкг/дм³) і майже стабільним у часі, також відмічено відсутність природних і антропогенних джерел забруднення [3]. Інші дослідники на основі скринінгу вмісту біодоступних форм флуоридів показали, що річкові води мають нижчу концентрацію біодоступних форм (2,9—8,3 мкг/дм³), ніж підземні води (7,5—14,4 мкг/дм³) [4].

Наші дослідження теж доводять, що вміст флуору у природних водах заповідних територій Карпатського біосферного заповідника є низьким, що пов'язано з переважанням гідрокарбонатно-кальцієвих вод і балансом у системі кальцій-фтор, бо іони кальцію утворюють з іонами фтору малорозчинні сполуки [5, 6].

Об'єктом дослідження є природні води Рахівського району Закарпаття: поверхневі води річок Біла Тиса і Тиса, струмків, джерел, озера Бребенескул, води свердловин.

Мета роботи: визначити особливості геохімії флуору та інших мікроелементів (V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Li) у природних водах Рахівського району Закарпаття як одного з чинників здоров'я місцевого населення.

Матеріали і методи. У період польових робіт (серпень — вересень 2023 р.) ми відібрали проби природних вод з 18 досліджуваних ділянок (з кожної ділянки відібрано по п'ять проб).

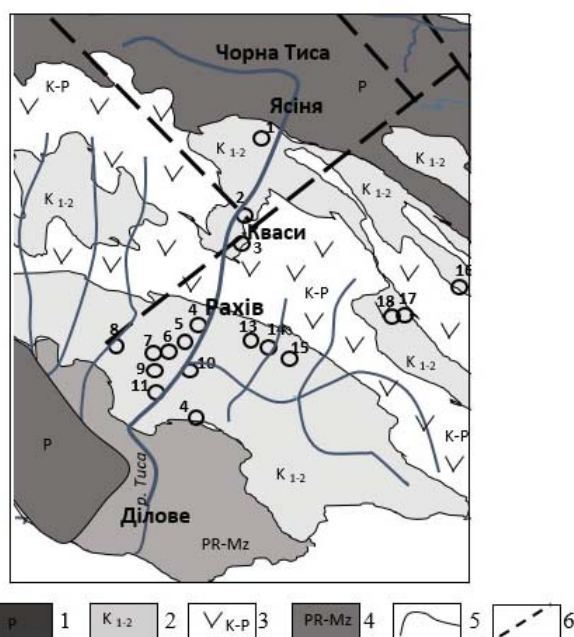


Рис. 1. Схема поширення гідрогеологічних підрозділів. Перші від поверхні водонесні горизонти: 1—4 — водонесні комплекси у відкладах (1 — зеленого та строка-того флішу палеогену (пісковики, аргіліти, алевроліти, вапняки мергелі, лінзи гравелітів та конгломератів), 2 — нижньої та верхньої крейди (аргіліти, мергелі, вапняки, пісковики), 3 — крейди-палеогену (пісковики, аргіліти, алевроліти, вапняки мергелі, лінзи гравелітів та конгломератів), 4 — тріщинуватих верхньопротеро-зойських, палеозойських та мезозойських відкладах Мармароського масиву (метаморфічні сланці, гнейси, карбонатні породи)); 5 — границі поширення водонесних комплексів, які залягають першими від поверхні; 6 — тектонічні порушення

Опробувано поверхневі води: річок Біла Тиса і Тиса, струмків, високогірного озера Бребенескул та двох свердловин (рис. 1). Поверхневі води є прісними та маломінералізованими (до 1,2 мг/дм³), гідрокарбонатно-кальцієвими.

Визначення сумарної концентрації флуориду і арсену у воді виконано у сертифікованій Центральній лабораторії Державного підприємства Українська геологічна компанія. Флуор визначено фотометричним методом із алізарінкомплексом на спектрофотометрі *Specol-11 Analytik Jena*, арсен — атомно-абсорбційним методом із електро-термічним атомізатором і Зеємановським коректором фону на атомно-абсорбційному спектрометрі *Solaar-6M Termo Scientific* (аналітик М.В. Приходько). Вміст V, Cr, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Li визначено методом маспектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою у хімічній лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України (аналітик І.А. Швайка). Статистичні показники розраховано за допомогою програми *Statistica 11*. Коефіцієнт концентрації (Кс) хімічних елементів у водах розраховано за формулою: $K_c = C_a / C_f$, де C_a — вміст фтору у воді, мг/дм³; C_f — фоновий (медіанний) вміст фтору, мг/дм³.

Характеристика території та об'єктів досліджень. Рахівський район розташований у найвисокогірнішій частині Українських Карпат. Рельєф високогір'я позначений слідами давнього зледеніння з характерними льодовиковими формами — карами та троговими долинами. Середньорічна сума опадів становить 1212 мм, з яких максимум припадає на червень-липень [7]. Тут переважають вітри західного і південно-західного напрямку. Зі збільшенням висоти над рівнем моря температура повітря знижується, а кількість опадів зростає. Це район з високою водозабезпеченістю, тут бере початок одна з найбільших приток Дунаю — річка Тиса, яка дає чисту питну воду населенню України, Румунії, Угорщини, Словаччини.

Переважаюча частина досліджених вод є водотоками рік Тиса та Біла Тиса. До них не належать тільки дві проби підземних вод зі свердловин санаторію «Гірська Тиса» та

лікувального комплексу «Дікон», а також проби з високогірного озера Бребенескул (1801 м над рівнем моря).

Опис ділянок відбору проб природних вод із зазначенням висоти над рівнем моря представлений в табл. 1.

Багато проб відібрано з р. Тиса, найбільшої лівої притоки Дунаю, що утворюється злиттям Чорної Тиси та її лівої притоки Білої Тиси за 4 км вище м. Рахова [8]. Живлення їх переважно снігове і дощове, ріки використовують для водопостачання, рибництва, рекреації. В табл. 2 представлені кількісні дані (медіана) щодо макрокомпонентного складу деяких водотоків Рахівського району (аналітик П.С. Папарига).

Вода водотоків прісна, переважно гідрокарбонатно-кальцієва, рН 6,1—7,9; загаль-

Таблиця 1. Опис точок пробовідбору природних вод Рахівського району

Номер проби	Висота над рівнем моря, м	Місце розташування відбору проб
1	715	струмок біля с. Ясіня
2	560	арсениста мінеральна вода санаторію «Гірська Тиса»
3	620	струмок (початок с. Кваши зі сторони м. Рахів)
4	470	правий берег струмка Вільшинський (м. Рахів)
5	560	свердловина (гл. 22 м) у центрі м. Рахів (лікувально-діагностичний комплекс «Дікон»)
6	425	правий берег струмка Буркут (м. Рахів)
7	410	струмок урочища Красне Плесо
8	780	струмок на Лисій горі
9	420	водоспад Здоров'я
10	415	тераса р. Тиса (м. Рахів)
11	425	тераса р. Тиса (урочище Бандурове)
12	530	с. Костилівка, правий берег струмка Лихий
13	530	тераса р. Біла Тиса
14	525	тераса р. Біла Тиса
15	560	струмок урочища Щауль (с. Богдан)
16	1801	озеро Бребенескул
17	1500	струмок (г. Говерла)
18	1501	струмок (г. Говерла)

Номери проб тут і в табл. 5 відповідають зазначеним на рис. 1.

на мінералізація 16—166 мг/дм³. Вміст елементів, мг/дм³: Ca²⁺ 4,5—31,9; Mg²⁺ 0,7—4,9; Na⁺ + K⁺ 2,2—7,1; HCO³⁻ 20,4—169,8; Cl⁻ 1,9—3,9; Mg²⁺ 0,7—4,9; SO₄²⁻ 3,2—14,2; Fe загальний — 0,01—0,08.

Результати й обговорення. Дослідження показали, що вміст флуору у природних водах значно нижчий від гранично допус-

тимого (ГДК 1,5 мг/дм³). У більшості проб концентрація флуору становить 0,014—0,44 мг/дм³. За вмістом флуору води водотоків не задовольняють нормативу фізіологічної повноцінності (0,7—1,2 мг/дм³) [9].

Для з'ясування кореляційних зв'язків флуору з іншими мікроелементами ми визначили мікроелементний склад вод (V, Cr,

Таблиця 2. Макрокомпонентний склад деяких водотоків Рахівського району

Компонент, параметр	Водоспад Здоров'я	р. Говерла	р. Богдан	Струмок Квасний	р. Біла Тиса	р. Чорна Тиса	р. Тиса
pH	6,17	6,9	6,58	6,93	6,76	6,82	7,91
Ca ²⁺ , мг/дм ³	4,5	16,8	23	25,4	20,7	31,8	28,2
Mg ²⁺ , мг/дм ³	0,73	4	3,7	2,8	3,6	5,2	4,9
Na ⁺ +K ⁺ , мг/дм ³	4,2	2,2	3,4	7,1	5,9	3,5	3,9
HCO ³⁻ , мг/дм ³	20,4	59,6	78,4	97,2	78	169,8	95,1
Cl ⁻ , мг/дм ³	1,9	2,3	2,4	2	4,2	3,3	3,9
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	3,2	10,4	10,9	6,5	9,5	12,4	14,2
Загальна мінералізація, мг/дм ³	36	95	122	141	122	166	150
Fe загальне, мг/дм ³	0,02	0,02	0,03	0,01	0,03	0,04	0,08

Таблиця 3. Статистичні характеристики розподілу хімічних елементів у природних водах, мг/дм³

Хімічний елемент	Сф	Мінімальний вміст	Максимальний вміст	ГДК [1]	ГДКрп [2]
V	0,000057	0,000008	0,000699	0,1	—
Cr	0,000079	0,000018	0,000297	0,05	0,02
Ni	0,000849	0,00003	0,00602	0,1	0,01
Cu	0,000467	0,00001	0,001000	1,0	0,001
Zn	0,001526	0,0001	0,01057	5,0	0,01
As	0,00009	0,00009	0,29500	0,05	0,05
Se	0,00001	0,00001	0,00172	0,01	0,08
Mo	0,000289	0,000006	0,006773	0,25	—
Ag	0,000004	0,000001	0,000101	0,05	—
Cd	0,00001	0,000001	0,000062	0,001	0,005
Sn	0,000113	0,000057	0,000955	2,0	—
Sb	0,00004	0,00001	0,00042	0,05	—
Hg	0,000003	0,000001	0,000038	0,005	—
Pb	0,00003	0,000001	0,00322	0,03	0,006
F	0,07650	0,014000	0,440000	1,5	—
Li	0,01500	0,01000	0,20000	0,03	—
pH	7,02	6,99	7,1	—	—

Примітка. «—» — не встановлено.

Таблиця 4. Кореляційні зв'язки (r) флуору з мікроелементами у природних водах

Компонент	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb	Li	pH
Ступінь кореляції	0,3	0,1	0	-0,3	-0,2	0,5	0,3	0,2	-0,2	-0,3	0,2	-0,2	-0,4	0,2	0,4	0,2

Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, F) і деякі статистичні характеристики (табл. 3). За фоновий (Сф) ми взяли медіанний вміст мікроелементів у водах. Сильного кореляційного зв'язку (0,70–0,99) між хімічними елементами та флуором не виявлено (табл. 4). Існує середній позитивний зв'язок (r 0,5) між флуором і арсеном. Саме тому подальші дослідження присвячено розподілу вмісту флуору і арсену (табл. 5).

Для виявлення можливих закономірностей у розташуванні водотоків із різним вмістом флуору ми згрупували отримані показники за рангами, мг/дм³: 0,014–0,046; 0,051–0,065; 0,073–0,09; 0,1–0,15. Лише у трьох пробах виявлено вміст арсену інший за фоновий (0,0009 мг/дм³), найбільший — у свердловині санаторію «Гірська Тиса», у зоні тектонічного порушення (рис. 2).

Залежності вмісту досліджуваних елементів від розташування ділянок опробування не виявлено.

Арсен потрапляє в природні джерела з ґрунту у процесі розкладання рослин і тварин, а також під час вивітрювання арсенопіриту, реальгару, аурипігменту та інших мінералів і розвантаження глибинних вод у зонах тектонічних порушень [10].

У роботі [3] досліджено вплив висотної поясності на вміст фтору у водах та зроблено висновок, що води низькогірних ландшафтів вміщують більшу кількість флуору, ніж високогірних. Але для таких висновків вивчено дуже мало проб, відібраних на всій території Закарпаття. Ми ж розглядаємо тільки Рахівський район.

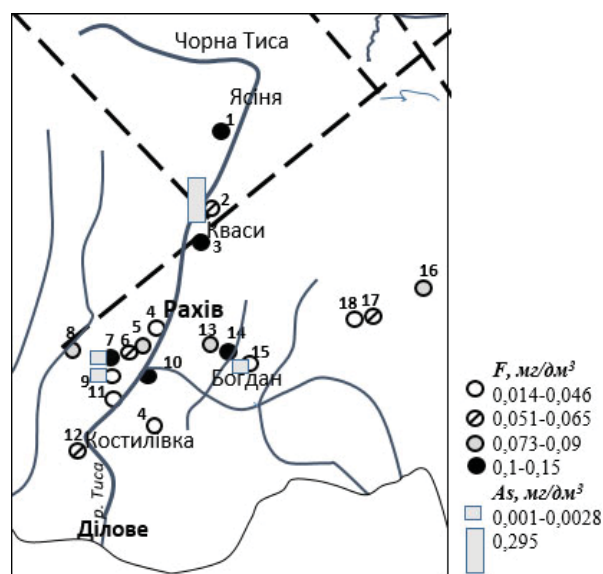


Рис. 2. Схема розподілу арсену і флуору у водах Рахівського району

Висотні пояси на території досліджень представлені низькогірним, середньогірним, субальпійським і альпійським поясом [7]. У межах висот 400–700 м розвинений передгірний пояс з дубово-грабовими і дубовими лісами; 700–1200 м — низькогірний пояс, представлений буковими, буково-ялицевими лісами; 1200–1500 м — гірський пояс, де переважають ялицеві ліси; 1500–1800 м — субальпійський пояс, де є гірська сосна, чорна вільха, ялівець, а схили закриті гірськими луками.

Більшість місць, де було відібрано проби (2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12–15) знаходяться у передгірному поясі, дві проби (потічки с. Ясіня, пр. 1 та Лисої гори, пр. 8) — у низь-

Таблиця 5. Вміст флуору і арсену у природних водах, мг/дм³

Номер проби	As	F	Номер проб	As	F
1	0,00009	0,1	10	0,00009	0,12
2	0,295	0,065	11	0,00009	0,044
3	0,00009	0,1	12	0,00009	0,051
4	0,00009	0,046	13	0,00009	0,073
5	0,00009	0,08	14	0,00009	0,14
6	0,00009	0,065	15	0,0016	0,44
7	0,001	0,15	16	0,00009	0,082
8	0,00009	0,09	17	0,00009	0,058
9	0,0028	0,035	18	0,00009	0,014

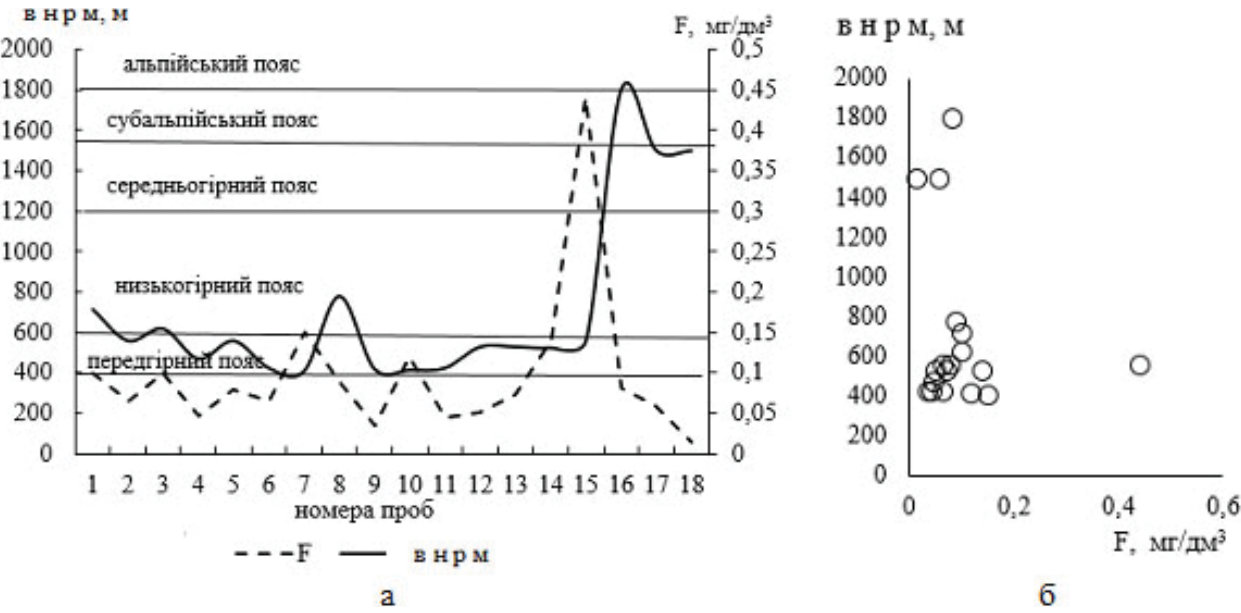


Рис. 3. Висотна поясність і вміст фтору у водах (а) та відповідний розподіл проб за співвідношенням цих характеристик (б)

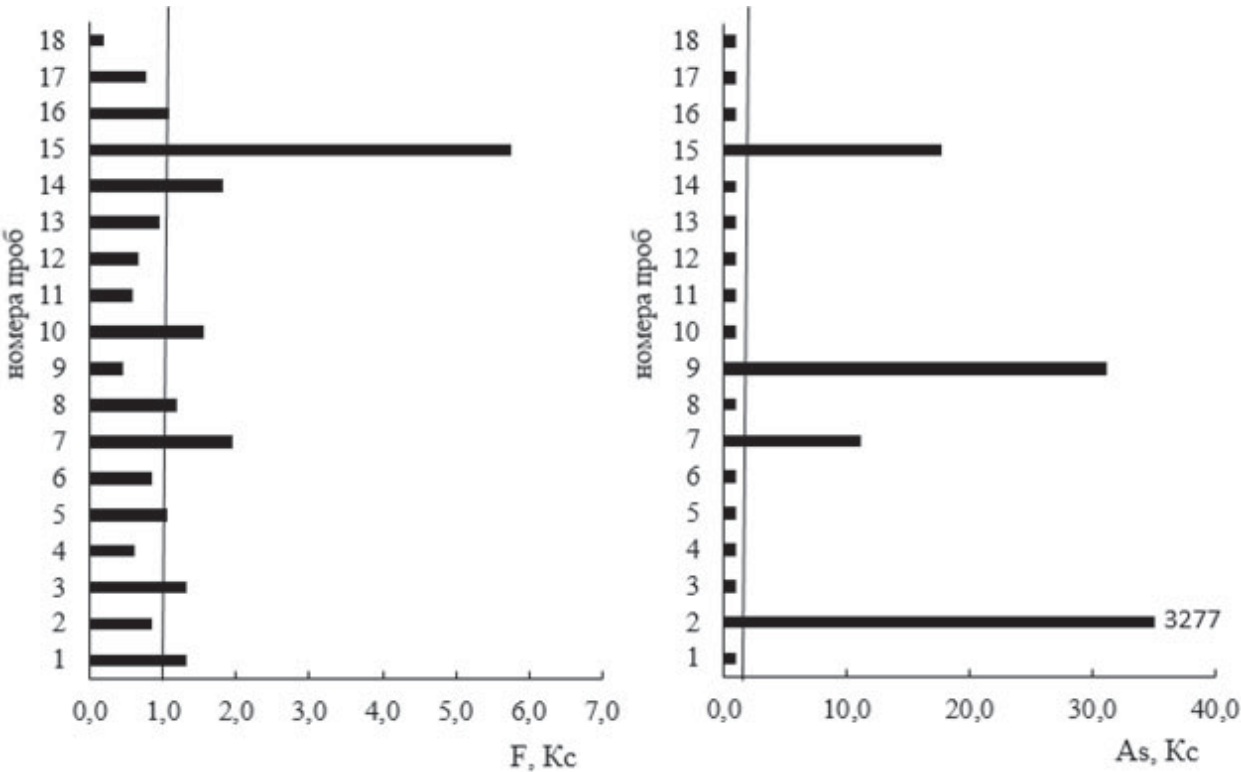


Рис. 4. Вміст флуору і арсену у воді, мг/дм³

когірному, дві проби з потічка гори Говерла (пр. 17, 18) — у середньогірному, проба з озера Бребенескул (пр. 16) — у альпійському (1801 м н. р. м., рис. 3, а).
Остання з цих проб вміщує 0,082 мг/дм³ флуору, пр. 7 — 0,15 мг/дм³ (струмок урочища Красне Плесо, 410 м н. р. м.). Найбільший

вміст фтору, 0,44 мг/дм³, виявлено у водах потічка урочища Щауль (пр. 15), що знаходиться на висоті 450 м. Однак, цю пробу відібрано зі струмка, що проходить поблизу присадибної ділянки, тож є вірогідність забруднення води фосфатними добривами $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$, через що тут фіксу-

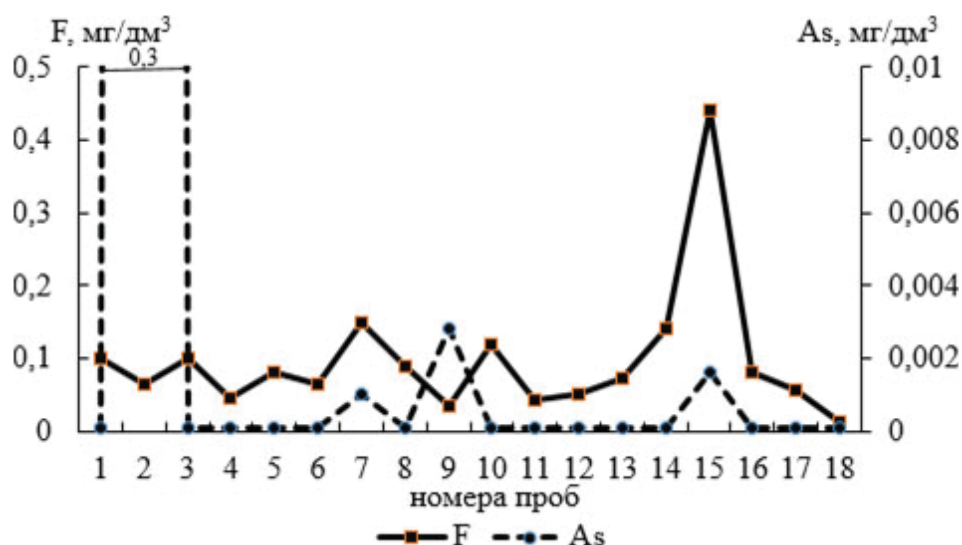


Рис. 5. Коефіцієнти концентрації (Кс) флуору (F) і арсену (As) у природних водах

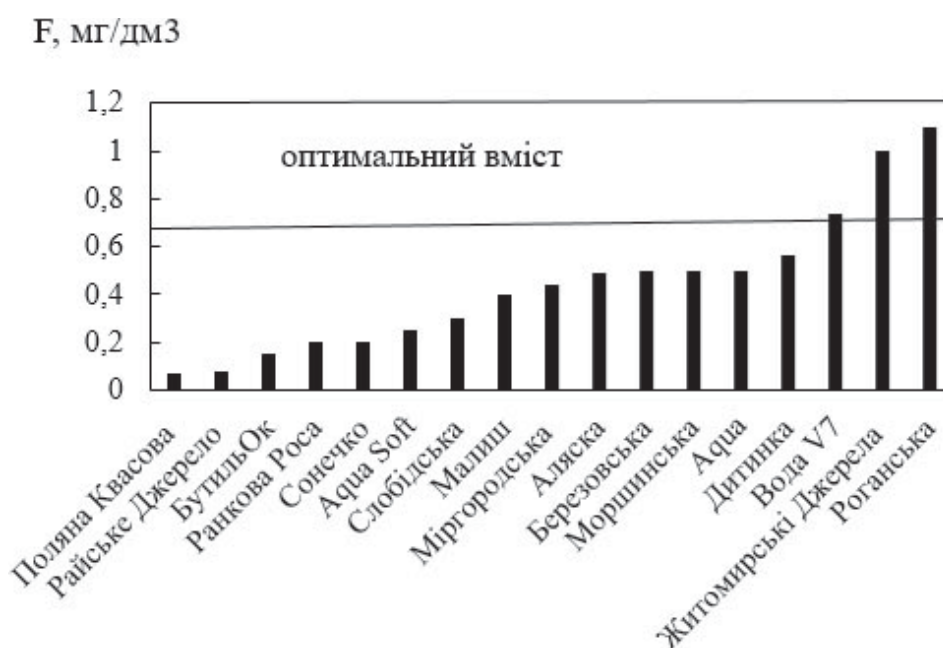


Рис. 6. Вмісту флуору у бутельованих водах України, мг/дм³

ється підвищений вміст флуору. Загалом у досліджуваній воді вміст флуору менший за оптимальний у 7—10 разів.

ГДК арсену становить 0,05 мг/дм³ [11], фоновий вміст у водах — 0,00009 мг/дм³ менший у 500 разів, тільки арсениста вода санаторію «Гірська Тиса» вміщує 0,3 мг/дм³, що у шість разів більше за ГДК. Але воду санаторію використовують лише у бальнеологічних цілях (ванни). Залежності між вмістом флуору і арсену у водах не виявлено (рис. 3, б).

Мінеральну слабо вуглекислу арсенисту воду добувають у санаторії «Гірська Тиса» з

власної артезіанської свердловини [5]. Ця вода малої мінералізації має хлоридно-гідрокарбонатно-кальцієво-натрієвий склад і високий вміст метаборної кислоти [12]. Це єдина арсениста мінеральна вода в Україні. Формування мінеральної води з підвищеним вмістом арсену, відбувається на тлі інфільтраційного етапу розвитку гірськоскладчастої системи за участю вод метеорного та давнього морського походження в результаті розвантаження глибинних водоносних горизонтів (зокрема вуглекислих солоних вод) у зонах тектонічних порушень.

У воді струмка Говерла (пр. 15, 16), яку використовують для пиття, вміст флуору менший за фоновий — 0,014—0,058 мг/дм³. У воді оз. Бребенескул вміст флуору такий, як у воді зі свердловини лікувально-діагностичного комплексу «Дікон» — 0,08 мг/дм³.

На графіку вмісту арсену та флуору у воді відповідну кореляцію видно лише у пр. 15 (струмок урочища Щауль), де вміст арсену становить 0,0016, а флуору, як зазначено вище, — 0,44 мг/дм³ (рис. 5). Аномально високим є вміст арсену у пр. 2 (вода санаторію «Гірська Тиса», 0,3 мг/дм³), проте вміст флуору тут не перевищує фонового.

Зважаючи на необхідність порівняння вмісту флуору та арсену у водах, ми визначили коефіцієнт концентрації (Кс), базовим для якого є фоновий вміст (Сф), мг/дм³: флуору — 0,076, арсену — 0,0009. Виявилось, що є проби води, в яких Кс As є максимальним, а Кс F — <1. Тобто під час накопичення у воді одного елемента інший розсіюється. Найбільший Кс As у пр. 2, він дорівнює 3277 (санаторій «Гірська Тиса») і у пр. 9 — 30 (водоспад «Здоров'я»), а Кс F у них 0,8 і 0,5 відповідно (рис. 4).

Є тільки дві проби, де зафіксовано накопичення флуору і арсену: пр. 7 (струмок урочища Красне Плесо), де Кс F становить 2, Кс As — 11, і пр. 15 (струмок урочища Щауль) з Кс F 6, Кс As 18. Флуорид має важливе значення для нормального перебігу фізіологічних процесів в організмі людини та тварин. Як брак, так і надлишок флуору у питній воді (флуор ми отримуємо переважно з води) може негативно впливати на здоров'я. Оптимальний вміст флуору у питній воді — 0,7—1,2 мг/дм³ [1]. Як ми вже написали, на території фіксується недостатній вміст флуору у водних джерелах. Тому для населення важливо отримати воду з оптимальним вмістом флуору для поповнення нестачі цього елемента. З метою надання з цього приводу об'єктивних обґрунтованих рекомендацій ми визначили вміст флуору у бутильованій воді, яка продається на території України, опрацювавши 17 проб (рис. 6).

Виявлено, що оптимальним вміст флуору є у таких торгових марках: «Роганська», «Житомирські джерела» (бювет № 1) та «V7» [13].

Наприклад, воду «Роганська» та «V7» (м. Харків, сеноманський водоносний горизонт) беруть із артезіанських свердловин глибиною 680—700 м. Саме їх можна рекомендувати населенню Рахівського району для використання як питних.

Висновки. Наведено результати аналізу вмісту F та інших мікроелементів (As, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Li) у природних водах 18 ділянок Рахівського району Закарпатської області: поверхневі води річок Біла Тиса і Тиса, струмків, джерел, озера Бребенескул та води свердловин. Усі досліджені води прісні, гідрокарбонатно-кальцієві.

Встановлено фоновий, максимальний і мінімальний вміст мікроелементів, виявлено середній позитивний кореляційний зв'язок (r 0,5) лише між флуором та арсеном.

Для порівняльного аналізу вмісту F і As у водах розраховано коефіцієнт концентрації (Кс, відношення вмісту елемента у воді (Са) до фонового (Сф)). Визначено, мг/дм³: Сф флуору — 0,076, арсену — 0,00009; ГДК F — 1,5, As — 0,05. Вода високогірного оз. Бребенескул має фоновий вміст флуору. Виявлено, що у водах свердловини санаторію «Гірська Тиса» (використовується для ванн) Кс As 3277, у воді «Водоспад Здоров'я» Кс As 30 за Кс F менше 1. Також виявлено проби води, де Кс F і As істотно вищі: потічок урочища Красне Плесо (Кс As 11, Кс F 2), потічок урочища Щауль (Кс As 22, Кс F 2).

Доведено, що вміст флуору у водах недостатній для задоволення фізіологічної потреби населення (0,7—1,2 мг/дм³), через що можуть формуватись певні порушення у функціонуванні організмів, виникати регіональні захворювання, пов'язані з браком надходження елементів у організм. З метою надання науково обґрунтованих рекомендацій щодо забезпечення потреби організму місцевого населення у флуорі, ми проаналізували бутильовану воду 17 торгових марок. Це дало підстави рекомендувати для вживання населенню Рахівського району Закарпатської області глибинних артезіанських вод марок «Роганська», «Житомирські джерела», «V7» як питної води з метою поповнення балансу фтору.

Література

1. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda (2022). Geneva: World Health Organization.
2. Sukharev S., Bugyna L., Pallah O., Sukhareva T., Drobnich V., Yerem K. Screening of the microelements composition of drinking well water of Transcarpathian region, Ukraine. *Heliyon*. 2020. V. 6(3), pp. e03535. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03535>.
3. Yogendra S., Madhu A., Sanjeev G., Pushkar S. (2022). Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review. *Science of The Total Environment*. 2020. V. 807, Part 1, pp. 15060. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150601>
4. Сухарева О.Ю., Куштан С.М., Сухарев С.М. Скринінг вмісту біодоступних форм флуоридів у поверхневих і підземних водах басейну річки Тиса. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2023. № 2 (50). сс. 33-39. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2023.2.33-39>
5. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника. Київ: Інтерсервіс, 2012. 100 с.
6. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Геохімічні аспекти моніторингових досліджень Карпатського біосферного заповідника. Київ: ФОП Кравченко, Я.О. 2021. 130 с.
7. Природа Закарпатської області / ред. К.І. Геренчука. Львів: Вища школа, 1981. 156 с.
8. Папарига П.С., Піпаш Л.І., Мальяр В.В. Гідрохімічний стан водотоків верхнього басейну Тиси у межах території Карпатського біосферного заповідника. *Природа Карпат: науковий щорічник Карпатського біосферного заповідника*. 2017. № 1 (2). сс. 77-84.
9. Ozsvath D.L. Fluoride and environmental health: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 2009. V. 8. pp. 59-79. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9136-9>.
10. Мицьків Б.В., Пукач Б.Д., Воробканич В.М. Державна геологічна карта України масштабу 1:200 000, аркуші М-34-XXXVI (Хуст), L-34-VI (Бая-Маре), М-35-XXXI (Надвірна), L-35-I (Вишеу-Де-Сус), Карпатська серія. Пояснювальна записка. Київ: УкрДГРІ, 2009. 188 с.
11. Ayoub S., Gupta, A. Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*. 2006. V. 36, pp. 433-448. <https://doi.org/10.1080/10643380600678112>
12. Гопченко Є.Д., Шакірманова Ж.Р. Гідрохімія України. Одеса: Екологія, 2005. 89 с.
13. Роганська. Офіц. сайт. URL: www.voda.kh.ua (дата звернення: 10.10.2024).

Надійшла 07.08.2024

References

1. Guidelines for drinking-water quality. 4th ed. (2011). Recommendations of the World Health Organization. World Health Organization: Geneva, 564 p.
2. Sukharev S., Bugyna L., Pallah O., Sukhareva T., Drobnich V., Yerem K. (2020). Screening of the microelements composition of drinking well water of Transcarpathian region, Ukraine. *Heliyon*. V. 6(3), P. e03535. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03535>.
3. Yogendra S., Madhu A., Sanjeev G., Pushkar S. (2022). Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review. *Science of The Total Environment*. V. 807, Part 1, P. 15060. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150601>
4. Sukhareva O.Yu., Kushtan S.M., Sukharev S.M. (2023) Screening of the content of bioavailable forms of fluorides in surface and underground waters of the Tisza River basin. *Scientific Bulletin of Uzhhorod University (Chemistry Series)*. No. 2 (50). P. 33-39. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2023.2.33-39> [in Ukrainian].
5. Zhovynsky E.Ya., Kryuchenko N.O., Paparyga P.S. (2012). Geochemistry of environmental objects of the Carpathian Biosphere Reserve. Kyiv: Interservice. 100 p. [in Ukrainian].
6. Zhovynsky E.Ya., Kryuchenko N.O., Paparyga P.S. (2021). Geochemical aspects of monitoring studies of the Carpathian Biosphere Reserve. Kyiv: FOP Kravchenko, Ya.O. 130 p. [in Ukrainian].
7. Nature of the Transcarpathian region. Ed. K.I. Gerenchuk (1981). Lviv: Higher School. 156 p. [in Ukrainian].
8. Paparyga P.S., Pipash L.I., Malyar V.V. (2017). Hydrochemical state of watercourses of the upper Tisza basin within the territory of the Carpathian Biosphere Reserve. *Nature of the Carpathians: scientific yearbook of the Carpathian Biosphere Reserve*. 2017. No. 1(2). P. 77-84 [in Ukrainian].
9. Ozsvath D.L. (2009). Fluoride and environmental health: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 8. P. 59-79. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9136-9>.
10. Mytskiv B.V., Pukach B.D., Vorobkanych V.M. (2009). State geological map of Ukraine on a scale of 1:200,000, sheets M-34-XXXVI (Hust), L-34-VI (Baya-Maré), M-35-XXXI (Nadvirna), L-35-I (Visheau-De-Sus), Carpathian series. Explanatory note. Kyiv: UkrDGRI. 188 p. [in Ukrainian].
11. Ayoub S., Gupta, A. (2006). Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*. 36, P. 433-448. <https://doi.org/10.1080/10643380600678112>
12. Hopchenko E.D., Shakirmanova Zh.R. (2005). Hydrochemistry of Ukraine. Odesa: Ekologiya, 89 p. [in Ukrainian].
13. Rohanska. Official Website. URL: www.voda.kh.ua [in Ukrainian].

Received 07.08.2024

N.O. Kryuchenko¹, <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

E.Ya. Zhovynskyi¹, <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>

P.S. Paparyga², <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

M.V. Kuhar¹, <https://orcid.org/0000-0003-3572-5194>

O.A. Zhuk¹, <https://orcid.org/0000-0002-5264-0750>

T.A. Popenko¹, <https://orcid.org/0009-0001-7524-8065>

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

² Carpathian Biosphere Reserve, Ministry of Ecology and Natural Resources in Ukraine,
77, Krasne Pleso str., Rakhiv, Ukraine, 90600

THE GEOCHEMISTRY OF FLUORINE AND ARSENIC IN THE NATURAL WATERS OF THE RAKHIV DISTRICT OF THE TRANSCARPATHIAN REGION AS A FACTOR OF POPULATION HEALTH

The results of the analysis of F and other trace elements (As, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Li) of natural waters (18 sites — surface waters of the White Tisza rivers, Yew, streams, springs, Lake Brebeneskul and well water) of the Rakhiv district of Transcarpathia region, statistical indicators were calculated (the median content was taken as background). In most samples, the concentration of fluorine ranges from 0.014 to 0.44 mg/dm³ (the background content is set at 0.076 mg/dm³, the maximum permissible concentration (MPC) is 1.5 mg/dm³). The content of fluorine in the waters of different altitude zones (low-mountain, mid-mountain, mountain, sub-alpine and alpine) was analyzed — no dependence was found.

Correlation analysis showed an average positive relationship between fluorine and arsenic (the background content of As was determined to be 0.00009 mg/dm³, the MPC was 0.05 mg/dm³). For a comparative analysis of the content of F and As in the waters, the concentration coefficient was calculated (Kc — the ratio of the element in the water to the background content). It was found that in the well waters of the sanatorium “Hirska Tysa” (used for baths) Kc As — 3277, Water “Health Falls” Ks As — 30, with Kc F less than 1. Water samples where Kc F and As are increased were also found: stream of the Krasne Pleso tract — Kc As — 11, Kc — F of the Shchaul stream — 2; Kc As — 22, Kc F — 2. Analysis of the fluorine content in bottled water (17 names) sold in Ukraine showed that the optimal content (0.7–1.2 mg/dm³) in deep artesian waters is Rohansk, Zhytomyr springs, Water V7, which can be recommended to the population to replenish the fluoride balance of the population of the region.

Key words. *Natural waters, fluorine, arsenic, background content, concentration coefficient, Rakhiv district.*