Ukrainian Journal of Natural Sciences
№3
Український журнал природничих наук
№3

ISSN: 2786-6335 print
ISSN: 2786-6343 online

ХІМІЯ

УДК 504.5(282):631.4](477.52):550.424]](045)
DOI 10.32782/naturaljournal.3.2023.144-154

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯВИЩА МІГРАЦІЇ РУХОМИХ СПОЛУК ФЛУОРУ В ҐРУНТАХ ПРИБЕРЕЖНОЇ ЗОНИ Р. ГУСКА

С. В. Мацак[1], Ю. С. Вакал[2], Г. Я. Касьяненко[3]

На сьогоднішній день спостерігається значне забруднення ґрунтів різними хімічними речовинами, внаслідок дії антропогенного фактору. Одними з небезпечних полютантів, що забруднюють ґрунти, є сполуки Флуору. Основним джерелом їх потрапляння до ґрунту є внесення фосфатних добрив, в яких містяться флуориди у вигляді домішок. В Україні проблема забруднення ґрунтів флуоридами є особливо актуальною через значні обсяги аграрно-промислового виробництва.

Сполуки Флуору становлять особливу небезпеку через спроможність їх рухомих (розчинних) форм поширюватись (мігрувати) на значні відстані в ґрунтовому розчині. Це обумовлює можливість забруднення територій, на які безпосередньо не здійснювалось внесення добрив.

У статті описується значення сполук Флуору для живих організмів, а також наслідки його нестачі та надлишку в організмах рослин та тварин.

Встановлено форми існування сполук Флуору в ґрунтах: рухома форма (розчинні флуориди: NaF, KF) та нерухома форма (нерозчинні флуориди: CaF_2, AlF_3, FeF_3), які знаходяться в постійній динамічній рівновазі. Описано основні чинники, що впливають на співвідношення між зазначеними формами в ґрунті.

У процесі дослідження здійснено вимірювання вмісту рухомих сполук Флуору в ґрунтах прибережної зони р. Гуска. У ході аналізу проб ґрунту у 2021 р. було виявлено значний рівень забруднення. Встановлено перевищення ГДК в 9 пробах з 18 (ГДК рухомих флуоридів у ґрунтах – 2,8 мг/кг). В середньому проби з перевищенням ГДК мали вміст флуоридів 4,95 мг/кг. В 2022 р. перевищень ГДК рухомих флуоридів в жодній з 20 проб не було виявлено.

[1] здобувач вищої освіти спеціальності 014
Середня освіта (Хімія)
(Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка)
e-mail: stas00028@gmail.com
ORCID: 0000-0002-5658-0433
[2] доктор філософії за спеціальністю 015 Професійна освіта
(Комп'ютерні технології),
старший викладач кафедри біології людини, хімії та методики навчання хімії
(Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка)
e-mail: julia.vakal22@gmail.com
ORCID: 0000-0002-8722-7683
[3] кандидат хімічних наук,
провідний хімік Центру сучасних досліджень ґрунту ТОВ «SAT»
e-mail: gennkas@ukr.net
ORCID: 0000-0002-7531-5192

У ході аналізу отриманих результатів досліджено явище міграції рухомих сполук Флуору. Для виявлення явища міграції рухомих сполук Флуору в ґрунтах прибережної зони р. Гуска було складено схему відбору проб так, щоб прослідкувати вміст флуоридів на потенційному напрямку їх міграції. Саме тому, проби ґрунту відбирались парами: «поле» – «берег», де «поле» – територія, на якому здійснювалось внесення фосфатних добрив, а «берег» – берегова ділянка, що є наближеною до точки відбору зразка з поля. Отже, за результатами досліджень у 2021 р. виявлено значний рівень міграції рухомих сполук Флуору. Зокрема в 3 з 9 пар проб спостерігається перевищення ГДК як на території ділянки «поле», так і на ділянці «берег». Це свідчить про певний вклад явища міграції в забруднення довкілля рухомими сполуками Флуору. Таким чином, за результатами дослідження виявлено наявність явища міграції рухомих флуоридів на цих територіях. Про це свідчить перевищення ГДК флуоридів на ділянках, на які добрива не вносились. Вірогідним фактором, що сприяє міграції, є рельєф досліджуваної місцевості.

Ключові слова: *флуориди, флуориди в ґрунтах, потенціометричний аналіз, міграція флуоридів.*

INVESTIGATION OF THE PHENOMENON OF MIGRATION OF MOBILE FLUORINE COMPOUNDS IN THE SOILS OF THE COASTAL ZONE IN THE GUSKA RIVER

S. V. Matsak, Yu. S. Vakal, G. Ya. Kasyanenko

Today, there is significant contamination of soils with various chemical substances due to the action of the anthropogenic factor. Fluorine compounds are one of the dangerous pollutants contaminating the soil. The main source of their entry into the soil is the application of phosphate fertilizers, which contain fluorides in the form of impurities. In Ukraine, the problem of soil contamination with fluorides is particularly relevant due to the significant volumes of agro-industrial production.

Fluorine compounds pose a particular danger due to the ability of their mobile (soluble) forms to spread (migrate) over considerable distances in the soil solution. This leads to the possibility of contamination of territories that were not directly fertilized.

The article describes the importance of fluorine compounds for living organisms, as well as the consequences of their lack and excess in plant and animal organisms.

Forms of the existence of Fluorine compounds in soils have been established: mobile form (soluble fluorides: NaF, KF) and immobile form (insoluble fluorides: CaF_2, AlF_3, FeF_3), which are in constant dynamic equilibrium. The main factors affecting the relationship between the specified forms in the soil are described.

In the course of the research, the content of mobile compounds of Fluorine in the soils of the coastal zone of the Huska River was measured. During the analysis of soil samples in 2021, a significant level of contamination was revealed. Exceeding the MPC was found in 9 samples out of 18 (MPC of mobile fluorides in soils – 2.8 mg/kg). On average, the samples exceeding the MPC had a fluoride content of 4.95 mg/kg. In 2022, none of the 20 samples exceeded the MPC of mobile fluorides.

During the analysis of the obtained results, the phenomenon of migration of mobile compounds of Fluorine was investigated. To detect the phenomenon of migration of mobile compounds of Fluoride in the soils of the coastal zone of the Huska River, a sampling scheme was drawn up in order to monitor the content of fluorides along the potential direction of their migration. That is why the soil samples were taken in pairs: "field" - "shore", where "field" is the territory where phosphate fertilizers were applied, and "shore" is the coastal area that is close to the point of sampling from the field. Therefore, according to the results of research in 2021, a significant level of migration of mobile compounds of Fluorine was revealed. In particular, in 3 out of 9 pairs of samples, the MPC was exceeded both on the territory of the "field" and on the "shore" site. This indicates a certain contribution of the phenomenon of migration to the pollution of the environment by mobile compounds of Fluorine. Thus, according to the results of the study, the presence of the phenomenon of migration of mobile fluorides in these territories was revealed. This is evidenced by the exceedance of the MPC of fluorides in areas where fertilizers were not applied. A likely factor contributing to migration is the topography of the studied area.

Keywords: *fluorides, fluorides in soils, potentiometric analysis, fluoride migration.*

Вступ.

Погіршення стану довкілля є однією з важливих проблем сьогодення. Воно спричинене низкою різних причин, одна з основних – активна промислова та господарська діяльність людини. Вона призводить до потрапляння в навколишнє середовище багатьох небезпечних хімічних речовин, у тому числі й тих, що є нехарактерними для певних територій. Одними з таких речовин є сполуки Флуору. Через високу реакційну здатність Флуору його сполуки присутні в усіх середовищах: ґрунтах, водоймах та атмосфері. Певний вміст сполук Флуору в довкіллі обумовлений природними чинниками, основними з яких є вулканічна активність, а також наявність мінералів Флуору в ґрунтах та гірських породах, які до того ж здатні вивітрюватись. Проте потрапляння значної кількості сполук Флуору в довкілля спричинено антропогенним фактором, що дуже часто призводить до флуоридного забруднення. Основними джерелами викидів є спалювання кам'яного вугілля, виробництво фосфатних добрив (з їх подальшим внесенням), алюмінію, сталі, цегли та іншої продукції, що містить сполуки Флуору в своєму складі. Викиди флуоридів із зазначених підприємств переважно здійснюються в атмосферу. Поглинаючись водяною парою, ці викиди здатні переноситись на значні відстані та забруднювати прилеглі до виробництва ґрунти ти водойми, випадаючи з опадами. При цьому забруднення може відбуватись і в ході використання продукції, в якій залишилась певна кількість сполук Флуору, наприклад: в ході виробництва фосфатних добрив в них залишаються домішки флуоридів, які потім потрапляють до ґрунту при внесенні добрив (Fuge, 2019; Schlesinger et al., 2020; Prabhu et.al., 2023).

Питанням дослідження флуоридного забруднення ґрунтів займається низка вчених по всьому світу, зокрема Логанатан П., Хедлі М., Уоллес Г., Робертс А., Хуан Б., Гао З., Сюй П. та інші. Серед українських науковців даним питання займались Касьяненко Г., Роєнко Д., Рогач І., Єрем Т., Єрем Х., Крюченко Н.О. та ін., (Loganathan et al., 2001; Касьяненко і Роєнко, 2019; Gao et al., 2020; Xu et al. 2022; Huang et al., 2023).

Безпосередньо вивченням можливостей міграції сполук Флуору займались такі вчені як Фуге Р., Пікерінг В.Ф. (Pickering, 1985; Fuge, 2019).

В Україні найбільш забрудненим флуоридами середовищем є ґрунти. Це обумовлено величезними обсягами аграрно-промислового виробництва в Україні, в ході обробки землі в ґрунт вноситься велика кількість різних добрив, в тому числі й фосфатних. Вони зазвичай містять у своєму складі певну кількість сполук Флуору у вигляді домішок. Внесення цих добрив у ґрунт є основним джерелом його забруднення флуоридами. Окрім цього, незначні кількості сполук Флуору можуть потрапляти до ґрунту разом із пестицидами. (Loganathan et al., 2001; Schlesinger et al., 2020; Cui et al., 2021).

Флуор є елементом, що у невеликих кількостях потрібен тваринам та людині для нормального формування зубів та кісток. Проте потрапляння надмірних кількостей Флуору до організму може спричинити ряд порушень в його роботі. Одними з основних негативних наслідків для організму є ушкодження зубів та кісток, а саме ламкість, зміна кольору та структури, деформація, ушкодження та руйнування зубної емалі (Fordyce, 2011).

Для рослин Флуор не є потрібним елементом, оскільки не використовується в їх організмі. При потраплянні незначних кількостей флуоридів до організму рослини, більшість видів рослин здатні певною мірою опиратись токсичному впливу флуоридів, проте їх подальше накопичення в рослині чинить серйозний токсичний вплив на неї. Основними порушеннями, що поступово виникають внаслідок накопичення флуоридів у рослин, є пригнічення їх росту, пошкодження хлорофілу, що в свою чергу призводить до пригнічення процесу фотосинтезу, ушкодження клітин рослин та некроз тканин, що в сукупності може призвести до загибелі рослин. Ступінь ушкоджень рослини напряму залежить від кількості пригнічення накопичених в ній флуоридів (Hong et al., 2016; Banerjee & Roychoudhury, 2019).

У ґрунтах сполуки Флуору існують в двох основних формах: розчинна (рухома) форма (NaF, KF) та нерозчинна (AlF_3, FeF_3, CaF_2). Вказані форми знаходяться в постійній динамічній рівновазі. Співвідношення між цими формами залежить від низки факторів, зокрема типу ґрунту, кислотності (показника pH), сольового складу ґрунту, наявності оксидів та гідроксидів заліза та алюмінію (Pickering, 1985; Cui et al., 2021; Wehr et.al., 2023).

Більш небезпечною є рухома форма сполук Флуору, оскільки вона здатна легко переміщуватись (мігрувати) разом з ґрунтовим розчином, що призводить до забруднення ґрунтів, на які безпосередньо не здійснювалось внесення добрив. Крім цього, міграція рухомих флуоридів може призвести до забруднення прилеглих водойм цими сполуками. При цьому вона легко всмоктується рослинами та потрапляє до ланцюгів живлення. Відповідно рослини вирощені на забруднених флуоридами територіях можуть бути шкідливими для вживання в їжу.

Мета та завдання дослідження. Метою дослідження є визначення наявності явища міграції рухомих сполук Флуору, а також ступеня його вираженості в ґрунтах прибережної зони р. Гуска. Відповідно до зазначеної мети, поставлено наступні завдання дослідження:

- Визначити вміст рухомих сполук Флуору в зразках ґрунту, що відібрані з прибережної зони р. Гуска.
- На основі аналізу отриманих даних, встановити ступінь міграції рухомих сполук Флуору та фактори, які на це впливають.
- Дати оцінку рівню флуоридного забруднення досліджуваних територій, а також ступеню впливу явища міграції рухомих флуоридів на забруднення.

Матеріал і методи.

Матеріалом для дослідження стали проби ґрунту відібрані з територій довкола р. Гуска. Відбір здійснено з ділянок полів сільськогосподарського використання та прилеглої до них берегової зони річки. В ході дослідження було відібрано дві серії проб у 2021 р. та 2022 р. Протягом 2021 р. відібрано загалом 18 проб (9 з території поля та 9 з берегової зони). У 2022 р. відібрано загалом 20 проб ґрунту (по 10 проб з території поля та берега річки).

Відбір проб ґрунту здійснювався за стандартними методиками. Згідно з ними відбір проводять методом конверта. Для цього знімається верхній шар ґрунту, після чого здійснюється відбір 5 точкових проб у межах уявного квадрата, що має розмір приблизно 2х2 м, 4 проби відбираються з кутів цього квадрату, а 1 в його центрі. Після цього 5 точкових проб змішуються і з них формується загальна проба методом квартування. Сформована проба поміщається в герметичну пластикову тару, на якій розміщують наліпку з вказанням дати, місця, глибини відбору, а також шифру (порядкового номеру) проби (Якість …, 2006; Відомчі …, 2001).

Чітко визначеної максимальної та мінімальної глибини відбору проб не встановлено. Відповідно основним критерієм, яким слід керуватись при визначенні діапазону глибин відбору проб, є мета конкретного дослідження та показники ґрунту, які аналізуються. Для дослідження явища міграції рухомих сполук Флуору, нами було обрано глибину 5-20 см. Це обумовлено тим, що основна кількість рухомих флуоридів зосереджена саме в цьому діапазоні (Якість…, 2006).

Після відбору проби ґрунту просушують до повітряно-сухого стану, уникаючи потрапляння на них сонячного світла та без використання нагрівальних приладів. З сухого ґрунту видаляються всі механічні домішки, після чого його подрібнюють та просіюють на ситі, залишаючи фракцію частинок менше 1 мм. Одержаний ґрунт використовується у приготуванні витяжки для потенціометричного аналізу (Відомчі …, 2001).

Для екстракції рухомих сполук Флуору, з підготовленого ґрунту відбирається наважка масою 10 г. Вона вноситься в колбу об'ємом 100 мл, до якої потім додається екстрагент, яким виступає ацетатно-цитратний буферний розчин зі значенням pH 4,5-5. Для вилучення флуоридів із ґрунту було обрано екстрагент із таким значенням pH, оскільки воно є найоптимальнішим для потенціометричого визначення флуоридів. При нижчих значення pH спостерігається утворення асоційованих сполук Флуору, що призводить до зменшення активності флуорид-йонів у розчині. Вилучення флуоридів із ґрунту відбувається протягом 2 діб, без потрапляння сонячного випромінювання. По завершенню екстракції проводиться фільтрування витяжок, після чого вони можуть бути використані для потенціометричного визначення вмісту рухомих флуоридів у ґрунті (Касьяненко і Мацак, 2021).

Вимірювання вмісту флуоридів у ґрунтах було здійснено за стандартною методикою прямої потенціометрії. Для цього використано флуорид-селективний електрод, що має кристалічну мембрану із LaF_3. Для забезпечення точності вимірювань здійснено попереднє калібрування електроду. Калібрувальні розчини приготовлено з кристалічного NaF. Концентрації флуорид-йонів в калібрувальних розчинах становили: 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5} моль/л. Відповідні калібрувальні графіки за 2021 р. та 2022 р. наведено на рис. 1.

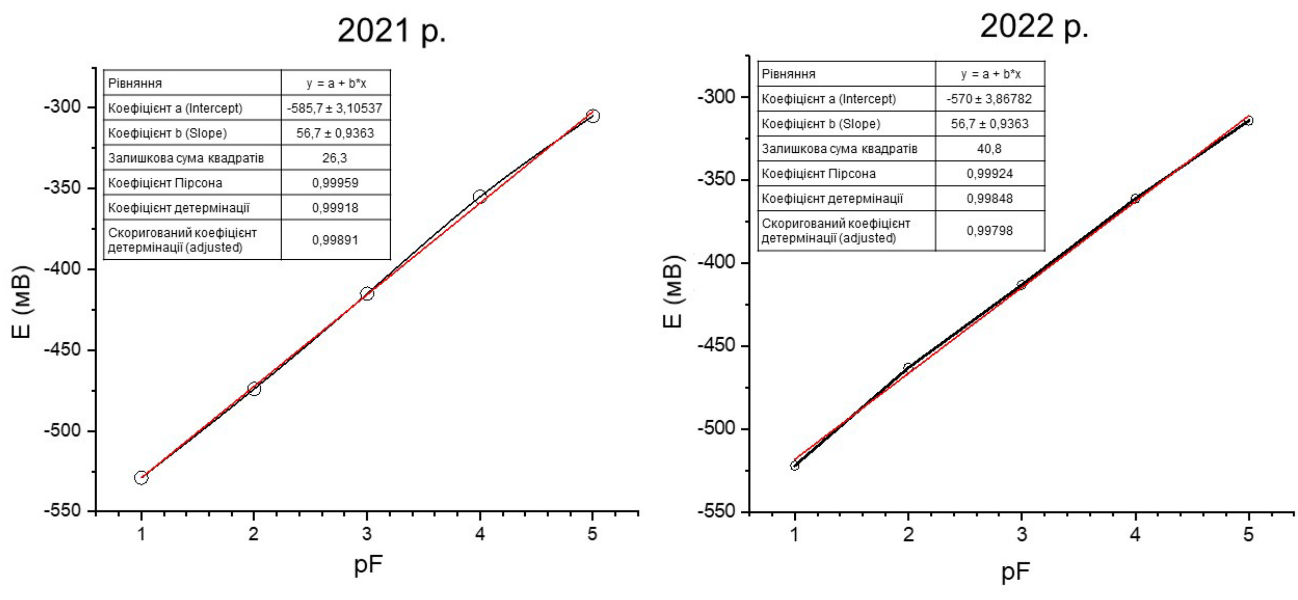

Рис. 1. Калібрувальні графіки для вимірювання вмісту флуоридів (2021р./2022 р.).

Із рисунку 1 видно, що потенціал флуорид-селективного електроду знаходиться в прямій залежності від концентрації флуорид-йонів у калібрувальних розчинах. Відповідно цей електрод може використовуватися для точного визначення вмісту флуоридів у ґрунтових витяжках у діапазоні концентрацій 10^{-5} –10^{-1} моль/л.

Результати та обговорення.

Для дослідження явища міграції рухомих сполук Флуору були обрані сільськогосподарські поля вздовж р. Гуска, оскільки на їх територію регулярно вносяться фосфатні добрива. Поля розміщені на підвищенні довкола берегової зони річки, відповідно внесені на полі флуориди можуть потенційно забруднювати берег річки, мігруючи схилами разом із ґрунтовим розчином.

Перед дослідженням явища міграції, було необхідно визначити безпосередньо рівень забруднення території флуоридами. Дослідження вмісту флуоридів у ґрунтах цієї території проводилось у період із листопада 2021 року до січня 2023 року. Протягом цього періоду виміряно вміст флуоридів у 18 пробах відібраних у 2021 р. та 20 пробах – в 2022 р. Результати вимірювань наведено на рис. 2.

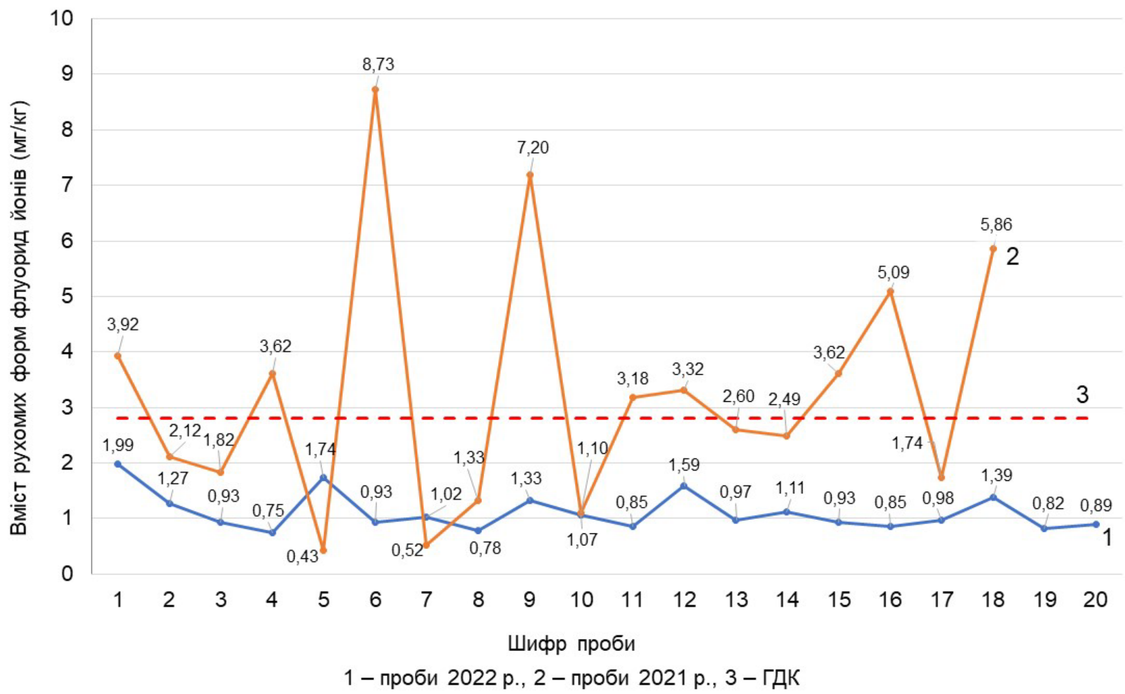

Рис. 2. Вміст рухомих флуоридів у зразках ґрунту з сільськогосподарських територій у басейні р. Гуска (2021-2022 р.).

Вимірювання вмісту флуоридів у ґрунтах досліджуваної території в 2021 р. показало значний рівень її забруднення. ГДК рухомих флуоридів у ґрунтах складає 2,8 мг/кг ґрунту (Гігієнічні…, 2020). Це значення було перевищено в 9 пробах з 18. У середньому проби з перевищенням ГДК мали вміст флуоридів 4,95 мг/кг. Вірогідними причинами таких перевищень є надмірне внесення фосфатних добрив.

У результаті дослідження забрудненості флуоридами цієї території в 2022 р. отримано позитивніші результати. Перевищень ГДК рухомих флуоридів у жодній із 20 проб не було виявлено. Найімовірнішими причинами такого зниження є зменшення кількості внесених фосфатних добрив, поглинання певної частини рухомих сполук Флуору рослинами, а також зв'язування рухомих флуоридів у їх нерухомі форми.

Для виявлення явища міграції рухомих сполук Флуору, схему відбору проб було складено таким чином, щоб прослідкувати вміст флуоридів на потенційному напрямку їх міграції. Відповідно до цього, проби ґрунту відбирались парами: «поле» – «берег», де «поле» – територія поля, на якому здійснювалось внесення фосфатних добрив, а «берег» – берегова ділянка, що є наближеною до точки відбору зразка з поля. При цьому ділянки «берег» знаходяться нижче ділянок «поле», що власне обумовлює можливість міграції рухомих флуоридів. Загалом у 2021 р. було відібрано 9 пар проб.

Інформацію про вміст флуоридів у пробах у 2021 р., відібраних та згрупованих парами («поле» – «берег»), наведено на рис. 3.

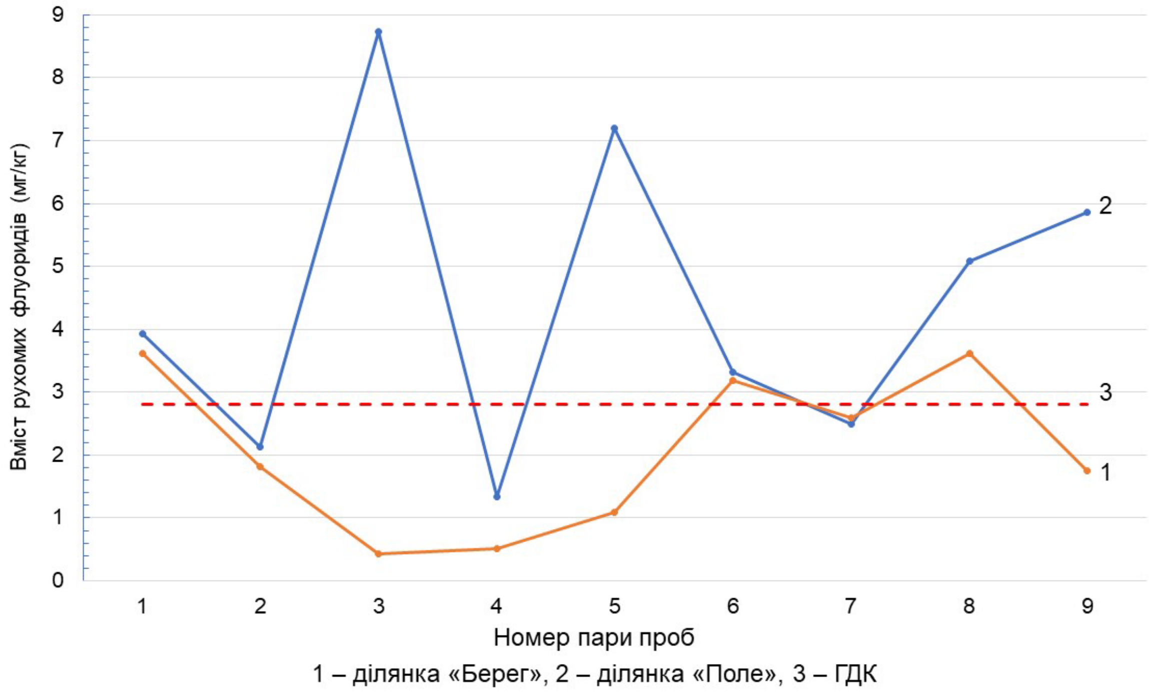

Рис. 3. Порівняння вмісту флуоридів на ділянках «Поле»/«Берег» у 2021 р.

У ході аналізу вмісту рухомих сполук Флуору в ґрунті з урахуванням особливостей їх відбору парами, встановлено, що у 8 із 9 пар зразків концентрація флуоридів на ділянці «поле» вище, ніж на ділянці «берег» (в парі 14-13 значення є дуже близькими), при цьому в 3-х парах проб значення ГДК є перевищеним на обох складових ділянках пари. Ці дані свідчать про можливість забруднення рухомими сполуками Флуору тих територій, на які безпосередньо добрива не вносились, що ймовірно спричинено явищем міграції цих сполук. Найбільшою мірою явище міграції прослідковується в парах проб № 1, 2, 4, 6, 7, 8. При цьому в парах проб № 3, 5, 9 помітна значна розбіжність у значеннях вмісту флуоридів на ділянці «поле» та «берег». Це свідчить про меншу інтенсивність процесу міграції на цих ділянках, а подекуди майже повну відсутність цього явища (пара проб № 3). Ймовірними причинами цього може бути менша швидкість міграції на зазначених ділянках, через особливості рельєфу, або неспівпадіння напрямів міграції рухомих флуоридів з поля на конкретних ділянках з точкою відбору на березі.

Відбір проб для дослідження явища міграції рухомих сполук Флуору в 2022 р. було здійснено за схемою подібною до минулого року. Відповідно проби ґрунту відбирались парами «поле» – «берег». Загалом у 2022 р. було відібрано 10 пар проб. У відібраних пробах було визначено вміст рухомих флуоридів і, спираючись на ці дані, досліджено присутність явища міграції цих сполук.

Інформацію з порівнянням вмісту рухомих флуоридів у пробах в 2022 р., згрупованих парами («поле» – «берег»), наведено на рис. 4.

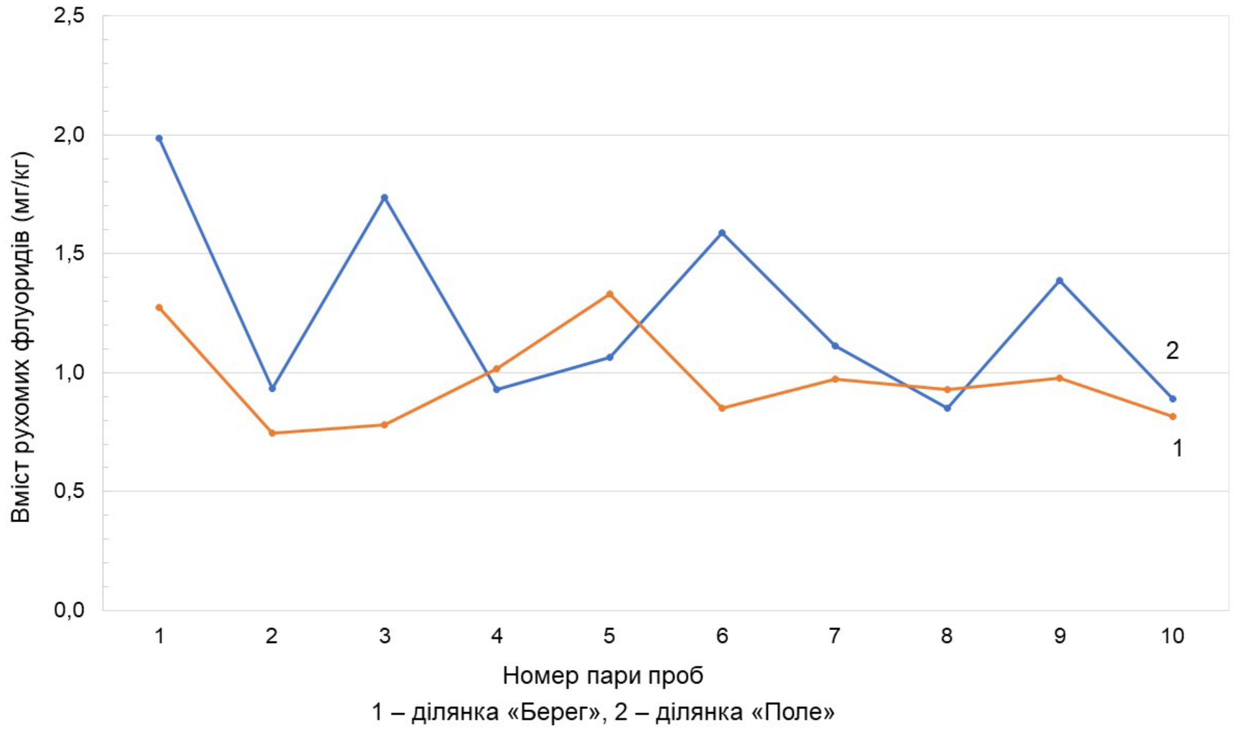

Рис. 4. Порівняння вмісту флуоридів на ділянках "Поле"/"Берег" у 2022 р.

У 2022 р. було відібрано 10 пар проб ґрунту («поле» – «берег»). Порівняння вмісту флуоридів у цих пробах показало, що у 7 із 10 пар проб вміст флуоридів на ділянках «поле» перевищує вміст на ділянках «берег», при цьому інші 3 пари мають наближені значення, з переважанням вмісту флуоридів на ділянці «берег». У цілому значення вмісту флуоридів на ділянках «поле» та «берег» є близькими в усіх парах проб, що свідчить про наявність міграції цих сполук. Проте варто зазначити, що в 2022 р. в жодній з проб ґрунту не було перевищено значення ГДК для флуоридів (Гігієнічні ..., 2020). Відповідно до цього, хоч явище міграції флуоридів із території поля в 2022 р. прослідковується значною мірою, воно не призводить до забруднення прилеглих територій, а відповідно не чинить суттєвого впливу на стан довкілля досліджуваної місцевості.

Висновки.

Отже, на основі одержаних даних можна зробити висновок про наявність явища міграції рухомих сполук Флуору в ґрунтах на досліджуваних територіях. Одним із факторів, що сприяє цьому є рельєф досліджуваної зони, річка та її берегові, цілинні території знаходиться в заглибленні, через це рухомий Флуор, що потрапив у ґрунт на полі, внаслідок внесення фосфатних добрив, разом із ґрунтовими водами може легко переміщуватись схилами до прибережної території та забруднювати її. Особливу небезпеку явище міграції становить на ділянках із перевищенням ГДК флуоридів, оскільки в таких випадках існує ризик значного забруднення прилеглих територій.

У 2021 р. виявлено значний рівень міграції рухомих сполук Флуору. Зокрема у 3 із 9 пар проб спостерігається перевищення ГДК як на території ділянки «поле», так і на ділянці «берег». Це свідчить про певний вклад явища міграції в забруднення довкілля рухомими сполуками Флуору. При цьому слід зазначити, що в деяких парах проб явище міграції майже не прослідковується, попри високий вміст флуоридів на ділянці «поле». Вірогідно, це обумовлено відмінністю напряму міграції від точки відбору на ділянці «берег» у цій парі, або ж перепонами міграції, що обумовлені рельєфом території відбору цієї пари проб.

У 2022 р. також прослідковується явище міграції рухомих флуоридів. При цьому перевищення ГДК у пробах ґрунту відсутні. Відповідно міграція, в цьому випадку, не призводить до забруднення територій прилеглих до точки внесення фосфатних добрив.

Список використаних джерел

Відомчі нормативні документи. Інструкція з відбору проб води та ґрунту для проведення вимірювань в лабораторіях Держводгоспу України: ВНД 33-1.1-17-2001. Київ: Державний комітет України по водному господарству, 2001. 22 с.

Гігієнічні регламенти допустимого вмісту хімічних речовин у ґрунті. Офіційний вісник України від 18.08.2020 р., №64, С.107.

Касьяненко Г. Я., Мацак С. В. Проблеми потенціометричного визначення рухливих форм флуору в ґрунті. *Природничі науки.* 2021. Вип. 18. С.74-78. doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.5736349

Касьяненко Г. Я., Роєнко Д. В. Вміст флуорид-йонів у довкіллі м. Суми. Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми дослідження довкілля». 2019. С. 260.

Якість ґрунту. Відбір проб частина 1: ДСТУ ISO 10381-1:2004. Київ: Держспоживстандарт України, 2006. 68 с.

Banerjee A., Roychoudhury A. Fluorine: a biohazardous agent for plants and phytoremediation strategies for its removal from the environment. *Biol Plant.* 2019. 63(1). P. 104-112.doi: https://doi.org/10.32615/bp.2019.013

Cui S. F., Fu Y. Z., Zhou B. Q., Li J. X., He W. Y., Yu Y. Q., Yang J. Y. Transfer characteristic of fluorine from atmospheric dry deposition, fertilizers, pesticides, and phosphogypsum into the soil. *Chemosphere.* 2021. 278. 130432. doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130432

Fordyce F. M. Fluorine: human health risks. Encyclopedia of environmental health. 2011. Vol. 2. P. 776-785.

Fuge R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry. *Applied Geochemistry.* 2019. 100. P. 393-406. doi:https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.016

Gao Z., Shi M., Zhang H., Feng J., Fang Sh., Cui Y. Formation and In Situ Treatment of High Fluoride Concentrations in Shallow Groundwater of a Semi-Arid Region: Jiaolai Basin, China. *International Journal of environmental research and public health.* 2020. 17(21). 8075. https://doi.org/10.3390/ijerph17218075

Hong B. D., Joo R. N., Lee K. S., Lee D. S., Rhie J. H., Min S. W., Chung D. Y. Fluoride in soil and plant. Korean *Journal of Agricultural Science*, 43(4). 2016. P. 522-536. doi: https://doi.org/10.7744/kjoas.20160054

Huang B., Li J., Wu Z., Xiong R., Wang B., Xie Y. Migration and Transformation of Phosphorus from Phosphogypsum Leachate with High Fluorine Concentration in Soils with Different pH Values. *Journal of environmental engineering.* 2023. Vol. 149(5). 4023013. https://doi.org/10.1061/JOEEDU.EEENG-7108

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 fertilisers. *Environmental pollution*. 2001. 115(2). P. 275-282. doi: https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00102-6

Pickering W. F. The mobility of soluble fluoride in soils. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*. 1985. 9(4). P. 281-308. doi: https://doi.org/10.1016/0143-148X(85)90004-7

Prabhu S. M., Yusuf M., Ahn Y., Park H. B., Choi J., Amin M. A., Jeon B. H. Fluoride occurrence in environment, regulations, and remediation methods for soil: A comprehensive review. *Chemosphere*. 2023. 324. 138334.doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138334

Schlesinger W. H., Klein E. M., Vengosh A. Global biogeochemical cycle of fluorine. *Global Biogeochemical Cycles*. 2020. 34(12). e2020GB006722. doi: https://doi.org/10.1029/2020GB006722

Wehr J. B., Dalzell S. A., Menzies N. W. (2023). Predicting and modelling the availability of fluoride in soil from sorption properties. *Soil Use and Management*. 2023. 39(1). P. 521-534. doi: https://doi.org/10.1111/sum.12854

Xu P., Bian J., Li Y., Wu J., Sun X., Wang Yu. Characteristics of fluoride migration and enrichment in groundwater under the influence of natural background and anthropogenic activities. *Environmental pollution*. 2022. Vol. 314. 120208. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120208

References (translated & transliterated)

Vidomchi normatyvni dokumenty. Instrukcija z vidboru prob vody ta gruntu dlja provedennja vymirjuvanj v laboratorijakh Derzhvodghospu Ukrajiny: VND 33-1.1-17-2001. [Official regulatory documents. Instructions for taking water and soil samples for measurements in the laboratories of the State Water and Agricultural Service of Ukraine: VND 33-1.1-17-2001.] (2001). Kyiv: Derzhavnyj komitet Ukrajiny po vodnomu ghospodarstvu, 22. [in Ukrainian].

Hihiienichni rehlamenty dopustymoho vmistu khimichnykh rechovyn u grunti. [Hygienic regulations on the permissible content of chemical substances in the soil] (2020). Ofitsiinyi visnyk Ukrainy vid 18.08.2020 r. [Official Gazette of Ukraine dated August 18], №64, 107. [in Ukrainian]

Kasianenko, H. Ya., & Matsak, S. V. (2021). Problemy potentsiometrychnoho vyznachennia rukhlyvykh form fluoru v grunti [Problems of potentiometric determination of mobile forms of fluorine in soil]. Pryrodnychi nauky [Natural sciences], 18, 74-78. doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.5736349 [in Ukrainian]

Kasianenko, H. Ya. & Roienko, D. V. (2019). Vmist fluoryd-yoniv u dovkilli m. Sumy [The content of fluoride ions in the environment of the city of Sumy]. Materialy VIII Mizhnarodnoi naukovoi konferentsii «Aktualni problemy doslidzhennia dovkillia» [Materials of the VIII International Scientific Conference "Actual Problems of Environmental Research], 260. [in Ukrainian]

Yakist gruntu. Vidbir prob chastyna 1: DSTU ISO 10381-1:2004. [Yarist' hruntu.Vidbsr prob chastyna 1: DSTU ISO 10381-1:2004.] (2006). Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 68. [in Ukrainian]

Banerjee, A. & Roychoudhury, A. (2019) Fluorine: a biohazardous agent for plants and phytoremediation strategies for its removal from the environment. *Biol Plant.*. 63(1). P. 104-112. https://doi.org/10.32615/bp.2019.013 [in English]

Cui, S. F., Fu, Y. Z., Zhou, B. Q., Li, J. X., He, W. Y., Yu, Y. Q. & Yang, J. Y. (2021) Transfer characteristic of fluorine from atmospheric dry deposition, fertilizers, pesticides, and phosphogypsum into the soil. *Chemosphere.*. 278. 130432.: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130432 [in English]

Fordyce, F. M. (2011) Fluorine: human health risks. Encyclopedia of environmental health.. 2. 776-785. [in English]

Fuge, R. (2019) Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry. *Applied Geochemistry*.. 100. 393-406. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.016 [in English]

Gao, Z., Shi, M., Zhang, H., Feng, J., Fang, Sh. & Cui, Y. (2020) Formation and In Situ Treatment of High Fluoride Concentrations in Shallow Groundwater of a Semi-Arid Region: Jiaolai Basin, China. *International Journal of environmental research and public health*.. 17(21). 8075. https://doi.org/10.3390/ijerph17218075 [in English]

Hong, B. D., Joo, R. N., Lee, K. S., Lee, D. S., Rhie, J. H., Min, S. W. & Chung, D. Y. (2016) Fluoride in soil and plant. Korean *Journal of Agricultural Science*, 43(4). . P. 522-536. https://doi.org/10.7744/kjoas.20160054 [in English]

Huang, B., Li, J., Wu, Z., Xiong, R., Wang, B. & Xie, Y. (2023) Migration and Transformation of Phosphorus from Phosphogypsum Leachate with High Fluorine Concentration in Soils with Different pH Values. *Journal of environmental engineering*.. Vol. 149(5). 4023013. https://doi.org/10.1061/JOEEDU.EEENG-7108 [in English]

Loganathan, P., Hedley, M. J., Wallace, G. C. & Roberts, A. H. C. (2001) Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilisers. *Environmental pollution*.. 115(2). 275-282. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00102-6 [in English]

Pickering, W. F. (1985) The mobility of soluble fluoride in soils. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*.. 9(4). 281-308. https://doi.org/10.1016/0143-148X(85)90004-7 [in English]

Prabhu, S. M., Yusuf, M., Ahn, Y., Park, H. B., Choi, J., Amin, M. A. & Jeon, B. H. (2023)Fluoride occurrence in environment, regulations, and remediation methods for soil: comprehensive review. *Chemosphere*. 324. 138334. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138334 [in English]

Schlesinger, W. H., Klein, E. M. & Vengosh, A. (2020) Global biogeochemical cycle of fluorine. *Global Biogeochemical Cycles*.. 34(12). e2020GB006722. https://doi.org/10.1029/2020GB006722 [in English]

Wehr, J. B., Dalzell, S. A. & Menzies, N. W. (2023). Predicting and modelling the availability of fluoride in soil from sorption properties. *Soil Use and Management*. 2023. 39(1). 521-534. https://doi.org/10.1111/sum.12854 [in English]

Xu, P., Bian, J., Li, Y., Wu, J., Sun, X., & Wang, Yu. (2022) Characteristics of fluoride migration and enrichment in groundwater under the influence of natural background and anthropogenic activities. *Environmental pollution*. 314. 120208. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120208 [in English]