

РЕЛАЦИЈА МЕЃУ СОДРЖИНАТА НА ФЛУОР ВО ВОДАТА И ГЕОЛОШКИТЕ ФОРМАЦИИ

Амбаркова В.¹, Topitsoglou V.², Иљовска С.¹, Сијакова-Иванова Т.³,
Јанкуловска М¹., Павлевска М¹., Кочичева О.¹

¹ СТОМАТОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ - Скопје, Клиника за детска и превентивна стоматологија

² ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI, School of Dentistry, Department of Preventive Dentistry, Periodontology and Implant Biology

³ РУДАРСКО-ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ - Штип

Содржината на флуор во водата за пиење е условена од повеќе фактори, како што се, присутноста и растворливоста на минералите кои содржат флуор, порозноста на карпите и почвите низ кои протекува водата, времето на престој, pH и присутноста на други елементи, како калциум, алуминиум и железо, со кои флуорот може да формира комплексни соединенија.

Цел на истражувањето е да се дефинира релацијата меѓу содржината на флуор во водата за пиење и во геолошко-географската ситуација на околината од каде таа извира, користејќи ги информациите од Геолошкиот завод - Скопје и Рударско-геолошкиот факултет - Штип.

Земањето пробни примероци на вода беше извршено од мај 2003 до мај 2006 година, а се однесува на водата од 92 локалитети. Определувањето на концентрацијата на F во пробните примероци беше изведено со специјален флуориметар на ORION, кој беше опремен со јон-селективна електрода за откривање траги од флуор. За анализа се уопштеби количество од 10% TISAB Alutipon.

Земајќи предвид вкупно 67 населени места кај 9 утврдивме дека имаат природно флуорирана вода за пиење. Оптимални концентрации на флуор се најдени во примероците на вода од Градско, Колешино и Штип (од 0,75 ppmF до 0,86 ppmF), а субоптимални (од 0,45 ppmF до 0,59 ppmF), главно, во јужниот регион од земја-

та (Балинци, Марвинци, Брајковци, Муртино и Пирава), со исклучок на Кочани, кои се наоѓаат во источниот дел од земјата. Вкупно 80.300 луѓе ги користат бенефициите од природно флуорирана вода.

Највисоки концентрации на флуор се најдени во топли термални бањи:

Катланово, Банско и Неѓорци (1,5-5,3 ppmF, 1,8 ppmF и 2,6 ppmF).

Природната концентрација на флуор во водите на Дојранското Езеро, кое се наоѓа во јужниот регион на Р Македонија, изнесува 5.6 ppm.

Геолошко-географските карактеристики на теренот можат да помогнат да се идентификуваат областите со оптимални или со високи концентрации на флуоридни јони во водата за пиење, па така вулканските карпи, како и геотермалните води можат да се сметаат за клучни фактори кои водат до невообичаено високи концентрации на флуор во водата.

Клучни зборови: природно флуорирана вода, геологија

Содржината на флуорот во водата за пиење е условена од повеќе фактори, како што се, присутноста и растворливоста на минералите кои содржат флуор, порозноста на карпите и на почвите низ кои протекува водата, времето на престој, температурата, pH и присутноста на други елементи, како

калциум, алуминиум и железо, со кои флуорот може да формира комплексни соединенија (1, 3, 13).

За човекот водата претставува најглавен извор за примање флуор. Не постојат води кои воопшто не содржат флуор, туку има води со разновидна концентрација на флуор, која зависи од серија фактори кои, главно, се од геолошка природа (13).

Познавањето на содржината на флуор во водите за пиење за секоја област е особено неопходен податок за стоматологот. Уште од шеесеттите години на минатиот век во многу земји се направени посебни картографии на природно флуорираните води за пиење (1, 11).

Познати се 150 минерали кои содржат флуор, од кои флуорспарот или флуоритот (CaF_2 , 49%F), флуорапатитот ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$, 3,4%F), криолитот (Na_3AlF_6 , 54%F) и топазот $\text{Al}_2(\text{F, OH})_2(\text{SiO}_4)$ се најважни (13).

Застапеноста на флуорот е особено изразена во киселите магматски карпи (гранитите, гранодиорити итн.). Содржината на флуор во магматските карпи е следна: ултрабазични карпи 100 ppm, базични 400 ppm, интермедијарни 500 ppm, кисели карпи 735 ppm. Дистрибуцијата на флуор во седиментните карпи е следна: кварцен песок 270 ppm, карбонати 330 ppm, глина 740 ppm, шкрилци 740 ppm (13).

Цел на трудот е да се детерминира релацијата меѓу содржината на флуор во водата за пиење и геолошко-петрографската структура на околината од каде таа извира, користејќи ги информациите од Геолошкиот завод - Скопје и Рударско-геолошкиот факултет - Штип.

Материјал и метод

Земањето пробни примероци на вода беше извршено од мај 2003 до мај 2006 година, а се однесуваше на водата од 92 локалитета, од кои 74 беа земени од водоводната мрежа на рурално и урбано населени места, копани бунари, природни извори, термални води на бањите (Катланово, Негорци и



Слика 1. Пластични (полиетиленски) шишиња

Банско) и од водите на трите најголеми езера во Република Македонија (Дојранско, Преспанско и Охридско Езеро). Начинот на собирање и на чување на пробните примероци води беше однапред определен. Беа употребени пластични (полиетиленски) шишиња (слика 1.), а не стаклени поради реакцијата на флуоридните јони со стаклото. Шишињата, пред да се земе со нив пробниот примерок, се измиваа со иста вода. Примероците се чуваа на затемнето место, сè до определувањето на концентрацијата на флуорот, во временски период не подолг од 2 месеца. Беше спроведена целосна хемиска анализа на околу 92 пробни примерока на вода.

Детерминирањето на содржината на F во водите беше извршено во лабораторија на Аристотеловиот универзитет во Солун, Клиника за превентивна стоматологија, периодонтологија и имплантолошка биологија, употребувајќи специјален јон-анализатор (модел EA 920 ORION) и јон-селективна електрода за детекција на траги од флуор. За хемиска анализа се користеше 10% (Total Ionic Strength Adjusted Buffer) TISAB Aluminon. Електродата беше усогласена според стандардните F раствори (0,1-1 ppm и 1,0 -10,0 ppm).

Информативен материјал се собра од Државниот завод за статистика на Република Македонија, Републичкиот завод за здравствена заштита, Рударско-геолошкиот факултет - Штип и од Геолошкиот завод - Скопје.

Резултати

Врз основа на резултатите од мерењето на секоја проба од водата за пиење извршено е класирање на секој од локалитетите во пет категории.

1. Води со висока концентрација на F: > 1,3 ppm F
2. Води со идеална концентрација на F: 0,7-1,2 ppm F
3. Води со субоптимална концентрација на F: 0,4-0,6 ppm F
4. Води со недоволна концентрација на F: 0,2-0,3 ppm F
5. Води со недостаток на F: < 0,2 ppm F

ТАБЕЛА 1. ТЕРМАЛНИ БАЊИ ОД Р МАКЕДОНИЈА СО ВИСОКА КОНЦЕНТРАЦИЈА НА ФЛУОР ВО ВОДАТА ЗА ПИЕЊЕ (>1,3 ppmF)

Име на термалната бања	Број на жители	Концентрација на флуор
Бањско	1.946	1,8 ppmF
Катланово	769	1,5-5,3 ppmF
Негорци	1.908	2,6 ppmF
Вкупно	4.623	

Резултатите од првата категорија која ги опфаќа термалните води се прикажани во табела 1, а од останатите категории во претходно објавениот труд (Амбаркова и сор. 2005). Во табела 2 се прикажани средната, максималната и минималната вредност, медијаната и стандардната девијација на вредностите од концентрацијата на флуор за секоја од категориите.

Од Републичкиот завод за здравствена заштита - Скопје добивме информации за потеклото на водата за пиење од секое населено место, дали тоа е површинска вода, бушотина или мешана. Според геолошките формации низ кои водата протекува (дренира), примероците од вода ги групиравме во води кои протекуваат низ вулкански карпи, граните (гранодиорити, гнајсеви и микашисти), шкрилци, базити и карбонати (мермери, варовници).

Во табела 3 се прикажани средната, максималната и минималната вредност, медијаната и стандардната девијација на вредностите од концентрацијата на флуор за секоја од геолошките групи.

Во графикон 1 е прикажана корелацијата меѓу средните вредности од концентрацијата на флуор во примероците на вода и во геолошките формации низ кои таа протекува.

ТАБЕЛА 2. ЗБИРНА СТАТИСТИКА НА ДОБИЕНИТЕ ВРЕДНОСТИ ЗА КОНЦЕНТРАЦИЈАТА НА F ВО ПРОБИТЕ ОД ВОДА НА Р МАКЕДОНИЈА

	(> 1,3ppmF)	(0,7-1,0 ppmF)	(0,4-0,6 ppmF)	(0,2-0,3 ppmF)	(<0,2 ppmF)
Број на примероци	3	3	6	8	51
Минимална вредност	1,8	0,75	0,45	0,20	0,021
Максимална вредност	3,4	0,86	0,59	0,28	0,19
Медијана	2,6	0,86	0,48	0,24	0,10
Средна вредност	2,6	0,823	0,495	0,24	0,109
Стандардна девијација	0,80	0,064	0,048	0,031	0,043
Број на жители	4.623	46.700	33.600	50.600	1.050.000

ТАБЕЛА 3. ЗБИРНА СТАТИСТИКА НА ДОБИЕНИТЕ ВРЕДНОСТИ ЗА КОНЦЕНТРАЦИЈАТА НА F ВО ПРОБИТЕ ОД ВОДА СПОРЕД ГЕОЛОШКИТЕ ФОРМАЦИИ НИЗ КОИ ВОДАТА ПРОТЕКУВА ВО Р МАКЕДОНИЈА

	Вулкански карпи	Гранити	Шкрилци	Базити	Карбонати
Број на примероци	3	7	7	4	39
Минимална вредност	0,26	0,45	0,12	0,096	0,021
Максимална вредност	5,6	0,86	0,86	0,19	0,23
Медијана	0,75	0,48	0,20	0,113	0,098
Средна вредност	2,2	0,55	0,30	0,129	0,096
Стандардна девијација	0,75	0,145	0,29	0,043	0,048



Графикон 1. Корелација меѓу средните вредности од концентрацијата на флуор во примероците на вода и геолошките формации низ кои таа протекува



Слика 2. Четири структурно-фацијални зони на Р Македонија

Дискусија

Територијата на Република Македонија се одликува со многу сложена геолошко-тектонска градба. Според геолошкиот состав, тектонскиот состав на теренот и воопшто неговата еволуција, од исток кон запад, на територијата на Република Македонија се разликуваат четири структурно-фацијални зони (слика 2.): Српско-Македонски масив, Вардарската зона, Пелагониски хорст-антиклинориум и Западна-Македонска зона (7).

Застапени се различни типови карпи, од најстари до најмлади геолошки формации, почнувајќи од прекамбриските метаморфни карпи со висок кристалинитет, па до најмла-

дите неогени и квартарни седиментни комплекси. Големи површини зафаќаат и еруптивните карпести маси, почнувајќи од ултра-базни па до крајно кисели и алкални магматски карпи (слика 3.). Сè тоа е од битно значење за хидрогеолошките карактеристики на теренот и за формирањето на издани. Флуоридите се растворливи соли, а најголеми извори за нив во природните води се минералите: флуорит, флуорапатит, лискуни, хорнбленда, турмалин. Тие обично асоцираат со високи Ph вредности и води со ниски концентрации на калциум.

Од посебна важност за формирањето на термалните, термоминералните и минерал-



Слика 3. Прегледна геолошка карта на Република Македонија

N-неоген, *αq*-вулканити, *K*-креда, *ββ*-габрови и дијабази, *T*-тријас, *G*-гранитоиди, *Pz*-палеозоик, *R*, *Ст*-рифејкамбриум, *M*-мермери, *G*-гнајсви

ните лежишта на изданските води е тектонската градба на теренот, особено неотектониката. Овие води, главно, се наоѓаат во непосредна врска со тектонски активните раседи. Најголем број од нив има на подрачјето на тектонски многу лабилната Вардарска зона, потоа во Западно-Македонската зона и во подрачјата кои се во непосредна близина со нив.

Во Српско-Македонскиот масив ја испитавме термоминералната вода во с. Банско-Струмица, чија температура се движи од 65°C до 83°C и добивме вредност од 1,8ppm за содржината на флуор во таа вода. Појавата на термоминералните води во с. Банско е од тектонски карактер, бидејќи се јавува на расед, кој е производ на тектонски движења. Потесното подрачје на теренот на кој се појавува термоминералната вода, главно, е изградено од порфиرويدни дволискунски гранити, на кои местимично се јавуваат жици, како и помали маси на гранит-порфир, аплити и аплитоидни гранити. Термоминералната вода извира од шкрилести палеозојски гранити, кои местимично се покриени со пролувијални наслојки. Температурата на водата изнесува 73°C (7).

Во Вардарската зона се наоѓа Негорска Бања, чија концентрација на F изнесува

2,6 ppm, а температурата варира од 37°C до 69°C. Пошироката околина на Негорска Бања е составена од еруптивни карпести маси, во кои влегуваат дијабазите и габровите (базити) (7).

Во термоминералните води од Катлановска Бања концентрацијата на флуор се движеше од 1,5 ppmF до 5,3 ppmF. Носители на оваа вода се мермеризирани варовници, а нејзината температура достигнува до 60°C. Теренот на Катлановска Бања претставува „мозаик“ на раседи и пукнатини, низ кои циркулира термоминералната вода. На овој терен се формирани „ридови“ од бигор, што говори дека во минатото имало голема циркулација на подземна вода (7).

Во нашето испитување утврдивме дека водата од Дојранското Езеро содржи 5,6 ppmF.

Дојранското Езеро има тектонско вулканско потекло, настанато во неоген-квартерниот период. Претставува природна реткост и е единствено во регионот и пошироко. Се наоѓа на главната тектонско-сеизмичка руптура и ја означува границата меѓу Српско-Македонскиот масив и Вардарската зона (10, 14).

Како што е прикажано во табела 3, водата која извира од карбонатните предели (варовници, мермери) покажува најниска концентрација на флуор (0,096 ppm - во просек). Водата која извира од карпите наречени базити покажува малку повисока вредност (0,129 ppm - во просек), а таа која извира од шкрилците е со уште повисока концентрација на флуор (0,249 ppm - во просек). Следува водата која извира од гранитите чија концентрација изнесува (0,533 ppmF - во просек) и највисока концентрација добивме на водата која извира од вулканските карпи (2,2 ppmF - во просек). Посебни геолошки услови кои доведуваат до високи концентрации на флуоридите во водата се поврзани со вулканската активност, киселите карпи сиромашни со калциум а богати со флуор, кои заедно со високите температури доведуваат до ослободување на флуоридите од карпите. Флуидите кои се добиваат по еруп-

тивните процеси и нивната хидратација во водените тела се со високи концентрации на флуор. Од тие причини вулканските карпи и геотермалните флуиди можат да се сметаат како клучни фактори, кои доведуваат до невообичаено високи концентрации на флуор во водата.

Од добиените резултати може да се заклучи дека концентрацијата на флуор во водите за пиење од Р Македонија зависи од геолошко-петрографската композиција на земјиштето од каде таа доаѓа (графикон 1).

Според информациите кои ги добивме од Републичкиот завод за статистика (Попис - 2002), вкупно 80.300 луѓе ги користат бенефициите од природно флуорираната вода, од кои 18,9% (15.238) се деца.

Геолошките карактеристики на теренот можат да ни помогнат да ги идентификуваме областите со оптимални или со високи концентрации на флуорни јони во водата за пиење.

Најголем дел од детската популација од Република Македонија во текот на одонтогенезата конзумираат вода за пиење со многу ниски концентрации на флуор, недоволен за превенција на денталниот кариес.

FLUORINE CONTENT OF DRINKING WATER IN RELATION TO THE GEOLOGICAL FORMATIONS

Ambarkova V., Topitsoglou V., Iljovska S., Sijakova-Ivanova T., Jankulovska M., Pavlevska M., Kokočeva O.

Summary

Fluorine concentrations in drinking water samples are affected by factors such as availability and solubility of fluoride-containing minerals, porosity of the rocks or soils through which the water passes, residence time, temperature, pH and the presence of other elements, e.g.,

calcium, aluminium and iron, which may complex with fluoride.

The aim of the study was to determine the association between different concentrations of the fluoride ion in drinking water and some geological variables in FYROM, by using information from Institute for Geological and Mineral studies.

From May 2003 to May 2004 we studied the fluoride concentration in the sources of drinking water for 92 localities. The measurements of F-concentration were performed using a special ion-Analyser Model EA 920 produced by ORION and a special F-electrode. For the chemical analysis 10% TISAB (Total Ionic Strength Adjusted Buffer) Aluminon was used.

Starting of the 68 settlements of the republic, 9 were found to have naturally fluoridated drinking water. Highest concentrations were found in three thermal baths: Katlanovo, Bansko and Negorci (1,5-5,3 ppmF, 1,8 ppmF и 2,6 ppmF).

Optimal fluorine contents were found in the tap water from Gratsko, Kolesino and Stip and suboptimal in the southern region of the country (Balinci, Marvinci, Brajkovci, Murtino and Pirava) mainly, with the exception of Kocani which is situated in the eastern part of the country.

As a total 80.300 people are gaining benefit from the naturally fluoridated water.

The water from lake Dojran contained high 5,6 ppm F natural fluoride concentration. The lake is situated in the southern region of the country.

Geological-petrographical characteristics of the terrain can help identify areas with optimal or high concentrations of the fluorine ion in the drinking water, so the volcanic rocks as well as the geothermal fluids might be considered to be key factors that lead to unusually high concentrations of fluorine within water.

Most of the children population in the Republic of Macedonia during the period of their teeth formation drinks water with very low concentration of fluorine which is insufficient for prevention of dental caries.

Key words: Natural fluoridated water, geology

Литература

1. Амбаркова В., Topitsoglou V., Иљовска С., Царчев М. Природно флуорирани води за пиење од Р Македонија. Макед. Стоматол. Преглед 2005; 29 (3-4): 177-182;
2. Гајич М. Флуориди во превентивната стоматологија. Белград: ICN Југославија а.д. Белград, 1998год.

3. ЃОРЃЕВ Д. Флуорот во водата за пиење и некои аспекти на неговото влијание врз здравјето на луѓето на подрачјето на С Р Македонија. (дисертација) Скопје, Македонија: Медицински факултет, 1990.
4. Ѓузелковски Д. Подземните води (издан) за решавање на водоснабдувањето во Р Македонија и нивната заштита. Институт „Геохидропроект“ - Скопје, 1997;
5. Јович В. Геохемиски речник. Современа администрација, Белград, 1995;
6. КОМАТИНА М. М. Медицинска Геологија. Теллур, Белград, 2001, с. 56.
7. Котевски Г. Хидрогеологија на минералните, термалните и термоминералните води на територијата на Р Македонија. Самоуправна практика-Скопје, 1987;
8. Lalumandier A. J., Ayers W.L. Fluoride and Bacterial Content of Bottled Water vs Tap Water. Arch. Fam. Med. 2000; 9: 246-250;
9. MURRAY J J, RUGG-GUNN A J: Fluorides in caries prevention (2nd Ed)Wright, Bristol, 1982,p.57-73.
10. Стојанов Ристо. Дојранско Езеро - Феномен на природата. Министерство за животна средина и просторно планирање, Скопје, 2002;
11. TOPITSOGLOU V, LIATSA TH, TSOLAKI A. Naturally fluoridated drinking waters at the prefecture of Thessaloniki, Greece. STOMA 1995;23:15-22;
12. Fawell J., Bailey K., Chilton J., Dahi E., Fewtrell L., Magara Y. Fluoride in Drinking-water. World Health Organization (WHO), 2006;
13. FEJERSKOV O, EKSTRAND J, BURT B A. Fluoride in Dentistry(2nd Ed)Munksgaard, Copenhagen, 1996.
14. Фонд за води на Р Македонија. Вистината за Дојранското Езеро. Документи и стручни мислења. 2002, Скопје.