
**ГЕРМАНІЙ У ПРИРОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ
ТА ТРОФІЧНОМУ ЛАНЦЮЗІ**

Соболева Світлана, Петришак Ольга, Петришак Роман
DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-454-2-23>

ВСТУП

Германій (Ge) – рідкісний розсіяний елемент на Землі, гомолог кремнію та вуглецю. З моменту відкриття Германію вченими виконано значний обсяг досліджень щодо подальшого вивчення його хімічних і фізичних властивостей, розподілу у природному середовищі (літосфері, гідросфері та атмосфері), біологічної ролі та механізму дії на живі організми.

Вміст Германію та його сполук у природному середовищі надзвичайно малий. Германій володіє унікальними хімічними властивостями (катионогенними та аніоногенними). Характер і форма міграції Германію у природному середовищі обумовлені не тільки його хімічними властивостями, а й складною сукупністю реакцій взаємодії з різноманітними адендами підземних вод, гранулометричним і хіміко-мінералогічним складом ґрунтоутворюючих порід і ґрунтів, біогенними та техногенними процесами.

Залежно від форми хімічної сполуки, Германій може позитивно впливати на фізіологічні процеси в живих організмах або становити небезпеку для здоров'я людини, через його токсичні ефекти. Неорганічні форми елемента зазвичай асоціюється з токсичністю. Органічні форми володіють цитотоксичними, антиоксидантними, радіопротекторними, антиканцерогенними, антитоксичними та протипухлинними та іншими властивостями.

В Україні до цього часу не проводилися комплексні еколого-токсикологічні дослідження, щодо рівнів та закономірностей міграції Германію у природному середовищі та трофічному ланцюзі. Подальші наукові дослідження з цього питання необхідні передусім для мінімізації негативних наслідків для здоров'я людей, пов'язаних з небезпечними концентраціями Германію у продуктах харчування та воді окремих регіонів.

1. Історія відкриття Германію

Германій, як хімічний елемент, має надзвичайно цікаву історію відкриття. Ця історія розпочалась у XIX-му столітті. Ще в 1871 році Дмитро Іванович Менделєєв передбачав існування елемента, схожого з кремнієм – екасіліція (Eka-Si-licium) і висловив припущення де його шукати. На його думку він може зустрічатися в рудах, що містять титан, ніобій, цирконій та тантал. Він вирішив самостійно шукати цей невідомий хімічний елемент. Але йому виявити його не вдалося. Прошло майже 15 років і екасіліцій був виявлений. У 1885 році в Німеччині на копальні «Himmelsfürst Fundgrube», професором мінералогії Фрейбергської гірської академії Карлом Ауер фон Вельсбахом був знайдений новий мінерал, який назвали аргиродіт, оскільки у ньому було виявлено срібло (аргентум). Точний хімічний склад мінералу встановити відразу не вдалося. Ауер фон Вельсбах попросив хіміка Клеменса Олександра Вінклера дослідити і визначити склад цього мінералу. Порівняно швидко, Клеменсу Вінклеру вдалося визначити його склад. Виявилось, що основною складовою частиною нового мінералу було срібло. Крім срібла, до складу також входили сірка, оксид двовалентного заліза, оксид цинку та ртуть. Загальна сума всіх складових частин мінералу не перевищувала 93–94 % від маси наважки. Як не старався вчений, йому не вдалося виявити з чого складається решта 7 %. Тоді він припустив, що в мінералі знаходиться невідомий хімічний елемент, який не можна виявити класичними методами. Це підштовхнуло його більш ретельно провести дослідження. Після наполегливої роботи на початку лютого 1886 року він відкрив солі нового хімічного елемента і навіть виділив невелику кількість самого елемента в чистому вигляді. У першому повідомленні, Німецькому товариству хіміків, Клеменс Вінклер висловив припущення, що новий елемент є неметалом і аналогом сурми та миш'яку. Доповідь була розіслана до багатьох наукових установ по всій Європі. Ця думка викликала літературну полеміку, що не вщухала до тих пір, поки не було встановлено, що новий елемент – екасіліцій, був передбачений ще Д.І. Менделєєвим.

Спочатку Клеменс Вінклер мав намір назвати новий елемент нептунієм, маючи на увазі, що історія його відкриття подібна до історії відкриття планети Нептун, існування якої ще передбачив французький астроном Урбен Жан Жозеф Левер'є. Проте виявилось, що ім'я нептуній (Neptunium) вже було дано одному відкритому хімічному елементу. І тоді Клеменс Вінклер перейменував відкритий ним хімічний елемент на Германій (Germanium), на честь своєї батьківщини. Назва ця викликала різкі заперечення з боку деяких учених. Наприклад, один з них вказував на те, що ця назва схожа на назву

квітки – герань (Geranium). У запалі суперечок Раймон запропонував жартома іменувати новий елемент ангулярієм (Angularium), тобто таким, що викликає суперечки. Проте, Д.І. Менделєєв у листі до Клеменса Вінклера рішуче підтримав назву Германій^{1, 2, 3}.

2. Фізико-хімічні властивості Германію

Одержати повне наукове уявлення щодо особливостей міграції та розповсюдження Германію у природному середовищі не можливо без урахування його хімічної природи та положення у періодичній системі хімічних елементів Д. І. Менделєєва.

Германій (лат. Germanium), Ge, – 32-й хімічний елемент четвертого періоду IV групи головної (A) підгрупи періодичної таблиці, з атомною масою 72,59 г/моль. Германій можна віднести як до напівметалу, так і до металоїду, оскільки він має властивості як неметалу, так і металу. Атомний радіус Германію становить 1,26 Å, потенціал іонізації – 7,85 еВ, електронегативність за Полінгом – 2,00, температура плавлення – 947,4 С°, температура кипіння – 2830,0 С°, густина твердого – 5,323 г/см³ (25 С°), густина рідкого – 5,557 г/см³ (1000 С°). Твердість Германію за мінералогічною шкалою 6,0–6,5. Колір – сіро-білий, з металевим блиском. Прозорий для інфрачервоних променів з довжиною хвилі більше 2 мкм. Германій кристалізується у кристалічній ґратці типу алмазу (параметр елементарного вічка $a = 5,6575$), проте міцність зв'язку Ge–Ge у кристали Германію менша, ніж у кристалах алмазу. Металічний Германій за кімнатної температури є стійкими до дії кисню, проте швидко окислюється за високої температури (600–700 С°).

Електронна формула Германію має вигляд $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$. Атом Германію складається з позитивно зарядженого ядра (+32), всередині якого є 32 протона і 41 нейтрон, а навколо, по чотирьох орбітах рухаються 32 електрони. Загальна електронна конфігурація валентних підрівнів атомів р-елементів в основному стані $ns^2 np^2$. Внаслідок наявності 2-х неспарених р-електронів у сполуках Германій може виявляти ступінь окиснення +2. Атоми можуть переходити у збуджений стан з утворенням чотирьох валентних електронів, що зумовлює виникнення сполук зі ступенем окиснення +4. У деяких сполуках Германій може виявляти ступені окиснення –4 та 0^{4, 5}.

¹ Enghag P. Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications. John Wiley & Sons, 2008. 1309 p.

² Burdette S., Thornton B. The germination of germanium. *Nature Chemistry*. 2018. Vol. 10. P. 244. DOI: 10.1038/nchem.2935.

³ Історія хімії / О. М. Камінський та ін. Житомир : Видавництво ЖДУ ім. І. Франка, 2019. 197 с.

⁴ Rochow E. G., Abel E. W. The chemistry of germanium: tin and lead. Pergamon Press, 1973. P. 1–41. DOI: 10.1016/B978-0-08-018854-6.50009.

3. Розповсюдження Германію у природному середовищі

У мінерально-геохімічному відношенні Германій – один із найменш вивчених елементів. Він належить до розсіяних та відносно рухливих елементів у земній корі, так званих «слідових» елементів. Масова частка Германію у верхній частині континентальної кори знаходиться у межах $1,3 \times 10^{-6}$ – $1,40 \times 10^{-6}$ %⁶. Теоретично, вміст Германію в земній корі повинен дозволяти формувати великі (>14000 т) або навіть гігантські відкладення (>140000 т)⁷. Проте із-за його геохімічних властивостей, основна маса Германію розсіяна у різних гірських породах і мінералах інших елементів. Відомо близько 30 мінералів, що містять Германій⁸. Германій внаслідок геохімічної спорідненості з деякими поширеними елементами (Si, Zn, As, Fe, Cu, Sn, Ag), виявляє обмежену здатність до утворення власних мінералів. Тому власні германієві мінерали в природі зустрічаються вкрай рідко і переважно у вигляді мікрочаплянь. Вони представлені: сульфідами та сульфосолями – германіт (9,1 % Ge), аргіродіт (6,4 % Ge), канфільдіт (1,8 % Ge), реньєрит (6,6 % Ge); подвійним гідратованим оксидом Германію та заліза – штоттіт (13,4 % Ge); сульфатами – ітоїт (7,6 % Ge), флейшеріт (7,2 % Ge). Промислового значення вони практично не мають.

Широкий спектр геохімічних властивостей дозволяє Германію накопичуватися в значних кількостях у родовищах різних геолого-промислових типів. Всього у світі налічується дев'ять основних природних джерел Германію: колчедано-поліметалеві мідні родовища; порфірові та жильно-штокверкові мідь-молібден-золоторудні; порфірові та жильно-штокверкові олов'яно-срібні; жильні срібло-свинцево-цинкові (мідні) родовища; стратиформні мідно-свинцево-цинкові у теригенних формаціях; стратиформні родовища кольорових металів у карбонатних формаціях; несульфідні поліметалеві родовища; родовища залізних оксидних руд; вугільні родовища^{9,10}.

Залежно від фізико-хімічних умов мінерало- і літогенезу Германій може поводитися як сидеро-, літо-, халько- і/або органофільний елемент, що визначає різноманіття шляхів його міграції. Сидерофільні

⁵ Derry L. A. Germanium. Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Cham : Springer, 2018. P. 615–617. DOI: 0.1007/978-3-319-39312-4_235.

⁶ Hu Z., Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: a revision and update. *Chemical Geology*. 2008. Vol. 253, № 3. P. 205–221. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2008.05.010.

⁷ Laznicka P. Quantitative relationships among giant deposits of metals. *Economic Geology*. 1999. Vol. 94. P. 455–473. DOI: 10.2113/gsecongeo.94.4.455.

⁸ Ruiz A. G., Sola P. C., Palmerola N. M. Germanium: current and novel recovery processes. Advanced material and device applications with germanium. London : In Tech Open, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.77997.

⁹ Höll R., Kling M., Schroll E. Metallogenesis of germanium – a review. *Ore Geology Reviews*. 2007. Vol. 30. P. 145–180. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2005.07.034.

¹⁰ Frenzel M., Ketris M P., Gutzmer J. On the geological availability of germanium. *Miner Deposita*. 2014. Vol. 49. P. 471–486. DOI: 10.1007/s00126-013-0506-z.

властивості Германій проявляє в залізних метеоритах і металевій фазі інших метеоритів, а також у залізних рудах осадового походження. Літофільні властивості Германій проявляє у кремнієвих осадових породах і постмагматичних продуктах, пов'язаних з гранітною магмою. Тому основна кількість Германію в земній корі знаходиться у вигляді твердих розчинів германатов з силікатами. Халькофільні властивості Германій проявляє у верхнепротерозойських осадових породах, де найбільш часто зустрічається у сульфідних мінералах. Органофільні властивості Германій проявляє при утворенні хелатів з органічними похідними лігніну в процесі торфоутворення і на ранніх стадіях вуглефікації та метаморфізму бурого вугілля^{11, 12, 13}.

У природі відомо п'ять ізотопів Германію, із такою розповсюдженістю: ⁷⁰Ge (21,2 % за масою), ⁷²Ge (27,7 %), ⁷³Ge (7,7 %), ⁷⁴Ge (35,9 %), ⁷⁶Ge (7,5 %). Перші чотири ізотопи стабільні, п'ятий (⁷⁶Ge) слабо радіоактивний, для якого характерний подвійний бета-розпад з періодом напіврозпаду $1,58 \times 10^{21}$ років^{14, 15, 16, 17}. На сьогодні штучно отримано 26 радіоізотопів з атомними масами від 60 до 90, з яких 11 нейтронодефіцитних і 15 нейтронозбагачених ізотопів. Ізотопи радіоактивного Германію були отримані за допомогою реакцій синтезу-випаровування (FE), реакцій світло-частинок (LP), реакцій захоплення нейтронів (NC) та фрагментації снарядів або поділу снарядів (PF). Найбільш стабільним з радіоізотопів є ⁶⁸Ge, з періодом напіврозпаду 270,95 діб, а найменш стабільним – ⁶⁰Ge, з періодом напіврозпаду 30 місяців¹⁸.

Германій у низьких концентраціях виявлено атмосферному повітрі. Концентрація Германію в твердих часточках повітря може варіювати

¹¹ Bernstein L. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. Vol. 49, № 11. P. 2409–2422. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90241-8.

¹² Rosenberg E. Germanium: Environmental occurrence, importance and speciation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2009. № 8. P. 29–57. DOI: 10.1007/s11157-008-9143-x.

¹³ Seredin V., Finkelman R. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*. 2008. Vol. 76, № 4. P. 253–289. DOI: 10.1016/j.coal.2008.07.016.

¹⁴ Melcher F., Buchholz P. Germanium. *Critical metals handbook*. John Wiley Sons, 2014. P. 177–203. DOI: 10.1002/9781118755341.ch8.

¹⁵ Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical report) / J. Meija et. al. *Pure and Applied Chemistry*. 2016. Vol. 88, № 3. P. 293–306. DOI: 10.1515/pac-2015-0503.

¹⁶ Rouxel O. J., Luais B. Germanium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2017. Vol. 82, № 1. P. 601–656. DOI: 10.2138/rmg.2017.82.14.

¹⁷ Meng Y. M., Hu R. Z. Minireview: advances in germanium isotope analysis by multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical Letters*. 2018. Vol. 51, № 5. P. 627–647. DOI: 10.1080/00032719.2017.1350965.

¹⁸ Gross J. L., Thoennessen M. Discovery of gallium, germanium, lutetium, and hafnium isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 2012. Vol. 98, № 5. P. 983–1002. DOI: 10.1016/j.adt.2011.09.004.

в межах від 0,01 до 1700 нг/м³¹⁹. У регіонах з розвинутою промисловістю та інфраструктурою, де збільшений викид в атмосферу різних хімічних сполук, концентрація Германію у повітрі значно зростає. Так, значна кількість Германію надходить в атмосферу з димових газами та летючою золою в результаті спалювання кам'яного вугілля. Ці викиди призводять до підвищення концентрації Германію в міському атмосферному повітрі від 0,4 до 10 мкг/м³ (у середньому до 2 мкг/м³)²⁰. Високі концентрації неорганічного Германію (до 300 мкг/м³) зафіксовані в повітрі над робочими зонами підприємств, де виробничі процеси пов'язані з використанням сполук цього елемента²¹.

Низькі концентрації Германію (0,0088–0,011 мкг/л) виявлені і у дощовій воді^{22, 23}.

У гідросфері вміст Германію невеликий. Концентрація Германію в океані змінюється в інтервалі від 7–10⁻¹² моль/л на поверхні до 1,2–10⁻¹⁰ моль/л у глибинних водах²⁴. Концентрація його в морській воді практично не залежить від глибини і складає 0,05–0,5 мкг/л²⁵. Водночас, у літературі є відомості про те, що концентрація Германію у водах Світового океану збільшується зі збільшенням глибин²⁶. Вчені пояснюють цей факт тим, що хімічний склад вод Світового океану формується не тільки під впливом атмосферних опадів та річкового стоку, але головним чином в результаті надходження різних сполук з глибин Землі в процесі вулканічної діяльності та формування океанічної кори в тектонічно активних зонах дна. У морській воді неорганічний Германій представлений переважно у вигляді гідроксиду

¹⁹ Braman R. S., Tompkins M. A. Atomic emission spectrometric determination of antimony, germanium, and methylgermanium compounds in the environment. *Analytical Chemistry*. 1978. Vol. 50, № 8, P. 1088–1093. DOI: 10.1021/ac50030a021.

²⁰ Vouk V. B., Piver W. T. Metallic elements in fossil fuel combustion products: amounts and form of emissions and evaluation of carcinogenicity and mutagenicity. *Environmental health perspectives*. 1983. Vol. 47. P. 201–225. DOI: 10.1289/ehp.8347201.

²¹ Epidemiological survey of workers exposed to inorganic germanium compounds / B. Swennen et. al. *Occupational and environmental medicine*. 2000. Vol. 57, № 4. P. 242–248. DOI: 10.1136/oem.57.4.242.

²² Eriksson J. Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in oil and crops. Stockholm : Swedish Environmental Protection Agency, 2001. P. 1–69.

²³ Skwarczynska-Wojjsa A., Piech A., Wojton A. Determination of germanium and other trace elements concentration in mineral waters of Low Beskid (Poland) used for crenotherapy. *Environmental Earth Sciences*. 2021. Vol. 80, № 2. P. 57. DOI: 10.1007/s12665-020-09344-1.

²⁴ Froelich P. N. Jr., Andreae M. O. The marine geochemistry of germanium: ekasilicon. *Science*. 1981. Vol. 213, № 4504. P. 205–207. DOI: 10.1126/science.213.4504.205.

²⁵ Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B. Trace Elements from Soil to Human. Berlin : Springer, 2007. 550 p. DOI: 10.1007/978-3-540-32714-1.

²⁶ Hambrick G. A., Froelich P. N., Andreae M. O., Lewis B. L. Determination of methylgermanium species in natural waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Analytical Chemistry*. 1984. Vol. 6, № 3. P. 421–424. DOI: 10.1021/ac00267a027.

Германію (H_4GeO_4), триводород германат іоном ($[\text{H}_3\text{GeO}_4]^-$) і дигідро-германат-іоном ($[\text{H}_2\text{GeO}_4]^{2-}$)²⁷. Крім того, в морській воді було ідентифіковано ще два види Германію – монOMETИЛГерманій (CH_3Ge_3^+) і диметилГерманій ($(\text{CH}_3)_2\text{Ge}_2^+$). Обидва ці з'єднання є нереакціоноздатними і мають консервативний профіль концентрації по глибині. У той же час їх профіль може змінюватися залежно від солоності води. Концентрація монOMETИЛГерманію знаходиться в діапазоні від 300 до 350 пмоль/л, а диметилГерманію – від 90 до 120 пмоль/л, що значно вище концентрації неорганічного Германію^{28, 29}.

Відомо, що переміщення хімічних елементів у атмосфері, гідросфері та літосфері відбувається за складною міграційною схемою: ґрунт – вода – рослина – тварина – людина. Цей послідовний шлях міграції Германію трофічними ланцюгами ми і розглянемо, щоб одержати повне уявлення про значення його для живих організмів.

4. Германій у підземних і поверхневих водах

Дослідження, мінерального складу природних вод, проведені вченими у різних країнах світу, переконливо довели, що Германій присутній як у підземних так і у поверхневих водах. Концентрація його у підземних і поверхневих водах може коливатися в досить широких межах і залежить від: природного геологічного середовища, у якому відбуваються хімічні реакції у системі «порода-вода-газ»; тиску; температури; метеорологічних і антропогенних факторів. Широка розповсюдженість Германію у підземних водах вказує на його високу рухливість. Водна міграція Германію залежно від геохімічних умов відбувається як у вигляді простих іонів, так і в комплексних сполуках з різноманітними адендами підземних вод.

Хімічний склад підземних вод є наслідком взаємодії геологічних порід з підземною гідросферою, де вода як універсальний розчинник виступає головним агентом виносу з мінералів водних мігрантів. Встановлено, що підвищений рівень Германію спостерігається й термальних водах, які мають дуже низьку або дуже високу рН, а також багаті на CO_2 та N^{30} . У термальних водах концентрація

²⁷ Wood S., Samson I. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews*. 2006. Vol. 28, № 1. P. 57–102. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2003.06.002.

²⁸ Lewis B., Andreae M., Froelich P., Mortlock R. A review of the biogeochemistry of germanium in natural waters. *Science of The Total Environment*. 1988. Vol. 73, № 1–2. P. 107–120. DOI: 10.1016/0048-9697(88)90191-X.

²⁹ Sutton J., Ellwood M., Maher W., Croot P. Oceanic distribution of inorganic germanium relative to silicon: Germanium discrimination by diatoms. *Global Biogeochemical Cycles*. 2010. Vol. 24. GB2017. DOI: 10.1029/2009GB003689.

³⁰ Geochemistry of germanium in thermal waters of the Jelenia Góra geothermal system (Sudetes, Poland): solute relationships and aquifer mineralogy / D. Dobrzyński et. al. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*. 2023. Vol. 93, № 3. P. 323–344. DOI:10.14241/asgp.2023.08.

Германію коливається в широких межах, але рідко перевищує 40–50 мкг/л. Наприклад, у пробах води з Ісландії вона коливається в межах 0,05–24 мкг/л³¹, Франції (Vichy springs, Vals les Bains springs) – 0,5–47,9³², Японії – 0,4–43,3³³, Нової Зеландії – 52,5³⁴, на хребті Хуанде-Фука (Північний схід Тихого океану) – 10,9–18,9³⁵, Польщі (Sudetes Mountains) – 0,025–10,62³⁶, Греції (Lesvos Island) – 5,0–13,0 мкг/л³⁷. Як стверджують вчені, більша частина Германію у термальних водах зустрічається у вигляді пентагідроксогерманіату ($[\text{Ge}(\text{OH})_5]^-$), але в солоних водах за температури води 200 °С значна кількість елемента може бути представлена у вигляді Германій (IV) гідроксиду ($\text{Ge}(\text{OH})_4$)³⁸.

Мінеральні води містять Германію менше, ніж термальні. Так, його концентрація у бутильованих мінеральних водах, придбаних у супермаркетах європейських країн коливається у межах 0,03–110 мкг/л (у середньому 0,09 мкг/л)³⁹; мінеральних водах Карпат (Bieszczady mountains) – 0,08–35,8 мкг/л (у середньому 7,4 мкг/л); Судет (Польща) – 0,025–10,62 мкг/л⁴⁰.

Шахтні води більше збагачені германієм, ніж підземні. Цей елемент дуже характерний для шахтних вод кам'яновугільних пластів

³¹ Elmi S. A. Gallium and germanium distribution in geothermal water. Geothermal Training Programme, Reports. 2009. № 5. P. 1–13.

³² Criaud A., Fouillac C. Etude des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif Central Français. II. Comportement de quelques métaux en trace, de l'arsenic, de l'antimoine et du germanium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. Vol. 50, № 8. P. 1573–1582. DOI: 10.1016/0016-7037(86)90120-1.

³³ Uzumasa Y., Nasu Y., Toshiko S. Chemical investigations of hot springs in Japan: XLIX. Germanium contents of hot springs. Nippon Kagaku Zasshi. *Journal of the Chemical Society of Japan*. 1959. Vol. 80. P. 1118–1128.

³⁴ Koga A. Germanium, molybdenum, copper and zinc in New Zealand thermal waters. *New Zealand Journal of Science*. 1967. Vol. 10. P. 428–446.

³⁵ Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal vents and plumes / R. A. Mortlock et. al. *Earth and Planetary Science Letters*. 1993. Vol. 119, № 3. P. 365–378. DOI: 10.1016/0012-821X(93)90144-X.

³⁶ Dobrzyński D., Boguszevska-Czubara A., Sugimori K. Hydrogeochemical and biomedical insights into germanium potential of curative waters: a case study of health resorts in the Sudetes Mountains (Poland). *Environ Geochem Health*. 2018. Vol. 40, № 4. P. 1355–1375. DOI: 10.1007/s10653-017-0061-0.

³⁷ Tziritis E., Kelepertzis A. Trace and ultra-trace element hydrochemistry of Lesvos thermal springs. *Advances in the Research of Aquatic Environment. Environmental Earth Sciences*. Berlin, Heidelberg : Springer. 2011. P. 185–195. DOI: 10.1007/978-3-642-24076-8_22.

³⁸ Arnórsson S. Germanium in Icelandic geothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. Vol. 48, № 12. P. 2489–2502. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90300-4.

³⁹ Reimann C., Birke M. Geochemistry of European bottled water. Stuttgart : Borntraeger Science Publishers, 2010. 268 p.

⁴⁰ Dobrzyński D., Boguszevska-Czubara A., Sugimori K. Hydrogeochemical and biomedical insights into germanium potential of curative waters: a case study of health resorts in the Sudetes Mountains (Poland). *Environ Geochem Health*. 2018. Vol. 40, № 4. P. 1355–1375. DOI: 10.1007/s10653-017-0061-0

українського Донбасу, де його вміст іноді сягає промислових концентрацій (до 0,437 мг/л)⁴¹.

У поверхневих водах концентрація Германію низька і у більшості випадків, характеризується відносно стабільним показниками упродовж багатьох років, про що свідчать результати регулярних досліджень природних річкових вод у французьких лабораторіях. У першій публікації зазначалося, що концентрація Германію у річкових водах становить від 0,008 до 0,012 мкг/л (у середньому 0,01 мкг/л)⁴², у другій – від 0,006 до 0,016 мкг/л (у середньому 0,015 мкг/л)⁴³. Поряд з природними факторами, значний вплив на концентрацію мікроелементів у річковій воді чинить діяльність людини. Встановлено, що концентрація Германію в пробах річкової води, відібраних поблизу міських і промислових районів, набагато вища, ніж у сільських районах, і становить 0,03–0,17 мкг/л (у середньому 0,073 мкг/л)⁴⁴. Стічні води підприємств по переробці шкіряної сировини також можуть бути одним з джерел забруднення поверхневих річкових вод германієм. У результаті скиду таких вод у річки концентрація Германію може перевищувати допустимі стандарти для поверхневих вод у 3 і більше разів⁴⁵.

5. Германій у ґрунтах

Розподіл Германію у ґрунті визначається різними чинниками. Як показали дослідження, вміст Германію у ґрунті залежить від його типу (піщані ґрунти менше адсорбують Германій, ніж глинисті), регіону, особливостей ґрунтоутворюючих процесів, хімічного складу материнських порід, кліматичних умов (середньорічної температури та кількості опадів), кількості органічної речовини тощо. Концентрація Германію у ґрунтах підвищується за наявності Si, а зменшується за наявності Fe. Германій в ґрунтах малорухомий. Його міграція відбувається при утворенні розчинних сполук Германію, які надалі

⁴¹ Суярко В. Г. Геохімія рідкісних елементів у підземних водах гідротермальних систем Донбасу. *Минералогический журнал*. 2001. Вип. 23, № 1. С. 80–87.

⁴² A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC–CNRC) / D. Yeghicheyan et. al. *Geostandards Newsletter- The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 2001. Vol. 25, № 2–3. P. 465–474. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2001.tb00617.x.

⁴³ A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC–CNRC) / D. Yeghicheyan et. al. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2013. Vol. 37, № 4. P. 449–467. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x.

⁴⁴ Dissolved trace elements in river water: spatial distribution and the influencing factor, a study for the pearl river delta economic zone, China / T. P. Ouyang et. al. *Environmental Geology*. 2006. Vol. 49. P. 733–742. DOI: 10.1007/s00254-005-0118-8.

⁴⁵ Zhang M., Zhang M. Assessing the impact of leather industry to water quality in the Aojing watershed in Zhejiang province, China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2006. Vol. 115, № 1–3. P. 321–333. DOI: 10.1007/s10661-006-6557-1.

включаються в комплекс з гуміновими кислотами і переміщуються разом з ними. Або в процесі вивітрювання гірських порід йде руйнування Германійвмісних мінералів з утворенням, простих сполук, і найчастіше у вторинних силікатах. Під час вивітрювання Германій мобілізується у вигляді $\text{Ge}(\text{OH})_2$. У ґрунтах Германій зустрічається в основному у вигляді двохвалентних катіонів, а також в аніонних комплексах, таких як HGeO_2 , HGeO_3 і GeO_3 ⁴⁶.

Аналітична література щодо вмісту Германію у ґрунтах різних типів нечисленна. Вважається, що концентрація його в ґрунтах коливається від 0,5 до 2,5 мг/кг. Водночас, вивчення закономірностей розподілення і геохімічної поведінки Германію в різних типах ґрунтів деяких регіонів виявило досить широкий діапазон його концентрацій від <0,1 до 15 мг/кг⁴⁷. Так, середні значення вмісту Германію у ґрунтовому покриві сільськогосподарських (Ap-horizon, 0–20 см) і пасовищних угідь (Gr-horizon, 0–10 см) деяких європейських регіонів (в Скандинавії, Німеччині, Франції, Іспанії та на Балканах) майже однакові – 0,037 та 0,034 мг/кг відповідно⁴⁸. Водночас, вчені відзначають існування місць з аномальними концентраціями Германію у ґрунтах. Високі концентрації Германію зустрічаються в глинистих ґрунтах центральної частини Скандинавського півострову, зокрема, на півдні та на південному сході Фінляндії (у зразках торф'яних ґрунтів), уздовж усього західного узбережжя Норвегії, уздовж східного узбережжя Швеції та в регіоні Меларен⁴⁹. Вміст Германію у верхніх горизонтах ґрунтів США становить у середньому 1,1 мг/кг, з незначними коливаннями від 0,8 мг/кг у легких органічних ґрунтах до 1,5 мг/кг у глинистих і суглинстих ґрунтах⁵⁰. У ґрунтах острова Мауї (штат Гаваї, США) вміст Германію вищий і коливається в межах від 1,7 до 4,5 мг/кг. Найбільш низькі концентрації мікроелементу були виявлені у верхніх горизонтах ґрунтів острова⁵¹. Результати досліджень зразків верхніх горизонтів ґрунтів, відібраних на півдні Середньої Саксонії (Німеччина) показали, що вміст Германію у них варіював від

⁴⁶ Kabata-Pendias A., Szeke B. Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments. Boca Raton : CRC Press, 2015. 468 p. DOI: 10.1201/b18198

⁴⁷ Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany) / O. Wiche et. al. *Journal of Geochemical Exploration*. 2017. Vol. 175. P. 120–129. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.01.008.

⁴⁸ GEMAS: source, distribution patterns and geochemical behaviour of Ge in agricultural and grazing land soils at European continental scale / P. Negrel et. al. *Applied Geochemistry*. 2016. Vol. 72. P. 113–124. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.07.004.

⁴⁹ Geochemical mapping of agricultural soils and grazing land (GEMAS) in Norway, Finland and Sweden – regional report / A. Ladenberger et. al. *SGU-Rapport*, 2012, Vol. 17. 160 p.

⁵⁰ Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton : CRC Press, 2001. 403 p.

⁵¹ Scribner A., Kurtz A., Chadwick O. Germanium sequestration by soil: Targeting the roles of secondary clays and Fe-oxyhydroxides. *Earth and Planetary Science Letters*. 2006. Vol. 243. P. 760–770. DOI: 10.1016/j.epsl.2006.01.051.

1,0 до 4,3 мг/кг (середнє 1,9 мг/кг). Більш високі концентрації Германію були характерні для вологих ґрунтів пасовищ з низьким рН і високим вмістом органічної речовини⁵². На території муніципалітету Фрайберга (Саксонія), ґрунти, що забруднені відходами гірничодобувної промисловості, характеризувалися високими концентраціями Германію (до 7,91 мг/кг)⁵³. Результати одержані при вивченні геохімії мікроелементів у верхньому горизонті ґрунту (2–4 см) із Східного Китаю свідчать, що концентрація Германію у зразках коливалась від 1,3 до 3,4 мг/кг (середнє 2,0 мг/кг). Китайськи вчені стверджують, що концентрація мікроелементів у ґрунтах в основному залежить від хімічного складу материнської породи, а також від клімату, який визначає інтенсивність вивітрювання гірських порід⁵⁴. Порівняно низькі концентрації Германію виявлені у різних типах ґрунтів провінції Кьоннам (Південна Корея), зокрема, у суглинках – 0,27 мг/кг, у супісках – 0,23 мг/кг⁵⁵. Дані наведені у геохімічному атласі Англії та Уельсу свідчать про те, середня концентрація Германію у ґрунтах цих країн становить 1,1 мг/кг. Проте зустрічаються декілька районів з підвищеними концентраціями мікроелементу у ґрунті (>2,4 мг/кг), зокрема це промислово розвинуті території між Ліверпулем, Манчестером, Дербі, Ноттінгемом і Лідом та між Даремом і Ньюкаслем, а також в Озерному краї (Північно-Західна Англія) та на Пеннінах. Райони з низькими концентраціями Германію у ґрунті зустрічаються на території Північно-Східної Англії⁵⁶. Нерівномірно розподілений Германій і в ірландських ґрунтах – мінімальні концентрації його становлять 0,1 мг/кг, а максимальні – 2,58 мг/кг. Рівень Германію 1,5 мг/кг і вище характерний для піщаних ґрунтів, що зустрічаються на південному заході та північному сході Ірландії, а концентрації нижче 0,9 мг/кг – сіро-коричневим підзолистим ґрунтам, що зустрічаються в центрі та на заході країни⁵⁷. На жаль, подібних даних, що характеризують мінеральний склад ґрунтів інших країн світу, у тому числі й України, не знайдено.

⁵² Wiche O., Székely B., Moschner C., Hermann H. Germanium in the soil-plant system – a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25, № 32. P. 31938–31956. DOI: 10.1007/s11356-018-3172-y.

⁵³ Midula P., Wiche O., Wiese P., Andráš P. Concentration and bioavailability of toxic trace elements, germanium, and rare earth elements in contaminated areas of the Davidschacht dumpfield in Freiberg (Saxony). *Freiberg Ecology online*. 2017. Vol. 1, № 2. P. 101–112.

⁵⁴ Trace element geochemistry in topsoil from East China / T. Yang et. al. *Environmental earth sciences*. 2010. Vol. 60, № 3. P. 623–631. DOI: 10.1007/s12665-009-0202-6.

⁵⁵ Germanium contents of soil and crops in Gyeongnam Province / S. T. Lee et. al. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 2005. Vol. 24, № 1. P. 34–39. DOI: 10.5338/KJEA.2005.24.1.034.

⁵⁶ The advanced soil geochemical atlas of England and Wales / B. G. Rawlins et. al. Keyworth : British Geological Survey, 2012. 228 p.

⁵⁷ Soil Geochemical Atlas of Ireland / D. Fay et. al. Teagasc and the Environmental Protection Agency, 2007. 128 p.

6. Германій у рослинах і рослинних продуктах

Поглинання Германію рослинами з ґрунту – найбільш значущий початок шляху біологічної міграції елемента. Величина поглинання рослинами Германію залежить від участі його в біологічних процесах та наявності форм, легкодоступних для рослин. Рослини поглинають Германій кореневою системою, у формі GeO_2 або $\text{Ge}(\text{OH})_4$. Кореневі системи рослин піднімають Германій в розчиненому виді з нижніх шарів ґрунту до верхніх. Після того, як Германій піднятий, він переноситься в стебла та листя рослин, де випадає в осад в наслідок перенасичення кремнієм. Відкладається Германій у вигляді опалових фітолітів у стінках кліток, самих клітках і міжклітковому просторі поблизу поверхні рослини^{58, 59}. При відмиранні рослин, він накопичується в поверхневому горизонті. Незначна кількість його накопичується в шарі перегною. Германій в тканинах рослин формує стійкі комплекси з великим числом функціональних груп⁶⁰. Проте, високі концентрації Германію (вище 5 проміле) токсичні для більшості рослин⁶¹. При надлишку Германію, у рослин спостерігаються різні аномалії розвитку: гігантизм окремих органів (найчастіше – квіток), нерівномірне потовщення стебла, неоднорідність забарвлення та інші. Германій виявлено в тканинах багатьох рослин. Накопичення Германію рослинами залежить від їх видової та сортової приналежності, стадії росту самої рослини, забезпеченості ґрунтів цим елементом, форми германієвих сполук у ґрунтах (неорганічна чи органічна), здатності ґрунтів зберігати лабільні форми Германію та кліматичних умов^{62, 63, 64}. Крім того встановлено, що рослини вирощені на нейтральних ґрунтах (рН = 6,6) накопичують Германію більше, ніж на слаболужних

⁵⁸ Prychid C. J., Rudall P. J., Gregory M. Systematics and biology of silica bodies in monocotyledons. *The Botanical Review*. 2003. Vol. 69, № 4. P. 377–440. DOI: 10.1663/0006-8101(2004)069[0377:SABOSB]2.0.CO;2.

⁵⁹ The ratio of germanium to silicon in plant phytoliths: quantification of biological discrimination under controlled experimental conditions / S. W. Blecker et. al. *Biogeochemistry*. 2007. Vol. 86. № 2. P. 189–199. DOI: 10.1007 / s10533-007-9154-7.

⁶⁰ Wiche O., Székely B., Moschner C., Hermann H. Germanium in the soil-plant system – a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25, № 32. P. 31938–31956. DOI: 10.1007/s11356-018-3172-y.

⁶¹ Keith L. S., Faroon O. M., Maples-Reynolds N., Fowler B. A. Germanium-Handbook on the Toxicology of Metals. Academic Press, 2015. P. 799–816. DOI: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00037-8.

⁶² Germanium accumulation and toxicity in barley / S. J. Halperin et. al. *Journal of Plant Nutrition*. 1995. Vol. 18, № 7. P. 1417–1426. DOI: 10.1080/01904169509364991.

⁶³ Growth characteristics and germanium absorption of rice plant with different germanium concentrations in soil / S. T. Lee et. al. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 2005. Vol. 24, № 1. P. 40–44. DOI: 10.5338/kjea.2005.24.1.040.

⁶⁴ Accumulation and toxicity of germanium in cucumber under different types of germaniums / I. Choi et. al. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2013. Vol. 44, № 20. DOI: 10.1080/00103624.2013.829083.

(рН = 7,8)⁶⁵. Проте, деякі вчені вважають, що акумуляція Германію у рослинах не залежить від запасів його у ґрунтах⁶⁶.

Аналіз літературних джерел свідчить про відсутність широко-масштабних регулярних досліджень, щодо вмісту Германію у різних рослинах, а також про суперечливість деяких експериментальних даних з цього питання. Порівняння результатів досліджень ускладнюється тим, що автори у своїх статтях не завжди вказують рід, вид або сорт рослин, строки їх посадки (осінь чи весна), місце вирощування (поле, теплиця чи лабораторія), регіон вирощування (країна), фазу вегетації рослини, строки збирання врожаю, умови переробки та зберігання та не надають інформацію, щодо типу та хімічного складу ґрунту, на якому вирощувалися рослини. Крім того вчені для визначення концентрації Германію використовують різні способи підготовки зразків для аналізу, різні методики та різні прилади, які не завжди є сертифікованими. Не завжди з тексту статті можна зрозуміти чи значення концентрації Германію у рослинах наводяться із розрахунку на натуральну вологість чи на суху речовину, чи в золі.

Серед рослин, здатних адсорбувати з ґрунту Германій і його сполуки, лідером є женьшень. За результатами досліджень, концентрація Германію у 4-річному корені женьшеню може становити від 0,20 до 5,34 до мкг/г, а в листі – від 0,31 до 6,11 мкг/г, залежно від вмісту його в ґрунті⁶⁷. Германій виявлено у деяких лікарських рослинах та препаратах на основі рослинної сировини, наприклад, у корені кульбаби (0,01–0,23 мкг/г), траві дерева звичайного (0,06 мкг/г), корені дягелю (0,2 мкг/г), корені лопуха (0,02 мкг/г), корені дивесилу (0,003 мкг/г), окопнику лікарському (0,02 мкг/г), насінні вівса молочної стиглості (0,03 мкг/г), алое деревоподібному (0,697–1,219 мкг/г), таблетках алое вера (20,83 мкг/г), таблетках женьшеню (5,48 мкг/г), таблетках імбиру (9,96 мкг/г). Високі концентрації Германію виявлені у часнику вирощеному у Китаї та в Україні, відповідно 2,79 та 3,2 мкг/г^{68,69}.

⁶⁵ Wiche O., Heilmeyer H. Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils. *Minerals Engineering*. 2016. Vol. 92. P. 208–215. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.03.023.

⁶⁶ Determination of germanium in some plants and animals / S. Hara et. al. *Zeitschrift für Naturforschung. C, A journal of biosciences*. 1990. Vol. 45, № 11–12. P. 1250–1252. DOI: 10.1515/znc-1990-11-1227.

⁶⁷ Characteristics of absorption and accumulation of inorganic Germanium in Panax ginseng C. A. Meyer. / J. Y Kang et. al. *Journal of Ginseng Research*. 2011. Vol. 35, № 1. P. 12–20. DOI: 10.5142/jgr.2011.35.1.012.

⁶⁸ McMahon M., Regan F., Hughes H. The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food Chemistry*. 2006. Vol. 97, № 3. P. 411–417. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.018.

⁶⁹ Іваница Л. О., Клімкіна А. Ю., Чмиленко Т. С., Чмиленко Ф. О. Визначення олова та германію з нонілфлуороном і полімерними флокулянтами в рослинних матеріалах. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія : Хімія*. 2016. Вип. 24, № 1. С. 27–35. DOI: 10.15421/081605.

Загальною закономірністю для сільськогосподарських культур є те, що вміст Германію у них знижується у такій послідовності: злакові культури > овочі > фрукти. За літературними даними концентрація Германію у злакових і бобових культурах становить, мкг/г: ячмені та чечевиці – 0,007, сої та твердій пшениці – 0,09, гороху – 0,02, бобах – 0,15⁷⁰; коричневому рисі – 0,097, а шліфованому – 0,123⁷¹. Приблизно на два порядки нижча концентрація Германію в овочах і фруктах. Є дані, що вміст цього мікроелементу у капусті становить 0,893 нг/г, шпинаті – 0,864 та огірку – 0,597 нг/г⁷², банані, залежно від виду – 0,53–1,03 нг/г⁷³. Що стосується трав, то злакові культури акумулюють Германію більше (169–449 нг/г), ніж бобові (15–50 нг/г).

Гриби добре відомі своєю здатністю накопичувати різні метали та металоїди у своїх плодових тілах. Не виключення становить і Германий. Вміст Германію у найпоширеніших видах грибів, зібраних на території України змінюється у широкому інтервалі концентрацій. Найвищі значення зафіксовані для білого гриба (50–60 мкг/г золи), печериць та мухоморів (25–40 мкг/г золи), найнижчі – для польського гриба та моховиків (0,5–3 мкг/г золи)⁷⁴.

Вивчення хімічного складу 5 видів грибів роду *Phellinus*, які використовуються у традиційній східній медицині, показало, що концентрація Германію в них коливалася від 0,32 до 1,70 мкг/г золи⁷⁵. Дещо вищі концентрації Германію (1,32 та 3,18 мкг/г) були виявлені у 2 видах грибів роду *Ganoderma*, які також використовується у народній медицині як лікарський засіб широкого спектру дії⁷⁶. У плодових тілах грибів *Ganoderma lucidum* і *Pleurotus ostreatus*, що

⁷⁰ Коновалова О. Ю., Мітченко Ф. А., Шураєва Т. К., Джан Т. В. Мінеральні елементи лікарських рослин та їх роль у життєдіяльності людини. Київ : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2012. 192 с.

⁷¹ Effect of organic or inorganic selenium and germanium on growth stage of rice / Y. Kim et. al. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 2019. Vol. 38, № 2. С. 96–103. DOI: 10.5338/kjea.2019.38.2.14.

⁷² Jinhui S., Kui J. Adsorptive complex catalytic polarographic determination of germanium in soils and vegetables. *Analytica Chimica Acta*. 1995. Vol. 309, № 1–3. P. 103–109. DOI: 10.1016/0003-2670(95)00027-W.

⁷³ Distinct silicon and germanium pathways in the soil-plant system: Evidence from banana and horsetail / C. Delvigne et. al. *Journal of Geophysical Research*. 2009. Vol. 114. (G2). DOI: 10.1029/2008JG000899.

⁷⁴ Визначення германію в об'єктах довкілля за допомогою метода мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою / О. М. Пономаренко та ін. *Український хімічний журнал*. 2019. Вип. 85, № 4. С. 110–113. DOI: 10.33609/0041-6045.85.4.2019.110-113.

⁷⁵ Chenghom O., Suksringarm J., Morakot N. Mineral composition and germanium contents in some *Phellinus* Mushrooms in the Northeast of Thailand. *Current Research in Chemistry*. 2010. № 2. P. 24–34. DOI: 10.3923/crc.2010.24.34.

⁷⁶ Determination of total germanium in chinese herbal remedies by square-wave catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry at an improved bismuth film electrode / S. Zhong et. al. *International Journal of Electrochemistry*. 2013. № 4. DOI: 10.1155/2013/735019.

були вирощені в експериментальних системах з додаванням Германію, максимальні рівні його доходили до 80 та 70 мкг/г, відповідно⁷⁷.

Дані, щодо вмісту Германію у листі чаю обмежені. У науковій літературі є повідомлення, що найвища концентрація Германію (9 нг/г) була знайдена у зеленому чаї⁷⁸.

7. Германій в продуктах харчування тваринного походження

Основні шляхи надходження Германію в організм сільсько-господарських тварин і птиці – з кормом, питною водою і повітрям, додаткові – внутрішньом'язові та внутрішньочеревні ін'єкції. Експериментально доведено, що сполуки Германію, як органічні, так і неорганічні швидко всмоктуються через слизову оболонку шлунково-кишкового тракту і розподіляються в тканинах і рідинах організму тварин. Германієві сполуки мають виразні ліпофільні властивості, тому легко проникають крізь клітинні мембрани і гематоенцефалічний бар'єр. Акумуляція Германію в організмі тварин може відбуватися у клітинах усіх тканин. При цьому не виявлено будь-якого органу, в якому його концентрація була б значно вищою, ніж в інших. Довше Германій затримується в нирках, печінці, шлунково-кишковому тракті, периферичних нервах і щитоподібній залозі. Органи та тканини за здатністю накопичувати Германій можна розташувати в такому убуваючому порядку: нирки, печінка, легені, шлунок, кишечник, м'язи, серце та мозок^{79, 80, 81}. Крім того, Германій було виявлено у багатьох ферментах організму, таких як гуаніназа, цитохромоксидаза, карбоангідраза, а також у клітинних мембранах і деяких субклітинних органелах, включаючи, мітохондрії та хромосоми⁸².

Основними факторами, що визначають вміст Германію у тваринницькій продукції, напевно, є його рівень у раціонах сільсько-господарських тварин і птиці. Якщо природний фон Германію низький, то його концентрація у тваринницькій продукції також буде низька, наприклад, у яловичині та м'ясі птиці в – 0,001 та 0,0007 мг/кг

⁷⁷ The effects of germanium and selenium on growth, metalloids accumulation and ergosterol content in mushrooms: experimental study in *Pleurotus ostreatus* and *Ganoderma lucidum* / M. Siwulski et. al. *European Food Research and Technology*. 2019. Vol. 245. P. 1799–1810. DOI: 10.1007/s00217-019-03299-9.

⁷⁸ Goodman S. Therapeutic effects of organic germanium. *Medical hypotheses*. 1988. Vol. 26, № 3. P. 207–215. DOI: 10.1016/0306-9877(88)90101-6.

⁷⁹ Kobayashi A., Ogra Y. Metabolism of Tellurium, Antimony and Germanium simultaneously administered to rats. *The Journal of Toxicological Sciences*. 2009. Vol. 34. P. 295–303. DOI: 10.2131/jts.34.295.

⁸⁰ Stewart J., Macintosh D., Allen J., McCarthy J. Germanium, Tin, and Copper. *Patty's Toxicology*. 2012. P. 355–380. DOI: 10.1002/0471435139.tox033.pub2.

⁸¹ Keith L. S., Faroon O. M., Maples-Reynolds N., Fowler B. A. Germanium-Handbook on the Toxicology of Metals. 2015. P. 799–816. DOI: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00037-8.

⁸² Song C. L., Ji C., Jing X. D. Advance in physical and chemical properties of germanium and nutrition functions in animals. *Chinese Journal of Animal Science*. 2005. Vol. 41. P. 64–66.

відповідно, у субпродуктах – 0,002 мг/кг, у молоці – 0,0003 мг/кг, яйцях – 0,001 мг/кг⁸³. Водночас, результати досліджень французьких учених свідчать про те, що рівень Германію у продуктах тваринного походження може бути вищим, і коливатися в певних межах, зокрема, у яловичині – 0,0024–0,0035 мг/кг, м'яси птиці – 0,0014–0,0027, субпродуктах – 0,0048–0,0052, молоці – 0,0005–0,0020 та яйцях – 0,0012–0,0025 мг/кг⁸⁴.

У продукції отриманої з регіонів з підвищеним вмістом Германію у ґрунтах, воді, і як наслідок, у кормових рослинах, його концентрація буде ще вище. Одним із таких районів є Сілезія (Польща), на території якого розташовувався Верхньосілезьський кам'яновугільний басейн, а також добуваються залізні, цинкові, срібно-свинцеві та мідні руди. Середній вміст Германію у молоці корів, що утримуються у Верхній Сілезії становить 37,81 мкг/л, а у Нижній Сілезії – 19,75 мкг/л⁸⁵. Одержані експериментальні дані, які дозволяють з великою часткою впевненості стверджувати, що величина депонування Германію у продукції птахівництва також залежить від рівня його в комбікормах для сільськогосподарської птиці. Так, при введення добавок Ge-132 до складу комбікормів для курей-несучок, концентрація Германію у яйці підвищилась і становила від 26,16 до 48,91 мкг.

Риба займає важливе місце серед харчових продуктів тваринного походження. Риба за вмістом Германію не поступається м'ясу сільськогосподарських тварин і птиці, а іноді має перевагу за цим показником. Вчені дослідили, що концентрація Германію у рибі коливається в межах від 0,0023 до 0,0033 мг/кг. Проте, інші наукові дані свідчать про те, що окремі види риб, наприклад сардина, можуть накопичувати у м'язовій тканині до 0,009 мг/кг Германію. В інших морепродуктах (молюски та ракоподібні) середній вміст Германію становить 0,002 мг/кг, з максимальним рівнем 0,005 мг/кг у мідій та крабів⁸⁶.

Наскільки нам відомо, у науковій літературі немає ніяких даних, щодо вмісту Германію в меду. Напевно, концентрації цього мікроелементу в медові дуже низькі і знаходяться на рівні нижче меж виявлення всіма відомими аналітичними методами.

⁸³ Rose M., Baxter M., Brereton N., Baskaran C. Christina Baskaran. Dietary exposure to metals and other elements in the 2006 UK Total Diet Study and some trends over the last 30 years. *Food Additives and Contaminants*. 2010. Vol. 27, № 10. P. 1380–1404. DOI: 10.1080/19440049.2010.496794.

⁸⁴ French Agency for Food, Environmental and Occupational Health Safety. Second French Total Diet Study (TDS 2) Report 1. Inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens. ANSES. 2011. P. 1–77.

⁸⁵ The content of microelements and trace elements in raw milk from cows in the Silesian Region / Z. Dobrzański et. al. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2005. Vol. 14, № 5. P. 685–689.

⁸⁶ Zhaoxin T. Effects of different dosage of Ge-132 on germanium enrichment and chotesterol contents in eggs. *Heilongjiang Journal of Animal Science and Veterinary Medicine*. 1995. Vol. 4.

8. Рівні споживання Германію з продуктами харчування та потреба у ньому людини

З огляду на викладене вище, вода і харчові продукти є основними джерелами надходження Германію в організм людини. Аналіз фактичного споживання Германію населенням деяких країн світу показав, що більшість людей отримує з продуктами харчування і водою незначну кількість цього мікроелемента. Так, у Великобританії середньодобове споживання Германію дорослими людьми знаходиться в діапазоні 0,001–0,018 мкг/кг маси тіла, дітьми (1,5–4,5 роки) – 0,002–0,053, підлітками (4–18 років) – 0,001–0,032, людьми похилого віку – 0,001–0,016 мкг/кг маси тіла. Аналіз мікроелементного складу добових раціонів харчування, відібраних у Франції показав, що середні значення надходження Германію в організм дорослих і дітей дещо вищі, ніж у Великобританії, і становлять відповідно 0,042–0,088 мкг/кг маси тіла та 0,058–0,1218 мкг/кг маси тіла. Науковими дослідженнями доведено, що для нормального функціонування антиоксидантної та імунної систем живих організмів потрібні мікродози Германію. Вчені та медики притримуються думки, що добова норма споживання Германію для людини становить 0,8–1,6 мг. Проте, на сьогодні експерти ФАО/ВООЗ ще не встановили офіційні норми споживання Германію для різних категорій населення, за якими можна робити висновок щодо повноцінності раціонів їх харчування. Слід також відмітити, що потреба людини в Германію носить індивідуальний характер і є змінною величиною, яка залежить від фізіологічного стану організму, виду діяльності (розумова чи фізична) рівня фізичної активності та стану здоров'я, що вимагає постійної корекції його надходження в організм з їжею. Дефіцит Германію в організмі посилює стан гіпоксії в організмі за умов фізичних навантажень, дії стресових чинників, внаслідок чого може порушуватись робота органів і систем. При недостатньому надходженні Германію в організм людини підвищується ризик виникнення і розвитку інфекції, серцево-судинних захворювань (ішемічної хвороби серця, інсульту), остеопорозу, онкологічних захворювань, артриту, різних станів імунодефіциту. У крові підвищується рівень холестерину^{87, 88}. Припускають, що дефіцит Германію є одним із факторів, що сприяє розвитку рідкісного ендемічного захворювання – хвороби Кашина-Бека⁸⁹.

⁸⁷ Стадник А. М., Биць Г. О., Стадник О. А. Біологічна роль германію в організмі тварин та людини. *Науковий вісник Львівської національної академії ветеринарної медицини ім. С. З. Гжицького*. 2006. Вип. 8, № 2. С. 185–174.

⁸⁸ Саханда І. В. Препарати германію та їх застосування в медицині. *Український науково-медичний молодіжний журнал*. 2014. № 4. С. 83–86.

⁸⁹ Peng X., Lingxia Z., Schrauzer G. N., Xiong G. Selenium, boron, and germanium deficiency in the etiology of Kashin-Beck disease. *Biological Trace Element Research*. 2004. Vol. 77, № 3. P. 193–197. DOI: 10.1385/BTER:77:3:19.3.

Експерти Агентства по харчовим стандартам прийшли до висновку, що Германій, який міститься у незначних кількостях в раціонах харчування людей не викликає токсичні ефекти^{90, 91}. Проте, тривале вживання неорганічних препаратів Германію, основним компонентом яких є діоксид Германію або лактат-цитрат Германію, приводить до серйозних побічних ефектів, включаючи різні дисфункції органів і навіть смерть. Основними органами-мішенями Германію є нирки, м'язи, нерви та печінка. Первинними симптомами інтоксикації є втрата ваги, втома, розлади шлунково-кишкового тракту (нудота, блювання, відсутність апетиту та діарея), анемія, м'язова слабкість. Тривала інтоксикація викликає гостру ниркову недостатність^{92, 93}. У деяких пацієнтів ниркова функція залишалася порушеною навіть після відміни германієвих препаратів⁹⁴. У випадку розвитку хронічної інтоксикації германієм, виявлено його високу концентрацію у щитоподібній залозі, головному та спинному мозку, поперековому м'язі, сідничному нерві, порожнистій кишці, печінці та нирках⁹⁵. У зв'язку з цим, було висловлено припущення, що будь-які продукти з високим вмістом Германію, можуть становити небезпеку для здоров'я людини.

ВИСНОВКИ

Аналізуючи вже встановлені на цей час дані, ми зробили спробу інтегровано систематизувати результати наукових досліджень і відкриття вчених з різних галузей науки, щодо закономірностей розповсюдження, міграції та накопичення Германію у природному та соціальному середовищі. Аналіз літературних джерел свідчить про відсутність широкомасштабних регулярних досліджень, щодо вмісту Германію у різних компонентах довілля. Встановлені концентрації Германію у воді, ґрунті, рослинах, продуктах харчування, вказують на те, що не тільки хіміко-мінералогічна складова природних вод і ґрунтів, а й біогенні та техногенні процеси визначають рівень надходження

⁹⁰ COT. Committee on Toxicity statement on the 2006 UK total diet study of metals and other elements. 2008.

⁹¹ Menchikov L. G., Popov A. V. Physiological activity of trace element Germanium including anticancer properties. *Biomedicines*. 2023. Vol. 11, № 6. P. 1535. DOI: 10.3390/biomedicines11061535.

⁹² Accumulation of germanium in the tissues of a long-term user of germanium preparation died of acute renal failure / N. Nagata et. al. *The Journal of Toxicological Sciences*. 1985. Vol. 10, № 4. P. 333–341. DOI: 10.2131/jts.10.333.

⁹³ Germanium intoxication with sensory ataxia / T. Asaka et. al. *Journal of the Neurological Sciences*. 1995. Vol. 130, № 2. P. 220–223. DOI: 10.1016/0022-510X(95)00032-W.

⁹⁴ Van der Spoel J. I., Stricker B. H., Esseveld M. R., Schipper M. E. Dangers of dietary germanium supplements. *Lancet*. 1990. Vol. 336, № 8707. P. 117. DOI: 10.1016/0140-6736(90)91632-K.

⁹⁵ Chen T.-J., Lin C.-H. Germanium: Environmental Pollution and Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health*. 2011. P. 927–933. DOI: 10.1016/B978-0-444-52272-6.00477-3.

цього мікроелемента в організм людини. Водночас деякі експериментальні дані з цього питання мають поодинокий характер або суперечливі і потребують пояснення або подальшого вивчення. Крім того, різні вчені при визначенні концентрації Германію в одних і тих же біологічних об'єктах використовують різні способи підготовки зразків для аналізу, різні методики та різні прилади, що ускладнює порівняння результатів досліджень. На думку вчених, труднощі кількісного аналізу, пов'язані з різноманіттям форм Германію і їх кристалічних модифікацій, а також із способами перевірки правильності визначення форм і концентрацій. Подальші комплексні еколого-токсикологічні дослідження рівнів та закономірностей міграції та накопичення Германію в навколишньому середовищі необхідні передусім для мінімізації негативних наслідків для здоров'я людей, пов'язаних з небезпечними концентраціями цього мікроелемента.

АНОТАЦІЯ

У цій роботі зроблена спроба узагальнити відомості, опубліковані в науковій літературі, щодо розподілу, міграції та накопиченню хімічних форм Германію в природному середовищі, причому основна увага приділена вмісту цього мікроелемента різних компонентах довкілля. Незважаючи на те, що Германій виявлено в літосфері, гідросфері та атмосфері, у мінерально-геохімічному відношенні це один із найменш вивчених елементів. Він належить до рідкісних розсіяних елементів з відносно високою міграційною здатністю у земній корі та на її поверхні. Залежно від фізико-хімічних умов мінерало- і літогенезу Германій може проявляти різні властивості, що визначає різноманіття шляхів його міграції. Характер і форма міграції Германію у природному середовищі обумовлені не тільки його хімічними властивостями, а й складною сукупністю реакцій взаємодії з різноманітними адендами підземних вод, гранулометричним і хіміко-мінералогічним складом ґрунтоутворюючих порід і ґрунтів, біогенними та техногенними процесами. Як показали дослідження, вміст Германію у природних водах, ґрунтах та рослинах може коливатися в досить широких межах і залежить від багатьох чинників. Зокрема, концентрація його у підземних і поверхневих водах залежить від природного геологічного середовища, тиску, температури, метеорологічних і антропогенних факторів; у ґрунтах – від їх типу, регіону, особливостей ґрунтоутворюючих процесів, хімічного складу материнських порід, кліматичних умов та кількості органічної речовини; у рослинах – від їх видової та сортової приналежності, стадії росту самої рослини, забезпеченості ґрунтів цим елементом, форми германієвих сполук у ґрунтах (неорганічна чи органічна), здатності

ґрунтів зберігати лабільні форми Германію та кліматичних умов. Аналіз фактичного вмісту Германію в раціонах харчування свідчить про недостатній рівень забезпеченості організму людини цим мікроелементом, через низькі концентрації його в продуктах харчування та воді. Проте, було висловлено припущення, що будь-які продукти з високим вмістом Германію, можуть становити небезпеку для здоров'я людини, через його токсичні ефекти.

Література

1. Enghag P. Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications. John Wiley & Sons, 2008. 1309 p.
2. Burdette S., Thornton B. The germination of germanium. *Nature Chemistry*. 2018. Vol. 10. P. 244. DOI: 10.1038/nchem.2935.
3. Історія хімії / О. М. Камінський та ін. Житомир : Видавництво ЖДУ ім. І. Франка, 2019. 197 с.
4. Rochow E. G., Abel E. W. The chemistry of germanium: tin and lead. Pergamon Press, 1973. P. 1–41. DOI: 10.1016/B978-0-08-018854-6.50009.
5. Derry L. A. Germanium. Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Cham : Springer, 2018. P. 615–617. DOI: 0.1007/978-3-319-39312-4_235.
6. Hu Z., Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: a revision and update. *Chemical Geology*. 2008. Vol. 253, № 3. P. 205–221. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2008.05.010.
7. Laznicka P. Quantitative relationships among giant deposits of metals. *Economic Geology*. 1999. Vol. 94. P. 455–473. DOI: 10.2113/gsecongeo.94.4.455.
8. Ruiz A. G., Sola P. C., Palmerola N. M. Germanium: current and novel recovery processes. Advanced material and device applications with germanium. London : In Tech Open, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.77997.
9. Höll R., Kling M., Schroll E. Metallogenesis of germanium – a review. *Ore Geology Reviews*. 2007. Vol. 30. P. 145–180. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2005.07.034.
10. Frenzel M., Ketris M P., Gutzmer J. On the geological availability of germanium. *Miner Deposita*. 2014. Vol. 49. P. 471–486. DOI: 10.1007/s00126-013-0506-z.
11. Bernstein L. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. Vol. 49, № 11. P. 2409–2422. DOI: 10.1016/0016-7037 (85)90241-8.

12. Rosenberg E. Germanium: Environmental occurrence, importance and speciation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2009. № 8. P. 29–57. DOI: 10.1007/s11157-008-9143-x.
13. Seredin V., Finkelman R. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*. 2008. Vol. 76, № 4. P. 253–289. DOI: 10.1016/j.coal.2008.07.016.
14. Melcher F., Buchhloz P. Germanium. Critical metals handbook. *John Wiley Sons*. 2014. P. 177–203. DOI: 10.1002/9781118755341.ch8.
15. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical report) / J. Meija et. al. *Pure and Applied Chemistry*. 2016. Vol. 88, № 3. P. 293–306. DOI: 10.1515/pac-2015-0503.
16. Rouxel O. J., Luais B. Germanium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2017. Vol. 82, № 1. P. 601–656. DOI: 10.2138/rmg.2017.82.14.
17. Meng Y. M., Hu R. Z. Minireview: advances in germanium isotope analysis by multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical Letters*. 2018. Vol. 51, № 5. P. 627–647. DOI: 10.1080/00032719.2017.1350965.
18. Gross J. L., Thoennessen M. Discovery of gallium, germanium, lutetium, and hafnium isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 2012, Vol. 98, № 5. P. 983–1002. DOI: 10.1016/j.adt.2011.09.004.
19. Braman R. S., Tompkins M. A. Atomic emission spectrometric determination of antimony, germanium, and methylgermanium compounds in the environment. *Analytical Chemistry*. 1978. Vol. 50, № 8. P. 1088–1093. DOI: 10.1021/ac50030a021.
20. Vouk V. B., Piver W. T. Metallic elements in fossil fuel combustion products: amounts and form of emissions and evaluation of carcinogenicity and mutagenicity. *Environmental health perspectives*. 1983. Vol. 47. P. 201–225. DOI: 10.1289/ehp.8347201.
21. Epidemiological survey of workers exposed to inorganic germanium compounds / B. Swennen et. al. *Occupational and environmental medicine*. 2000. Vol. 57, № 4. P. 242–248. DOI: 10.1136/oem.57.4.242.
22. Eriksson J. Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in oil and crops. Stockholm : Swedish Environmental Protection Agency, 2001. P. 1–69.
23. Skwarczynska-Wojasa A., Piech A., Wojton A. Determination of germanium and other trace elements concentration in mineral waters of Low Beskid (Poland) used for crenotherapy. *Environmental Earth Sciences*. 2021. Vol. 80, № 2. P. 57. DOI: 10.1007/s12665-020-09344-1.
24. Froelich P. N. Jr., Andreae M. O. The marine geochemistry of germanium: ekasilicon. *Science*. 1981. Vol. 213, № 4504. P. 205–207. DOI: 10.1126/science.213.4504.205.

25. Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B. Trace Elements from Soil to Human. Berlin : Sprunge, 2007. 550 p. DOI: 10.1007/978-3-540-32714-1.
26. Hambrick G. A., Froelich P. N., Andreae M. O., Lewis B. L. Determination of methylgermanium species in natural waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Analytical Chemistry*. 1984. Vol. 6, № 3. P. 421–424. DOI: 10.1021/ac00267a027.
27. Wood S., Samson I. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews*. 2006. Vol. 28, № 1. P. 57–102. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2003.06.002.
28. Lewis B., Andreae M., Froelich P., Mortlock R. A review of the biogeochemistry of germanium in natural waters. *Science of The Total Environment*. 1988. Vol. 73, № 1–2. P. 107–120. DOI: 10.1016/0048-9697(88)90191-X.
29. Sutton J., Ellwood M., Maher W., Croot P. Oceanic distribution of inorganic germanium relative to silicon: Germanium discrimination by diatoms. *Global Biogeochemical Cycles*. 2010. Vol. 24. GB2017. DOI: 10.1029/2009GB003689.
30. Geochemistry of germanium in thermal waters of the Jelenia Góra geothermal system (Sudetes, Poland): solute relationships and aquifer mineralogy / D. Dobrzyński et. al. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*. 2023. Vol. 93, № 3. P. 323–344. DOI:10.14241/asgp.2023.08.
31. Elmi S. A. Gallium and germanium distribution in geothermal water. *Geothermal Training Programme, Reports*. 2009. № 5. P. 1–13.
32. Criaud A., Fouillac C. Etude des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif Central Français. II. Comportement de quelques métaux en trace, de l'arsenic, de l'antimoine et du germanium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. Vol. 50, № 8. P. 1573–1582. DOI: 10.1016/0016-7037(86)90120-1.
33. Uzumasa Y., Nasu Y., Toshiko S. Chemical investigations of hot springs in Japan: XLIX. Germanium contents of hot springs. Nippon Kagaku Zasshi. *Journal of the Chemical Society of Japan*. 1959. Vol. 80. P. 1118–1128.
34. Koga A. Germanium, molybdenum, copper and zinc in New Zealand thermal waters. *New Zealand Journal of Science*. 1967. Vol. 10. P. 428–446.
35. Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal vents and plumes / R. A. Mortlock et. al. *Earth and Planetary Science Letters*. 1993. Vol. 119, № 3. P. 365–378. DOI: 10.1016/0012-821X(93)90144-X.
36. Dobrzyński D., Boguszevska-Czubara A., Sugimori K. Hydrogeochemical and biomedical insights into germanium potential of curative waters: a case study of health resorts in the Sudetes Mountains

(Poland). *Environ Geochem Health*. 2018. Vol. 40, № 4. P. 1355–1375. DOI: 10.1007/s10653-017-0061-0.

37. Tziritis E., Kelepertzis A. Trace and ultra-trace element hydro-chemistry of Lesvos thermal springs. *Advances in the Research of Aquatic Environment. Environmental Earth Sciences*. Berlin, Heidelberg : Springer. 2011. P. 185–195. DOI: 10.1007/978-3-642-24076-8_22.

38. Arnórsson S. Germanium in Icelandic geothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. Vol. 48, № 12. P. 2489–2502. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90300-4.

39. Reimann C., Birke M. *Geochemistry of European bottled water*. Stuttgart : Borntraeger Science Publishers, 2010. 268 p.

40. Dobrzyński D., Boguszewska-Czubarara A., Sugimori K. Hydro-geochemical and biomedical insights into germanium potential of curative waters: a case study of health resorts in the Sudetes Mountains (Poland). *Environ Geochem Health*. 2018. Vol. 40, № 4. P. 1355–1375. DOI: 10.1007/s10653-017-0061-0

41. Суярко В. Г. Геохімія рідкісних елементів у підземних водах гідротермальних систем Донбасу. *Мінералогічний журнал*. 2001. Вип. 23, № 1. С. 80–87.

42. A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC– CNRC) / D. Yeghicheyan et. al. *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 2001. Vol. 25, № 2–3. P. 465–474. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2001.tb00617.x.

43. A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC-CNRC) / D. Yeghicheyan et. al. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2013. Vol. 37, № 4. P. 449–467. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x.

44. Dissolved trace elements in river water: spatial distribution and the influencing factor, a study for the pearl river delta economic zone, China / T. P. Ouyang et. al. *Environmental Geology*. 2006. Vol. 49. P. 733–742. DOI: 10.1007/s00254-005-0118-8.

45. Zhang M., Zhang M. Assessing the impact of leather industry to water quality in the Aoijing watershed in Zhejiang province, China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2006. Vol. 115, № 1–3. P. 321–333. DOI: 10.1007/s10661-006-6557-1.

46. Kabata-Pendias A., Szteke B. *Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments*. Boca Raton : CRC Press, 2015. 468 p. DOI: 10.1201/b18198

47. Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany) /

O. Wiche et. al. *Journal of Geochemical Exploration*. 2017. Vol. 175. P. 120–129. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.01.008.

48. GEMAS: source, distribution patterns and geochemical behaviour of Ge in agricultural and grazing land soils at European continental scale / P. Negrel et. al. *Applied Geochemistry*. 2016. Vol. 72. P. 113–124. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.07.004.

49. Geochemical mapping of agricultural soils and grazing land (GEMAS) in Norway, Finland and Sweden – regional report / A. Ladenberger et. al. *SGU-Rapport*, 2012, Vol. 17. 160 p.

50. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton : CRC Press, 2001. 403 p.

51. Scribner A., Kurtz A., Chadwick O. Germanium sequestration by soil: Targeting the roles of secondary clays and Fe-oxyhydroxides. *Earth and Planetary Science Letters*. 2006. Vol. 243. P. 760–770. DOI: 10.1016/j.epsl.2006.01.051.

52. Wiche O., Székely B., Moschner C., Hermann H. Germanium in the soil-plant system – a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25, № 32. P. 31938–31956. DOI: 10.1007/s11356-018-3172-y.

53. Midula P., Wiche O., Wiese P., Andráš P. Concentration and bioavailability of toxic trace elements, germanium, and rare earth elements in contaminated areas of the Davidschacht dump-field in Freiberg (Saxony). *Freiberg Ecology online*. 2017. Vol. 1, № 2. P. 101–112.

54. Trace element geochemistry in topsoil from East China / T. Yang et. al. *Environmental earth sciences*. 2010. Vol. 60, № 3. P. 623–631. DOI: 10.1007/s12665-009-0202-6.

55. Germanium contents of soil and crops in Gyeongnam Province / S. T. Lee et. al. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 2005. Vol. 24, № 1. P. 34–39. DOI: 10.5338/KJEA.2005.24.1.034.

56. The advanced soil geochemical atlas of England and Wales / B. G. Rawlins et. al. *Keyworth : British Geological Survey*, 2012. 228 p.

57. *Soil Geochemical Atlas of Ireland* / D. Fay et. al. *Teagasc and the Environmental Protection Agency*, 2007. 128 p.

58. Prychid C. J., Rudall P. J., Gregory M. Systematics and biology of silica bodies in monocotyledons. *The Botanical Review*. 2003. Vol. 69, № 4. P. 377–440. DOI: 10.1663/0006-8101(2004)069[0377:SABOSB]2.0.CO;2.

59. The ratio of germanium to silicon in plant phytoliths: quantification of biological discrimination under controlled experimental conditions / S. W. Blecker et. al. *Biogeochemistry*. 2007. Vol. 86. № 2. P. 189–199. DOI: 10.1007 / s10533-007-9154-7.

60. Wiche O., Székely B., Moschner C., Hermann H. Germanium in the soil-plant system – a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25, № 32. P. 31938–31956. DOI: 10.1007/s11356-018-3172-y.

61. Keith L. S., Faroon O. M., Maples-Reynolds N., Fowler B. A. Germanium-Handbook on the Toxicology of Metals. Academic Press, 2015. P. 799–816. DOI: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00037-8.

62. Germanium accumulation and toxicity in barley / S. J. Halperin et. al. *Journal of Plant Nutrition*. 1995. Vol. 18, № 7. P. 1417–1426. DOI: 10.1080/01904169509364991.

63. Growth characteristics and germanium absorption of rice plant with different germanium concentrations in soil / S. T. Lee et. al. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 2005. Vol. 24, № 1. P. 40–44. DOI: 10.5338/kjea.2005.24.1.040.

64. Accumulation and toxicity of germanium in cucumber under different types of germaniums / I. Choi et. al. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2013. Vol. 44, № 20. DOI: 10.1080/00103624.2013.829083.

65. Wiche O., Heilmeyer H. Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils. *Minerals Engineering*. 2016. Vol. 92. P. 208–215. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.03.023.

66. Determination of germanium in some plants and animals / S. Hara et. al. *Zeitschrift für Naturforschung. C, A journal of biosciences*. 1990. Vol. 45, № 11–12. P. 1250–1252. DOI: 10.1515/znc-1990-11-1227.

67. Characteristics of absorption and accumulation of inorganic Germanium in Panax ginseng C.A. Meyer. / J. Y Kang et. al. *Journal of Ginseng Research*. 2011. Vol. 35, № 1. P. 12–20. DOI: 10.5142/jgr.2011.35.1.012.

68. McMahan M., Regan F., Hughes H. The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food Chemistry*. 2006. Vol. 97, № 3. P. 411–417. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.018.

69. Іваниця Л. О., Клімкіна А. Ю., Чмиленко Т. С., Чмиленко Ф. О. Визначення олова та германію з нонілфлуороном і полімерними флокулянтами в рослинних матеріалах. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія : Хімія*. 2016. Вип. 24, № 1. С. 27–35. DOI: 10.15421/081605.

70. Коновалова О. Ю., Мітченко Ф. А., Шураєва Т. К., Джан Т. В. Мінеральні елементи лікарських рослин та їх роль у життєдіяльності людини. Київ : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2012. 192 с.

71. Effect of organic or inorganic selenium and germanium on growth stage of rice / Y. Kim et. al. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 2019. Vol. 38, № 2. С. 96–103. DOI: 10.5338/kjea.2019.38.2.14.

72. Jinhui S., Kui J. Adsorptive complex catalytic polarographic determination of germanium in soils and vegetables. *Analytica Chimica Acta*. 1995. Vol. 309, № 1–3. P. 103–109. DOI: 10.1016/0003-2670(95)00027-W.

73. Distinct silicon and germanium pathways in the soil-plant system: Evidence from banana and horsetail / C. Delvigne et. al. *Journal of Geophysical Research*. 2009. Vol. 114. (G2). DOI: 10.1029/2008JG000899.

74. Визначення германію в об'єктах довкілля за допомогою метода мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою / О. М. Пономаренко та ін. *Український хімічний журнал*. 2019. Вип. 85, № 4. С. 110–113. DOI: 10.33609/0041-6045.85.4.2019.110-113.

75. Chenghom O., Suksringarm J., Morakot N. Mineral composition and germanium contents in some Phellinus Mushrooms in the Northeast of Thailand. *Current Research in Chemistry*. 2010. № 2. P. 24–34. DOI: 10.3923/crc.2010.24.34.

76. Determination of total germanium in chinese herbal remedies by square-wave catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry at an improved bismuth film electrode / S. Zhong et. al. *International Journal of Electrochemistry*. 2013. № 4. DOI: 10.1155/2013/735019.

77. The effects of germanium and selenium on growth, metalloids accumulation and ergosterol content in mushrooms: experimental study in *Pleurotus ostreatus* and *Ganoderma lucidum* / M. Siwulski et. al. *European Food Research and Technology*. 2019. Vol. 245. P. 1799–1810. DOI: 10.1007/s00217-019-03299-9.

78. Goodman S. Therapeutic effects of organic germanium. *Medical hypotheses*. 1988. Vol. 26, № 3. P. 207–215. DOI: 10.1016/0306-9877(88)90101-6.

79. Kobayashi A., Ogra Y. Metabolism of Tellurium, Antimony and Germanium simultaneously administered to rats. *The Journal of Toxicological Sciences*. 2009. Vol. 34. P. 295–303. DOI: 10.2131/jts.34.295.

80. Stewart J., Macintosh D., Allen J., McCarthy J. Germanium, Tin, and Copper. *Patty's Toxicology*. 2012. P. 355–380. DOI: 10.1002/0471435139.tox033.pub2.

81. Keith L. S., Faroon O. M., Maples-Reynolds N., Fowler B. A. Germanium-Handbook on the Toxicology of Metals. 2015. P. 799–816. DOI: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00037-8.

82. Song C. L., Ji C., Jing X. D. Advance in physical and chemical properties of germanium and nutrition functions in animals. *Chinese Journal of Animal Science*. 2005. Vol. 41. P. 64–66.

83. Rose M., Baxter M., Brereton N., Baskaran C. Christina Baskaran. Dietary exposure to metals and other elements in the 2006 UK Total Diet Study and some trends over the last 30 years. *Food Additives and*

Contaminants. 2010. Vol. 27, № 10. P. 1380–1404. DOI: 10.1080/19440049.2010.496794.

84. French Agency for Food, Environmental and Occupational Health Safety. Second French Total Diet Study (TDS 2) Report 1. Inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens. ANSES. 2011. P. 1–77.

85. The content of microelements and trace elements in raw milk from cows in the Silesian Region / Z. Dobrzański et. al. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2005. Vol. 14, № 5. P. 685–689.

86. Zhaoxin T. Effects of different dosage of Ge-132 on germanium enrichment and cholesteryl contents in eggs. *Heilongjiang Journal of Animal Science and Veterinary Medicine*. 1995. Vol. 4.

87. Стадник А. М., Биць Г. О., Стадник О. А. Біологічна роль германію в організмі тварин та людини. *Науковий вісник Львівської національної академії ветеринарної медицини ім. С. З. Гжицького*. 2006. Вип. 8, № 2. С. 185–174.

88. Саханда І. В. Препарати германію та їх застосування в медицині. *Український науково-медичний молодіжний журнал*. 2014. № 4. С. 83–86.

89. Peng X., Lingxia Z., Schrauzer G. N., Xiong G. Selenium, boron, and germanium deficiency in the etiology of Kashin-Beck disease. *Biological Trace Element Research*. 2004. Vol. 77, № 3. P. 193–197. DOI: 10.1385/BTER:77:3:19.3.

90. COT. Committee on Toxicity statement on the 2006 UK total diet study of metals and other elements. 2008.

91. Menchikov L. G., Popov A. V. Physiological activity of trace element Germanium including anticancer properties. *Biomedicines*. 2023. Vol. 11, № 6. P. 1535. DOI: 10.3390/biomedicines11061535.

92. Accumulation of germanium in the tissues of a long-term user of germanium preparation died of acute renal failure / N. Nagata et. al. *The Journal of Toxicological Sciences*. 1985. Vol. 10, № 4. P. 333–341. DOI: 10.2131 / jts.10.333.

93. Germanium intoxication with sensory ataxia / T. Asaka et. al. *Journal of the Neurological Sciences*. 1995. Vol. 130, № 2. P. 220–223. DOI: 10.1016 / 0022-510X (95) 00032-W.

94. Van der Spoel J. I., Stricker B. H., Esseveld M. R., Schipper M. E. Dangers of dietary germanium supplements. *Lancet*. 1990. Vol. 336, № 8707. P. 117. DOI: 10.1016/0140-6736(90)91632-K.

95. Chen T.-J., Lin C.-H. Germanium: Environmental Pollution and Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health*. 2011. P. 927–933. DOI: 10.1016/B978-0-444-52272-6.00477-3.

Information about the authors:

Sobolieva Svitlana Vasylivna,

Candidate of Agricultural Sciences,
Associate Professor at the Department of Technology of Feed,
Feed Additives and Animal Feeding,
Bila Tserkva National Agrarian University
8/1, Soborna sq., Bila Tserkva, Kyiv region, 09117, Ukraine

Petryshak Olga Yosypivna,

Candidate of Agricultural Sciences,
Associate Professor at the Department of Technology Production and
Processing of Small Animal Products,
Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and
Biotechnologies of Ukraine
50, Pekarska str., Lviv, 79010, Ukraine

Petryshak Roman Anatoliiovych,

Candidate of Agricultural Sciences,
Associate Professor at the Department of Animal Feeding and Feed
Technology,
Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and
Biotechnologies of Ukraine
50, Pekarska str., Lviv, 79010, Ukraine