МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.04.071
УДК 550.4(477.87)

Н.О. Крюченко, д-р геол. наук, проф., зав. від.
E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-8774-9089
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

БІОГЕОХІМІЯ ФТОРУ В ҐРУНТАХ, ДИКОРОСЛИХ ЯГОДАХ І ГРИБАХ СВИДОВЕЦЬКОГО МАСИВУ КАРПАТСЬКОГО БІОСФЕРНОГО ЗАПОВІДНИКА

Представлено результати досліджень вмісту водорозчинного фтору у ґрунтах, ягодах рослин родини вересових — брусниця (Vaccinium vitis-idaea), журавлина (Oxycoccus), лохина (Vaccinium uliginosum), водяника чорна (Empetrum nigrum) та плодових тіл грибів — підосичник (Leccinum aurantiacum), підберезовик (Leccinum scabrum), сироїжка (Russula Pers.) середньогірського поясу Свидовецького масиву (гора Близниця) Карпатського біосферного заповідника. Аналізи фтору виконано за допомогою спектрометричного методу із алізарин-комплексоном на спектрофотометрі Specol 11. Установлено, що ягоди брусниці вміщують фтору у п'ять разів більше, ніж водяники чорної (14,1 мг/кг та 2,9 мг/кг відповідно), ягоди лохини та журавлини мають приблизно однаковий вміст — 10—10,7 мг/кг. У плодових тілах грибів найбільший вміст фтору, мг/кг: в сироїжці — 16,1, підосичнику — 11,4, підберезовику — 8,1. За коефіцієнтом біологічного поглинання (A_x) за надходженням фтору з ґрунту до ягід та грибів виявлено такий ряд (від більшого до меншого): для ягід брусниці характерно сильне біологічне накопичення фтору (10—15), ягід журавлини та лохини — слабке накопичення (8—12), ягід водяники чорної — середній та слабкий захват (0,2—3); гриби — сироїжка і підберезовик мають сильне накопичення (10—15), підосичник — слабке накопичення (8—11). Ці ряди збігаються із вмістом фтору у ягодах і грибах. Тобто переважна частина фтору у ягоди і гриби заповідника надходить з ґрунту, що дає змогу дійти висновку про чистоту атмосферного повітря відносно фтору. Простежено кореляційні зв'язки між F та іншими хімічними елементами — Ca, Fe, Mg, P, K, Na і H_2O, а також нутрієнтами — моно- і дисахаридами (сахара), вітаміном С у ягодах і грибах. Виявлено спільні особливості: сильний ($R^2 > 0,8$) негативний кореляційний зв'язок: F — Ca, F — H_2O, F — вітамін С; сильний позитивний зв'язок: F — P.

Ключові слова: *фтор, ягоди, гриби, хімічний склад, кореляційні зв'язки, гора Близниця, Карпатський біосферний заповідник.*

Вступ. Карпати — регіон України, де зберігаються природні комплекси у їхньому початковому вигляді. Більше половини території покрито лісами, зокрема давніми, які століттями росли практично без впливу людини. Саме заповідні зони є стабільною геохімічною системою, де геохімічні процеси відбуваються без техногенного тиску. Вивчення міграційних процесів хімічних елементів у цих системах є дуже важливим, оскільки результати досліджень надалі стають еталоном для екологічної оцінки територій.

Фтор входить до числа біологічно активних елементів і впливає на фізіологічні про-

Цитування: Крюченко Н.О. Біогеохімія фтору в ґрунтах, дикорослих ягодах і грибах Свидовецького масиву Карпатського біосферного заповідника. *Мінерал. журн.* 2024. **46**, № 4. С.71—80. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.04.071

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2024. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

цеси в живих організмах всіх трофічних рівнів, викликаючи у багатьох випадках патологічні зміни. Біологічно активні добавки з натуральних продуктів заповідних зон можуть стати у пригоді під час регулювання потреби за фторидної недостатності у населення. На території Закарпаття вміст фтору у об'єктах довкілля є недостатнім. Ягоди Закарпаття займають пріоритетне місце в ягодотерапії та можуть бути використані як біодобавки для регулювання балансу фтору в організмі.

Головна **мета** дослідження — визначити вміст фтору в дикорослих ягодах і плодових тілах грибів території Свидовецького масиву Карпатського біосферного заповідника (КБЗ), виявити кореляційні зв'язки між F та іншими хімічними елементами — Ca, Fe, Mg, P, K, Na і H_2O та нутрієнтами — моно- і дисахаридами (сахара), вітаміном С.

Об'єкт дослідження — буроземні ґрунти, дикорослі ягоди рослин родини вересових — брусниця (*Vaccinium vitis-idaea*), журавлина (*Oxycoccus*), лохина (*Vaccinium uliginosum*), водяника чорна (*Empetrum nigrum*) та гриби — підосичник (*Leccinum aurantiacum*) підберезовик (*Leccinum scabrum*), сироїжка (*Russula Pers.*) території КБЗ.

Предмет дослідження — вміст водорозчинного фтору та інших хімічних елементів Ca, Fe, Mg, P, K, Na і H_2O і нутрієнтів (моно- і дисахаридів (сахара), вітаміну С) у ягодах вересових рослин і плодових тілах грибів.

Історія досліджень. Від кінця XIX ст. основну увагу дослідники приділяли вмісту фтору у земній корі і гірських породах, що пов'язано з необхідністю пошуку корисних копалин. Було установлено вміст фтору у земній корі — 625 мг/кг; максимальний вміст фтору в кислих породах — 500 мг/кг (граніти, ліпарити, ріоліти), мінімальний в ультраосновних — 100 мг/кг (дуніти, перидотити, піроксеніти) (Perelman, 1989). У породах носіями фтору є флюорит, апатит, слюди, амфібол, піроксени та інші мінерали, але біотит та рогова обманка є основними концентраторами елемента (Zhovinsky, 1979). Виявлено, що залежно від геохімічної поведінки фтору в різних геохімічних процесах змінюється і розподіл його в геосферах Землі.

Серед осадових утворень найбільші концентрації фтору властиві, мг/кг: глинам — 740; карбонатним породам — 330, піщаним породам — 270 (Tandelov, 1997). Майже всі осадові породи характеризуються високим вмістом слюдистих і глинистих мінералів, саме від їх кількості залежить вміст фтору у породах. Глинисті мінерали в осадових породах представлені асоціаціями, які в різних кількісних співвідношеннях складаються, в основному, з каолініту, монтморилоніту, гідрослюди та хлориту. Виявлено, що максимальним вміст фтору є у монтморилонітах (понад 1,1 %), мінімальним — у каолінітах глинистих (менше 0,005 %) (Zhovinsky, Kuraeva, 1987).

Мінеральний, хімічний і механічний склад ґрунтоутворювальних порід впливає на умови розсіювання та концентрації фтору у ґрунтах. Основна роль належить процесам сорбції фтору глинистими мінералами, гідроксидами і органічними речовинами (Kryuchenko, 2001).

Визначено середній вміст фтору (валовий) у ґрунтах, мг/кг: світу — 321, для більшої частини ґрунтів — 140—400 мг/кг. У підзолах середньосуглинистих вміст фтору становить 175—462 мг/кг, у важкосуглинистих ґрунтах — 470—1360 мг/кг, у карбонатних ґрунтах — 470—680 мг/кг (Tandelov, 1997).

Вміст рухомих форм фтору становить, мг/кг: у чорноземі звичайному 0,9—1,5, чорноземі вилуженому — 0,5—1,2, чорноземі опідзоленому — 0,8—1,0, чорноземі карбонатному — 0,5—1,4 (середній — 1,1) (Zhovinsky, Kuraeva, 1987). Вміст фтору в межах одного типу ґрунту має низьку природну варіацію і обумовлений відстанню від джерел забруднювачів. Ділянки з підвищеним вмістом його у верхньому ґрунтовому шарі можуть бути пов'язані із зонами тектонічних порушень або з областями розвантаження глибинних підземних вод (Zhovinsky, 1979).

2006 року було виконано геохімічну зйомку України (Klos et al., 2012), завдяки чому встановлено валовий вміст фтору у буроземних ґрунтах Закарпаття — 250 мг/кг, однак лише за чотирма пробами.

У рослинах фтор перебуває у вигляді органічних та неорганічних сполук. Вміст фтору в різних типах рослин, за даними дослідників, коливається в широких межах — від 0,1 до 3 мг/кг, максимальний вміст виявлено в злакових (у житі 1,4—2,7, вівсі 1,1—2,9 мг/кг).

Аномальний вміст фтору (до 226 мг/кг) визначено у пшениці в районі флюоритових родовищ. Багато дослідників засвідчують значні концентрації фтору у листі чаю — до 197,3 мг/кг (Weinstein and Davison, 2003).

Дослідники з різних країн присвячують свої роботи проблемі забруднення фтором підземних вод, ґрунтів і харчових продуктів, та пов'язаним із цим ризиками для здоров'я (Bhattacharya, Samal, 2018; Kumar, Sinha, Sharma, 2021; Zhang, Yu, Yang, 2019).

В Україні хімією харчових продуктів (рослин) займаються багато дослідників (Khatsevych, 2019; Moiseichenko, Yeshchenko, 1994), у роботах яких приділено увагу валовому фтору, хоча лише водорозчинний фтор (який становить невелику частину валового вмісту фтору у ґрунтах), контролює розподіл цього елемента в системі "ґрунт — рослина".

Численні роботи з картографування на території Карпат присвячено пошукам золота, металевих корисних копалин, нафти і газу, будівельних матеріалів (Mytskiv et al., 2009). Серед екологічних робіт перевага надавалась вивченню фтору у підземних і поверхневих водах (Sukharev et al., 2020).

Щодо фтору у рослинах інформації дуже мало. Зважаючи на це, ми (Kryuchenko, Zhovinskyi, Paparyga, 2024) дослідили наземні частини рослин Рахівської ділянки КБЗ та встановили вміст фтору (медіанне значення), мг/кг: у хвойних вічнозелених (шпильки та гілки): тис ягідний *(Taxus baccata L.)* — 40, туя *(Thuja occidentális)* — 27, ялиця біла *(Abies alba)* родини березових (гілки і листки) — 28, ліщина *(Corylus avellana L.)* — 31, вільха чорна *(Alnus glutinosa (L.) P. Gaertn)* — 20; трави (листки і квіти) — буквиця *(Betonica officinalis L.)* — 18, волошка *(Centauréa jacea)* — 16, жовтозілля *(Senecio vulgaris, L.)* — 15, таволга *(Filipendula ulmaria)* — 14.

Матеріалів стосовно вмісту фтору у ягодах і грибах заповідних зон Закарпаття не знайшлось, тому саме ця тема стала метою нових досліджень.

Матеріали та методи дослідження. Дослідження дикорослих ягід і грибів виконано у межах середньогірського поясу (1500—1510 м) на східних схилах г. Близниця у серпні — вересні 2023 р. Середня температура вночі становила 10 °С, вдень — 18 °С, вологість — 79 %. Проби рослин і грибів відібрано в суху сонячну погоду (перед відбором проб упродовж п'яти днів дощу не було).

Досліджено ягоди трьох видів вересових рослин — брусницю, журавлину, водянику чорну (разом 24 проби, по вісім проб кожної рослини) та плодові тіла трьох видів грибів — підосичника, підберезовика, сироїжки (разом 21 проба, по сім проб кожного гриба). Біля кожної рослини та грибів відібрано проби ґрунту (буроземи).

Визначення фтору у ґрунті виконано за допомогою атомно-емісійного аналізу.

Визначення фтору у рослинах та грибах (Pickering, 1985). Пробопідготовка — озолення змоченої розчином NaOH наважки подрібненої проби в скловуглецевому тиглі в муфельній печі за температури 550 °С. Вимірювання — після вилуговування гарячою водою та випарювання із карбонатом амонію виконано фотометричним методом із алізарин-комплексоном та нітратом лантану (спектрофотометр *Specol* 11). Вміст фтору подано із розрахунку на суху речовину. Виміри здійснено у сертифікованій Центральній лабораторії Державного підприємства "Українська геологічна компанія".

Також було визначено кальцій, залізо, магній, фосфор, калій, натрій (фізико-хімічні методи), вміст моно- і дисахаридів (сахара) та вітаміну С (фотоколориметричним методом) у ягодах і грибах. Визначення хімічних елементів та інших компонентів проведено за загальною методикою (Skaletska, Podpryatov, Zavadska, 2009; Lisoval, 2001).

Для характеристики біогеохімічних особливостей рослин розраховано коефіцієнт біологічного поглинання A_x ($A_x = l/n$), що дорівнює відношенню вмісту фтору в золі рослин (l) до вмісту цього ж елемента в ґрунтах (n) (Perelman, 1989). Статистичні дані розраховано за програмою *Statistica* 11.

Природні умови території досліджень. Територія досліджень знаходиться в межах тектонічної структури — Дуклянського покриву і складається зі скиб, насунутих одна на одну в північно-східному напрямку. В геологічній будові беруть участь флішові товщі крейдового і палеогенового віку, представлені перешарованими різнозернистими слабовапнистими пісковиками (пісковики,

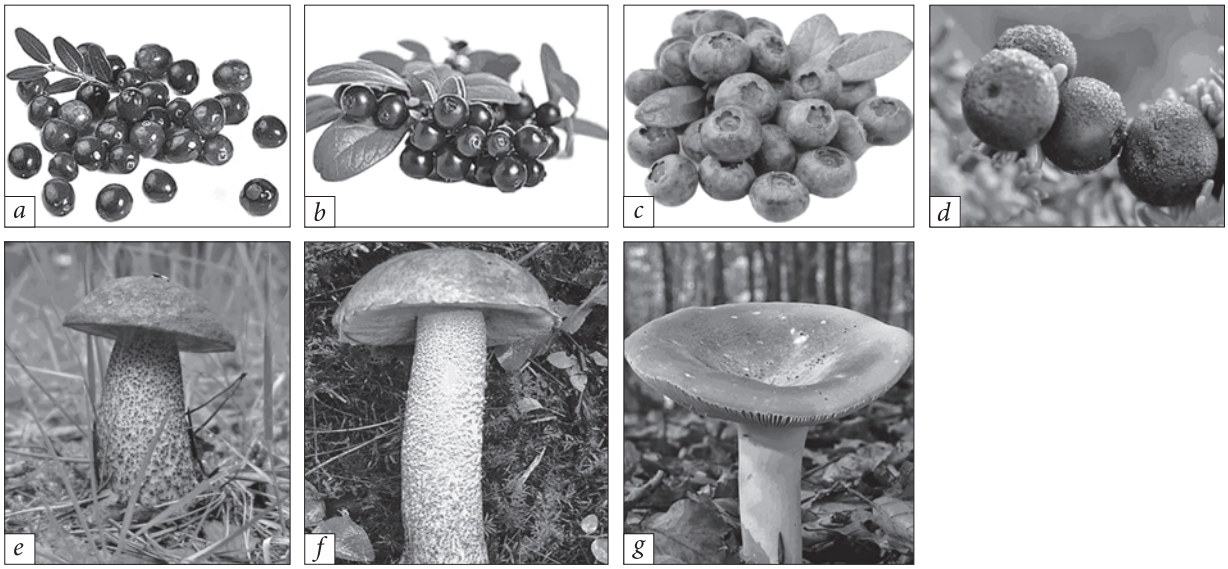

Рис. 1. Об'єкти досліджень — *ягоди*: *a* — журавлина, *b* — брусниця, *c* — лохина, *d* — водяника чорна; *гриби*: *e* — підберезовик, *f* — підосичник, *g* — сироїжка

Fig. 1. The objects of research — berries and mushrooms: *a* — *Oxycoccus*, *b* — *Vaccinium vitis-idaea*, *c* — *Vaccinium uliginosum*, *d* — *Empetrum nigrum*; *e* — *Leccinum scabrum*, *f* — *Leccinum aurantiacum*, *g* — *Russula Pers*

іноді глинисті аргіліти та алевроліти з частковим включенням вапняків) (Sushchik, 1978).

За поділом заповідних ділянок Карпатського біосферного заповідника це Свидовецький масив, східний схил г. Близниця. Гірські схили вкриті буковими лісами з домішкою явору, смереки, ялиці білої та ільма. Клімат помірний, атлантично-континентальний. Ґрунтоутворення відбувається переважно за буроземним типом (pH 3,8—5,8). На території досліджень переважають буроземно-підзолисті та гірсько-лучно-буроземні ґрунти.

На виположених схилах гір і на високих терасах рік поширені буроземно-підзолисті ґрунти, які мають незадовільний водоповітряний режим, Унаслідок чого оглеюються. Гумусовий горизонт залягає до глибини 15—20 см, вміст гумусу 1—3 %.

Під гірськими луками і високогірним рідколіссям сформувались гірсько-лучно-буроземні ґрунти. За будовою профілю ці ґрунти нагадують неглибокі бороземи. Зверху вони мають шар дернини (5—8 см), далі — шар торфу (10—12 см) і гумусовий горизонт (15—20 см). Вміст гумусу 7—10 %. Добре забезпечені азотом, недостатньо — калієм і фосфором.

Опис рослин і грибів. Нашу увагу привернули ягоди рослин родини вересових — брусниця (*Vaccinium vitis-idaea*), журавлина (*Oxycoccus*), лохина (*Vaccinium uliginosum*), водяника чорна (*Empetrum nigrum*) та гриби — підосичник (*Leccinum aurantiacum*) підберезовик (*Leccinum scabrum*), сироїжка (*Russula Pers.*) (рис. 1).

Брусниця росте на супіщаному ґрунті, pH 4,8—5,5, вона вища за журавлину, її кущик виростає до 25 см. Плід брусниці — яскраво-червона куляста ягода, 8 мм у діаметрі, має характерний кисло-солодкий смак.

Журавлина зростає на вологому суглинистому ґрунті (pH 3,8—4,2) і є світолюбною рослиною. Плід — темно-червона ягода, має характерний кисло-солодкий смак.

Лохина росте на супіщаному і суглинистому ґрунті, pH 3,8—5,3. Ягоди сизо-блакитного кольору, ніжні на смак.

Водяника чорна росте на легкому супіщаному ґрунті, pH 4,9—5,5. Має блискучу чорну соковиту непрозору ягоду діаметром 5—10 мм. Її особливість полягає в тому, що під красивою блискучою оболонкою практично немає м'якоті; на смак кислуваті й водянисті (звідси й назва).

Підосичник і *підберезовик* — загальна назва кількох видів трубчастих грибів роду *Leccinum*. *Підосичник* — шапинка діаметром 5—28 см, бурий із відтінками червоного або

оранжевого, ніжка висотою 4—18 см, суцільна сіра або брудно-білого кольору. Від підберезників відрізняються товстішою ніжкою та щільнішою м'якоттю шапинки. *Підберезовик* — неяскравий, має коричневих відтінків шапинку, схожий на підосичник.

Сироїжка — пластинчастий гриб з шапинкою рожевого або блідо-червоного кольору, за формою напівкруглою або воронкоподібною. Діаметр шапинки 2—15 см, шкірка гладка. Ніжка циліндрична, рівна, щільна або порожня всередині.

Результати та обговорення. Через те, що на території Свидовецького масиву КБЗ вміст фтору у ягодах і грибах раніше не вивчали, ми обрали показники, які можуть впливати на вміст фтору у рослинах і грибах: хімічні елементи — Ca, Fe, Mg, P, K, Na та нутрієнти — засвоювані вуглеводи, до яких належать — моно- та дисахариди (сахара), вода, вітамін С (табл. 1). Моно- і дисахариди (сахара) є органічними сполуками, однією з основних груп вуглеводів. Аскорбінова кислота — органічна сполука з формулою $C_6H_8O_6$. Ці органічні компоненти добре розчинні у воді (Brown, 2017).

Під час порівняння вмісту фтору у ягодах та грибах можна помітити, що підберезовик і підосичник подібні до журавлини і лохини, а сироїжка — до брусниці. Також вміст фтору в ягодах змінюється у ширших межах, ніж у грибах (рис. 2).

Ягоди рослин за вмістом фтору (від більшого до меншого) складають такий ряд, мг/кг: брусниця (10—15) → журавлина (8—12) → лохина (6—10) → водяника чорна (0,2—3). Брусниця вміщує найбільшу кількість фтору (медіанний вміст), мг/кг: 14,1; у лохині і журавлині вміст фтору приблизно однаковий — 10,7 і 10, у водяниці чорній найменший — 2,9 мг/кг. Тобто в ягодах брусниці фтору майже уп'ятеро більше, ніж у ягодах водяники чорної.

За вмістом фтору гриби можна поставити у такий ряд (від більшого до меншого), мг/кг: сироїжка (12—17) — підберезовик (10—14) — підосичник (8—11). Сироїжка вміщує найбільшу кількість фтору (медіанний вміст), мг/кг: 16,1, підосичник — 11,4, підберезовик — 8,1. Різниця між вмістом фтору в сироїжці та підберезовику — два рази.

Гриби проходять різні стадії зростання, і швидкість накопичення фтору може змінюватись. Це було перевірено шляхом визначення фтору у плодових тілах молодих грибів підберезовика, де медіанне значення становило 4 мг/кг, і у дорослих грибів — 8 мг/кг. Напевно, на ранній стадії у грибів не повністю розвинені механізми адсорбції та акумуляції фтору, що проявляється у нижчій швидкості накопичення. У міру того, як міцелій зазнає змін, він починає виробляти більше ферментів та інших сполук, які сприяють посиленій адсорбції хімічних елементів

Таблиця 1. **Середній вміст хімічних елементів та інші показники у ягодах рослин і плодових тілах грибів, мг/кг**

Table 1. **Average content of chemical elements and other parameters in plant berries and mushroom fruiting bodies, mg/kg**

Chemical elements	Berries				Mushrooms		
	Empetrum nigrum	*Vaccinium uliginosum*	*Vaccinium vitis-idaea*	*Oxycoccus*	*Leccinum aurantiacum*	*Leccinum scabrum*	*Russula Pers.*
Fluorine (F)	2.9	10.0	14.1	10.7	11.0	8.1	16.1
Calcium (Ca)	250.0	110.0	90.0	120.0	52.0	60.0	45.0
Iron (Fe)	5.0	9.0	4.0	7.0	4.0	7.0	4.0
Magnesium (Mg)	12.0	77.0	760.0	150.0	140.0	110.0	180.0
Phosphorus (P)	45.0	80.0	170.0	110.0	400.0	700.0	1410.0
Potassium (K)	500.0	510.0	900.0	800.0	4040.0	2690.0	4430.0
Sodium (Na)	20.0	60.0	80.0	10.0	60.0	40.0	30.0
Nutrients							
Saccharose	1.4	65.0	83.0	39.0	11.0	17.0	10.0
Vitamin C	900.0	230.0	140.0	145.0	62.0	127.0	64.0
Water (H_2O), %	97.0	85.0	86.0	88.8	88.2	90.0	90.2

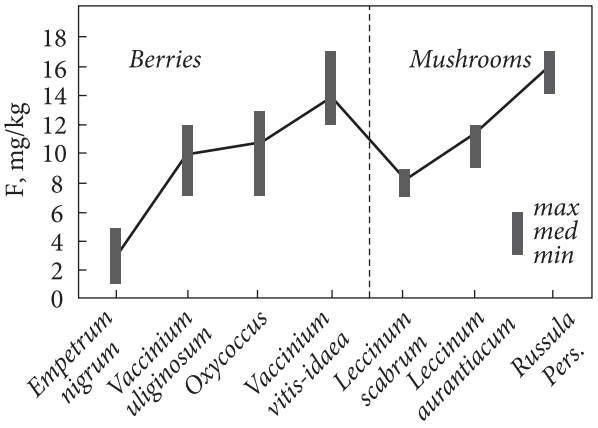

Рис. 2. Вміст фтору у ягодах рослин і плодових тілах грибів

Fig. 2. Fluorine content in plant berries and mushroom fruiting bodies

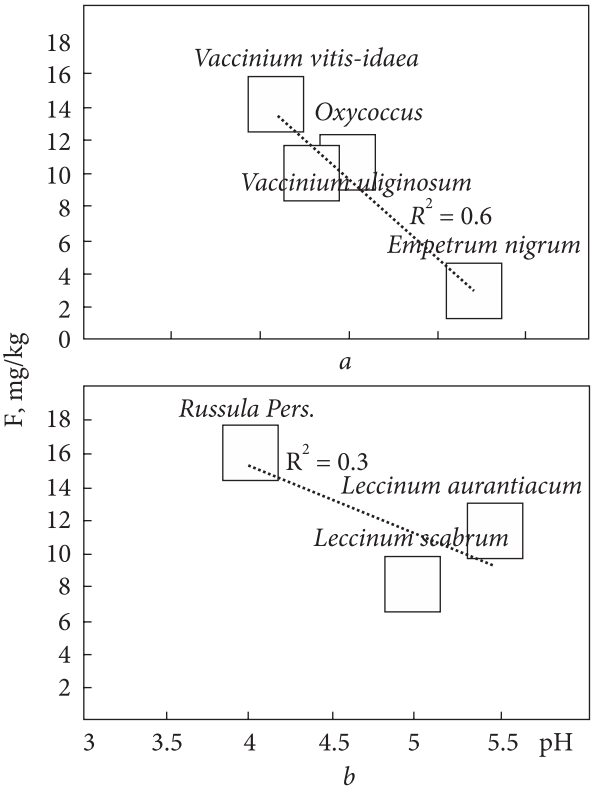

Рис. 3. Залежність вмісту фтору в ягодах рослин і плодових тілах грибів від pH ґрунтів: *a* — ягоди; *b* — гриби. Квадрати — області розподілу значень (тут і на рис. 5)

Fig. 3. Dependence of the fluoride content in berries and fruiting bodies of mushrooms on soil pH: *a* — berries, *b* — mushrooms. The areas of distribution of values are marked with a square (here and Fig. 5)

(Das and Prakash, 2022). Відповідно, у плодових тілах дорослих грибів інтенсивність акумуляції хімічних елементів стає більшою.

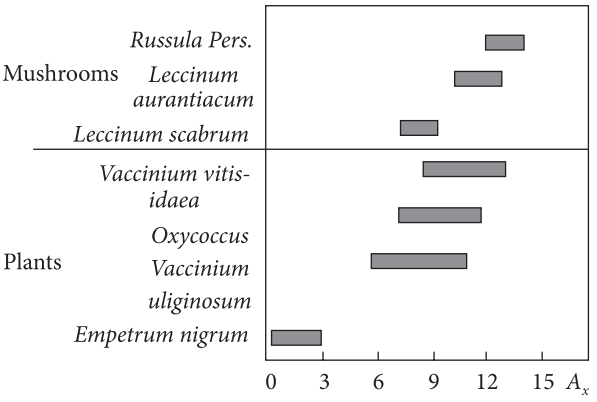

Рис. 4. Ступінь надходження фтору (коефіцієнт біологічного накопичення A_x) у ягоди рослин і плодові тіла грибів із ґрунту

Fig. 4. Dgree of fluorine supply (bioaccumulation coefficient A_x) to the berries of plants and the fruiting bodies of fungi from the soil

Середній вміст сахарів у водяники чорної становить 1,9 мг/кг, що у 30—80 разів менше, ніж у інших ягід; вміст води максимальний (97 %); вітаміну С — 900 мг/кг, що в 4—5 разів більше за його вміст у інших ягодах; однак зафіксовано найменший вміст кальцію (90 мг/кг). Брусниця, яка вміщує 14,1 мг/кг фтору, має найменшу кількість вітаміну С (140 мг/кг), найбільший вміст калію (900), магнію (760), натрію (80) і сахарів (83 мг/кг). У ягодах журавлини і брусниці дуже подібний склад, різними є лише концентрації деяких речовин.

Важливо, що розчинність фтористого натрію (NaF) становить 39000 мг/дм^3, а фтористого кальцію (CaF_2) — лише 16 мг/дм^3 (Zhovinsky, 1979). Цим можна пояснити найменший вміст кальцію в ягодах і грибах за високого вмісту фтору.

Аналіз розподілу водорозчинного фтору у системі "ґрунт — рослина". Вміст водорозчинного фтору у ґрунтах становить 0,8—1,5 мг/кг. Напевно, на його вміст впливає наявність глинистої складової, що сорбує фтор, а також комплексоутворення, що призводить до виникнення важкорозчинних фторалюмінатів (Na_3AlF_6) та фторфератів ($2Na_2FeF_6$) (Cooke, Johnson, Davison, 1976). Так, у суглинистих ґрунтах зафіксована найменша кількість водорозчинного фтору — 0,8—1 мг/кг, а у супіщаних — 1,2—1,5 мг/кг.

У ході відбору проб дуже важливо фіксувати погодні умови, зокрема наявність дощу,

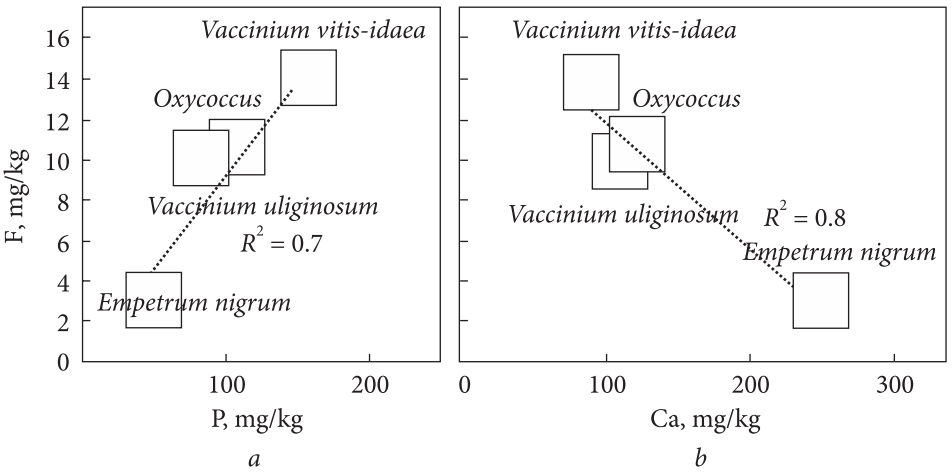

Рис. 5. Залежність між водорозчинним фтором і фосфором (*a*), кальцієм (*b*) у ягодах рослин

Fig. 5. Dependence between water-soluble fluorine and phosphorus (*a*), calcium (*b*) in plant berries

бо вміст фтору буде меншим унаслідок вимивання водорозчинного фтору за ґрунтовим профілем. pH ґрунтів дослідженої ділянки визначений у межах 3,8—5,8, тобто вони є середньо- та слабокислими. Умови міграції фтору в ґрунтах з такою кислотністю будуть подібними. Під час дослідження впливу кислотно-лужного стану ґрунтів на вміст водорозчинного фтору в ягодах рослин виявлено певні залежності (рис. 3). А саме: за pH ґрунту 4—4,5 вміст фтору в ягодах і грибах максимальний, а між pH ґрунтів (в межах 3,8—5,5) та вмістом фтору в ягодах та грибах існує негативний зв'язок: середній для ягід (R^2 0,6) та слабкий (R^2 0,3) для грибів.

З ґрунту в рослини фтор надходить у формі аніона та у складі комплексів. Коефіцієнт біологічного накопичення (A_x) фтору в рослинах показав, що для ягід брусниці характерно сильне біологічне накопичення фтору (10—15), ягід журавлини та лохини — слабке накопичення (8—12), ягід водяники чорної — середній та слабкий захват (0,2—3) (рис. 4). Водночас для сироїжки і підберезовика характерне сильне біологічне накопичення фтору (10—15), для підосичника — слабке накопичення (8—11).

Згідно з сучасними уявленнями, фтор не є необхідним елементом для розвитку рослин (Ron, 2019). У разі одночасного забруднення повітря та ґрунту фтором рослини активніше здійснюють його поглинання з повітря. На досліджуваній території вміст фтору та A_x у ягодах і грибах збігаються за характером накопичення, тобто переважну частину фтору ягоди рослин і гриби отримують із ґрунту,

Таблиця 2. **Кореляційні зв'язки між вмістом водорозчинного фтору та іншими компонентами у ягодах рослин і плодових тілах грибів**

Table 2. **Correlations between the content of water-soluble fluorine and other components in plant berries and mushroom fruiting bodies**

Chemical elements, nutrients, pH	Berries				Mushrooms		
	Empetrum nigrum	*Vaccinium uliginosum*	*Vaccinium vitis-idaea*	*Oxycoccus*	*Leccinum aurantiacum*	*Leccinum scabrum*	*Russula Pers.*
Calcium (Ca)	–0.65	–0.75	–0.76	–0.70	–0.54	–0.50	–0.65
Iron (Fe)	–0.60	–0.54	–0.50	–0.54	–0.40	–0.38	–0.34
Magnesium (Mg)	0.55	0.46	0.60	0.62	0.72	0.72	0.78
Phosphorus (P)	0.83	0.80	0.78	0.81	0.55	0.52	0.60
Potassium (K)	0.24	0.30	0.36	0.36	0.42	0.44	0.50
Sodium (Na)	0.54	0.53	0.70	0.44	–0.38	–0.42	–0.35
Saccharose	0.82	0.75	0.77	0.73	–0.70	–0.64	–0.50
Vitamin C	–0.92	–0.87	–0.83	–0.80	–0.72	–0.81	–0.65
Water (H_2O)	–0.98	–0.95	–0.93	–0.92	–0.85	–0.84	–0.80
pH soils	0.68	0.70	0.62	0.60	0.28	0.22	0.30

що дає змогу дійти висновку про чистоту атмосферного повітря відносно фтору.

Простежено кореляційні зв'язки між вмістом фтору, іншими хімічними елементами та нутрієнтами. У розрахунках використано коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона, який є статистичним показником і вказує на взаємозв'язок між двома змінними (табл. 2).

Для аналізу зв'язків між параметрами було використано показники тісного зв'язку.

Позитивний зв'язок із водорозчинним фтором. Фосфор — сильний зв'язок у ягодах (0,78—0,81) та середній (0,52—0,60) у грибах; калій — від дуже слабкого до слабкого (0,2—0,5).

Негативний зв'язок із водорозчинним фтором. Кальцій та залізо в ягодах мають середній і сильний зв'язок (0,5—0,76), у грибах — слабкий та середній (0,34—0,65); вода — сильний зв'язок у ягодах і грибах (0,80—0,98); з вітаміном С — середній та сильний зв'язок (0,65—0,92).

Різні типи зв'язку з водорозчинним фтором. Зв'язок із ним сахара зафіксовано у ягодах сильний позитивний (0,73—0,82), тоді як у грибах — середній негативний зв'язок (0,5—0,7); це стосується і натрію — слабкий позитивний зв'язок у ягодах (0,4—0,46) та слабкий негативний (0,35—0,42) — у грибах.

Зв'язок між водорозчинним фтором і фосфором (позитивний) і кальцієм (негативний) у ягодах ілюструє рис. 5.

Найтісніший зв'язок фтору з іншими хімічними елементами та нутрієнтами (сильний кореляційний зв'язок $R^2 > 0,8$) виявлено: негативний між F — Ca, F — H_2O, F — вітаміном С; позитивний між F — P.

Висновки. Визначено статистичні показники вмісту фтору в ягодах вересових рослин і плодових тілах грибів. Виявлено, що pH ґрунтів знаходяться у межах значень 3,8—5,8, а pH 4—4,5 є оптимальним для надходження фтору до ягід і грибів. Установлено, що у ягодах брусниці вміст фтору найбільший (за середнім вмістом) — 14,1 мг/кг, у лохини і журавлини приблизно однаковий (10—10,7), у водяники чорної — найменший 2,9 мг/кг. У ягодах брусниці фтору майже у п'ять разів більше, ніж у ягодах водяники чорної. У плодових тілах грибів найбільший вміст фтору виявлено, мг/кг: у сироїжці — 16,1, а в інших його менше: у підосичнику 11,4, у підберезовику 8,1. Тобто у сироїжці фтору удвічі більше, ніж у підберезовику.

За коефіцієнтом біологічного поглинання (A_x — надходження фтору з ґрунту до ягід та грибів) виявлено такий ряд (від більшого до меншого): для ягід брусниці характерно сильне біологічне накопичення фтору (10—15), ягід журавлини і лохини — слабке накопичення (8—12), ягід водяники чорної — середній та слабкий захват (0,2—3); серед грибів сироїжка і підберезовик мають сильне накопичення (10—15), підосичник — слабке накопичення (8—11). Ці ряди збігаються з вмістом фтору у ягодах та грибах. Тобто переважна частина фтору у ягоди і гриби КБЗ надходить із ґрунту, що є свідченням чистоти атмосферного повітря відносно фтору.

Простежено кореляційні зв'язки між F та іншими хімічними елементами — Ca, Fe, Mg, P, K, Na і H_2O, а також нутрієнтами — моно- і дисахаридами (сахара), вітаміном С у ягодах та грибах. Виявлено спільні особливості: сильний ($R^2 > 0,8$) негативний кореляційний зв'язок між фтором і кальцієм, водою та вітаміном С; сильний позитивний зв'язок між фтором і фосфором.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

Bhattacharya, P. and Samal, A. (2018), *Research Journ. Recent Sci.*, Vol. 7(4), pp. 36-47. https://www.researchgate.net/publication/324438993

Brown, E. (2017), *The Central Sci. (14th Edition) (Mastering Chemistry)*, p. 1248.

Cooke, J.A., Johnson, M.S. and Davison, A.W. (1976), *Environmental Pollution,* Vol. 11, Iss. 4, pp. 257-268. https://doi.org/10.1016/0013-9327(76)90066-5

Das, S. and Prakash, B. (2022), *Research and Technol. Advances in Food Sci.*, pp. 269-300. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824369-5.00013-0

Khatsevych, O. (2019), *Chemistry and analysis of food products*, Publ. Suprun, V.P., Ivano-Frankivsk [in Ukrainian]. [Хацевич, О. (2019), *Хімія та аналіз харчових продуктів*. Івано-Франківськ: Супрун, В.П.]

Klos, V.R., Birke, M. and Zhovinsky, E.Ya. (2012), *Exploration and Ecological Geochemistry,* No. 1, Kyiv, pp. 51-67 [in Ukrainian].

[Клос, В.Р., Бірке, М., Жовинський, Е.Я. (2012), *Пошукова та екологічна геохімія*. № 1. С. 51—67.]
Kryuchenko, N.O. (2001), *Exploration and Ecological Geochemistry*, No. 1, Kyiv, pp. 9-13 [in Russian].
[Крюченко, Н.О. (2001), *Пошукова та екологічна геохімія*. № 1. С. 9—13.]
Kryuchenko, N.O., Zhovinsky, E.Ya. and Paparyga, P.S. (2024), *Mineral. Journ. (Ukraine),* Vol. 46, No. 3, Kyiv, pp. 66-78. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.03.066
[Крюченко, Н.О., Жовинський, Е.Я., Папарига, П.С. (2024), *Мінерал. журн.* **46**, № 3. С. 66—78.]
Kumar, R., Sinha, R. and Sharma, P. (2021), *Biol. Proc. and Technol. Performance,* Vol. 9, No. 2154. https://doi.org/10.3390/pr9122154
Lisoval, A.P. (2001), *Methods of agrochemical research*, Publ. House Nac. Agrarian Univ., Kyiv [in Ukrainian].
[Лісовал, А.П. (2001), *Методи агрохімічних досліджень*. Київ: Вид-во Нац. аграр. ун-т.]
Moiseichenko, V.F. and Yeshchenko, V.A. (1994), *Basics of research in agrochemistry*, Higher School, Kyiv [in Ukrainian].
[Мойсейченко, В.Ф., Єщенко, В.А. (1994), *Основи досліджень в агрохімії*. Київ: Вища шк.]
Mytskiv, B.V. et al. (2009), *State geological map of Ukraine at a scale of 1 : 200,000, Sheets M-34-XXXVI (Khust), L-34-VI (Baia-Mare), M-35-XXXI (Nadvirna), L-35-I (Visheu-De-Sus), Carpathian series. Explanatory note*, UkrDGRI, Kyiv [in Ukrainian].
[Мицьків, Б.В. та ін. (2009), *Державна геологічна карта України м-бу 1 : 200 000, аркуші M-34-XXXVI (Хуст), L-34-VI (Бая-Маре), M-35-XXXI (Надвірна), L-35-I (Вішеу-Де-Сус), Карпатська серія. Поясн. записка.* Київ: УкрДГРІ.]
Perelman, A.I. (1989), *Geochemistry,* Higher School, Moscow [in Russian].
[Перельман, А.И. (1989), *Геохимия*. Москва: Высш. шк.]
Pickering, W.F. (1985), *Environmental Pollution Ser. B, Chem. and Physical,* Vol. 9, Iss. 4, pp. 281-308. https://doi.org/10.1016/0143-148X(85)90004-7
Ron, F. (2019), *Applied Geochemistry,* Vol. 100, pp. 393-406. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.016
Skaletska, L.F., Podpryatov, G.I. and Zavadska, O.V. (2009), *Research methods of plant raw materials*, Information Technol. Center, Kyiv [in Ukrainian].
[Скалецька, Л.Ф., Подпрятов, Г.І., Завадська, О.В. (2009), *Методи досліджень рослинницької сировини*. Київ: Центр інформ. технологій.]
Sukharev, S., Bugyna, L., Pallah, O., Sukhareva, T., Drobnych, V. and Yerem, K. (2020), *Heliyon,* Vol. 6, Iss. 3, https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03535
Sushchik, Yu.Ya. (1978), *Geochemistry of the hypergenesis zone of the Ukrainian Carpathians*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
[Сущик, Ю.Я. (1978), *Геохимия зоны гипергенеза Украинских Карпат*. Киев: Наук. думка.]
Tandelov, Yu.P. (1997), *Fluorine in the soil-plant system*, Moscow St. Univ., Moscow [in Russian].
[Танделов, Ю.П. (1997), *Фтор в системе почва — растение*. Москва: Моск. гос. ун-т.]
Weinstein, L.H. and Davison, A.W. (2003), *Publ. CABI*, pp. 21-55. https://doi.org/10.1079/9780851996837.0021
Zhang, J., Yu, L. and Yang, H. (2019), *Human and Ecological Risk Assessment: An Int. Journ.,* Vol. 25, Iss. 4, pp. 1048-1058. https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1460577
Zhovinsky, E.Ya. (1979), *Geochemistry of fluorine in sedimentary formations of the southwestern East European Platform*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
[Жовинский, Э.Я. (1979), *Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы*. Киев: Наук. думка.]
Zhovinsky, E.Ya. and Kuraeva, I.V. (1987), *Geochemistry of fluorine (applied value)*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
[Жовинский, Э.Я., Кураева, И.В. (1987), *Геохимия фтора (прикладное значение)*. Киев: Наук. думка.]

Received 26.08.2024

N.O. Kryuchenko, DrSc (Geology), Prof., Head of Department
E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-8774-9089
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

BIOGEOCHEMISTRY OF FLUORINE IN SOILS, WILD BERRIES AND MUSHROOMS OF THE SVYDOVETS MASSIF OF THE CARPATHIAN BIOSPHERE RESERVE

The results of research on the content of water-soluble fluorine in soils, berries of plants of the heather family, and mushroom fruiting bodies are presented. These are plants — *Vaccínium vítis-idaéa, Oxycoccus, Vaccinium uliginosum, Empetrum nigrum* and mushrooms — *Leccinum aurantiacum, Leccinum scabrum, Russula Pers*., which grow in the mid-mountain zone of the Svydovets massif (Mountain Blyznytsia) of the Carpathian Biosphere Reserve (KBR). Fluoride analyzes were performed using the spectrometric method with alizarin-complexon on a Specol 11 spectrophotometer. It was found that the berries of *Vaccínium vítis-idaéa* contain 5 times more fluoride than the berries of *Empetrum nigrum* (14.1 mg/kg and 2.9 mg/kg, respectively), the berries of *Vaccinium uliginosum* and *Oxycoccus* have approximately the same content — 10—10.7 mg/kg. In the fruiting bodies of mushrooms, the highest content of fluorine is found in *Russula Pers.* — 16.1 mg/kg, *Leccinum aurantiacum* — 11.4 mg/kg, *Leccinum scabrum* — 8.1 mg/kg. According to the coefficient of biological absorption (A_x — the supply of fluorine from the soil to berries and mushrooms), the following series was revealed (from larger to smaller): the berries of *Vaccínium vítis-idaéa* are characterized by a strong biological accumulation of fluorine (10—15), the berries of *Oxycoccus* and *Vaccinium uliginosum* are weak accumulation (8—12), *Empetrum nigrum* berries — medium and weak capture (0.2—3); mushrooms — *Russula Pers.* and *Leccinum scabrum* have strong accumulation (10—15), *Leccinum aurantiacum* — weak accumulation (8—11). These series coincide with the fluoride content in berries and mushrooms. That is, the majority of fluorine in the berries and mushrooms of KBR comes from the soil, which allows us to draw conclusions about the purity of atmospheric air in relation to fluorine. Correlations between F and other chemical elements — Ca, Fe, Mg, P, K, Na and H_2O, as well as nutrients — mono- and disaccharides (sugar), vitamin C in berries and mushrooms were traced. Common features were revealed: strong (R^2 >0.8) negative correlation: F — Ca, F — H_2O, F — vitamin C; strong positive relationship: F—P.

Keywords: fluorine, berries, mushrooms, chemical composition, correlations, Mount Blyznytsia.