

СЕЛЕН И ЕГО АССОЦИАЦИИ С ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ УКРАИНЫ

Самчук А.И., Огарь Т.В., Попенко Э.С., Вовк К.В.

Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н.П. Семеновка
НАН Украины, г. Киев, Украина, popenko-ed@i.ua

Analytic scheme of ICP-MS determination of selenium and its association with heavy metals in soils, plants and mushrooms of different landscape-geochemical regions of Ukraine have been developed. Authors received results of contents and distribution of selenium and heavy metals depending on buffer value, pH of soils. Developed highly sensitive method allows authors efficiently to carry out ecogeochemical environmental monitoring of content of toxic elements (Se, Pb, Ni, As) in a range from 0,1 ppm to 100 ppm.

Введение

Селен – редкий, рассеянный элемент, со средним содержанием в земной коре $n \cdot 10^{-5} \%$. Селен обнаружен почти во всех геологических образованиях: в магматических породах его содержание достигает 0,05 мг/кг, наименьшее его концентрации отмечаются в осадочных породах – песчаниках и известняках. Содержание селена увеличивается в следующем ряде осадочных пород: доломиты, известняки, песчаники, глинистые осадки, сланцы (от 0,03 до 0,6 мг/кг) [1, 2]. Среднее содержание селена в водах мирового океана равняется, мкг/дм³: 0,09 – 0,20; в речных водах – 0,2; в морской воде – 0,1; в минеральных водах Крыма, Карпат и Западной Европы – 1 – 50 [1].

В последнее время селен обращает на себя все большее внимание исследователей, так как имеет сильные противоопухолевые и антиоксидантные свойства. Селен входит в ряд ферментов (глутатионпероксидазы), нейтрофилов, которые составляют ферментативную систему антиоксидантной защиты организма. Эссенциальность селена для человека определена в середине прошлого столетия. В организм человека селен поступает в составе продуктов животного и растительного происхождения. Для организма человека «терапевтическая доза» селена составляет до 400 мкг в сутки.

Дефицит селена в организме человека обычно наблюдается в геохимических провинциях с низким содержанием селена в почвах и природных водах.

Коррекция селенового статуса населения является жизненно необходимым заданием. Во многих странах – США, Германия, Россия, Скандинавские страны - предложили оздоровительные программы селенизации населения. На данный момент разработано огромное количество селеносодержащих витаминов и биологически активных добавок (БАД), основное назначение которых – корреляция селенового статуса организма.

Тем не менее, механизм действия многих БАД не определен до конца. Учитывая побочное негативное воздействие, они не могут быть рекомендованы для регулярного использования.

Однако в связи с отсутствием высокоэффективных, чувствительных и точных методов анализа, было необычайно сложным аналитическим заданием определение селена в объектах окружающей среды. Разработка чувствительной методики определения селена позволит экспрессно и эффективно проводить аналитический контроль и экомониторинг.

Цель данной работы – создание высокочувствительной методики ICP-MS определения селена и тяжелых металлов в почвах и растительности разных ландшафтно-геохимических районов Украины.

Задания исследования.

- разработка аналитических схем пробоподготовки почв, растений, грибов к ICP-MS анализу;
- определение содержания селена и тяжелых металлов в почвах, растениях и грибах;
- использование разработанных методик при мониторинге окружающей среды.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования были почвы, растения и грибы. В работе использовались: концентрированные кислоты HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ (ос.ч.), дополнительно очищенные с помощью системы Subboiling. Воду с сопротивлением 18,2 мОм/см получили с помощью системы DIRECT-03 фирмы MILLIPORE. Для построения градиентных графиков использовались стандартные растворы элементов Fluka (фирмы SIGMA-OLORICH, Швейцария).

Растворение проб проводилось в микроволновой печи ETNOS фирмы MILISTONE (Италия). Рабочая частота микроволнового излучения – 1600 Вт. Значение температуры, времени разложения природных объектов и контроль параметров при прохождении реакции в автоклавах задается и производится сенсором с керамическим и тефлоновым покрытием и управляется терминалом с цветным монитором (VGA 640–480).

Протекание реакции в автоклавах совершается автоматически в соответствии с заданной программой и отображается на экране компьютера.

Содержание селена определялось масс-спектрометром с индукционно связанной плазмой (ICP-MS) анализатором Element-2 (Германия). В качестве внутреннего стандарта использовался индий (¹¹⁵In), в качестве внешнего – стандарты базальт IB-3 (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СВ РАН). [1]

Основная часть

Разработка аналитических схем пробоподготовки почв, растений, грибов к ICP-MS анализу.

Аналитическая схема разложения № 1.

Навеску 0,1 г исследуемого материала помещали в тефлоновый автоклав, доливали 10 мл азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³). Ротор устанавливали в МВ-печ, нагретую по программе, при 200°C на 30 мин. После охлаждения автоклава раствор переводили в платиновые чашки и испаряли до влажных солей. Соли растворяли при нагревании в 5%-й азотной кислоте. Раствор переливали в мерную колбу объемом 50 мл и доводили до отметки 5 %-м раствором той же кислоты.

Аналитическая схема разложения № 2.

Метод основан на разложении фтористоводородной и азотной кислотами в МВ-печи. Навеску 0,25 – 0,1 г исследуемого материала помещали в автоклав с фторопласта, смачивали несколькими каплями воды, добавляли 10 мл азотной кислоты и 10 мл фтористоводородной кислоты и нагревали по программе при температуре 220°C на протяжении 30 мин. Потом раствор испаряли на водной бане до образования влажных солей, обмывали края чашки водой, повторяли испарение на водной бане до появления сухих солей. Остаток солей растворяли, при нагревании добавляли 5 мл азотной кислоты. Полученный раствор переливали в мерную колбу емкостью 50 мл и доводили объем до отметки 5 %-й азотной кислотой.

Аналитическая схема разложения № 3.

Метод основан на разложении проб в смеси азотной, фтористоводородной и серной кислот в МВ-печи. Навеску пробы 0,1–0,2 г помещали в чашку из стеклоуглерода, доливали 5 мл азотной, 2 мл фтористоводородной и 1 мл серной или хлористой кислоты. Чашку нагревали при 100°C на протяжении 60 мин. Операцию разложения вещества повторяли в смеси $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (1:1) в микроволновой печи, как это описано выше. После охлаждения автоклава обмывали крышку сосуда водой и испаряли раствор до влажных солей. Остаток растворяли в 10 мл азотной кислоты (1:1), переливали раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и доливали до метки водой.

Сорбционное концентрирование и определение неорганических анионных форм селена методом ICP-MS в грибах, растениях.

Методика. Навеску 0,25 г высушенных растений, грибов (<80°C) растирали в агатовой ступке, после помещали пробу в чашку из стеклоуглерода и растворяли по схеме № 3.

Сорбцию селена проводили в динамических условиях на колонке (4x0,5см), заполненной анионом АВ-17 в CH_3COO^- форме [3]. Смолу переводили в ацетатную форму, пропускали через колонку 3М раствора ацетата натрия и промывали водой.

Сорбцию селена проводили при рН 2–3. Необходимое рН раствора образовывали с помощью растворов 3М HCl и 3М NH_4OH . Скорость пропускания раствора через колонку $V=1$ мл/мин.

Элюирование сорбированного селена проводили 1М раствора HNO_3 . Элюаты испаряли до объема 10 мл. После проводили определение Se методом ICP-MS (таблица 1).

Анализ полученных результатов показал, что при проведении пробоподготовки для определения селена, он может быть утерян при операции разложения испарением. Особенно значительные потери селена наблюдаются при испарении солянокислых растворов на плите, при этом потери могут достигать 80 %. Для пробоподготовки почв сульфидных руд, минералов для ICP-MS - анализа наиболее рационально использовать азотную кислоту. В соответствии с [4, 5], потери селена наблюдаются только при испарении азотнокислых растворов досуха. Для полного разложения проб чаще всего добавляют хлорную или серную кислоту. Смесь кислот имеет сильную окислительную возможность, и руды, растения, грибы лучше разлагаются. Но при испарении раствора досуха наблюдаются потери селена. Особенно при использовании серной кислоты и испарении до паров SO_3 .

Для разложения органического вещества наиболее целесообразно использовать смесь кислот HNO_3 и HClO_4 (2:1).

Аналитическая схема № 1 может быть использована для разложения карбонатов, почв и сульфидных руд. Аналитическая схема № 2 наиболее подходит для разложения почв и силикатных пород. Аналитическая схема № 3 рекомендована для разложения грибов, растений и водорослей.

Для разложения органического вещества силикатных пород и минералов использовали смесь $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ (1:1:3). Определено, что при использовании этой смеси кислот селен не теряется.

Селен и его ассоциации с тяжелыми металлами в почвах, растениях и грибах разных ландшафтно-геохимических зон Украины.

Содержание селена в почвах зависит от его содержания в почвообразующих породах и их минерального состава. В ряде осадочных пород обнаружено повышение содержания селена: доломиты – известняки – песчаники – глинистые осадки – сланцы (от 0,03 до 0,6 мг/кг).

Нами изучены содержание и распределение селена и его ассоциации с тяжелыми металлами в разных ландшафтно-геохимических зонах Украины (рис.1, табл.1, 2). В дерново-подзолистых песчаных почвах, распространенных на севере Украинского щита, содержание селена составляет в диапазоне 50–200 мкг/кг; черноземы лесостепных и степных ландшафтов содержат селен 120–400 мкг/кг. Увеличение количества селена в почвах с севера на юг объясняется увеличением гумуса от 4% до 9%, увеличением pH и сорбционной емкости почв, обуславливающее сорбционные накопления селена на геохимических барьерах.

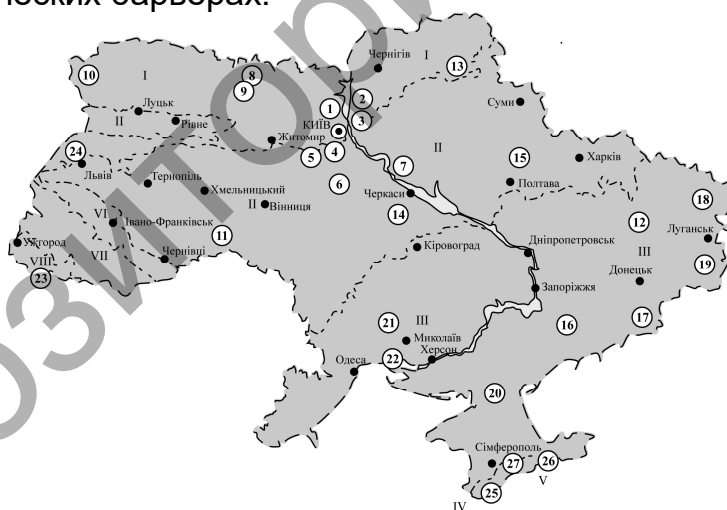


Рисунок 1- Схема отбора проб

Исследование форм нахождения селена в почвах показало, что среди обменной, карбонатной, органической, Fe, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ и Фн (фиксированной) доминантной формой нахождения в дерново-подзолистых и черноземных почвах является органическая (34 и 54% соответственно), в техногенных почвах – гидроокисная железо-марганцевая (28%) и органическая (24%).

Таблица 1 – Среднее содержание микроэлементов в верхних горизонтах почв заповедных ландшафтов Украины (в числителе подвижная форма, в знаменателе – валовое содержание)

| № на схеме | Место отбора | Тип почв | Элементы, мг/кг* | | | | | | |
|------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-----|
| | | | Cu | Pb | Zn | Cr | Ni | Cd | Se |
| 1 | Днепроовско-Тетеревский заповедник | Дерново-подзолистые | $\frac{1,6}{18}$ | $\frac{0,20}{16}$ | $\frac{4,2}{35}$ | $\frac{0,20}{12}$ | $\frac{0,16}{32}$ | $\frac{0,01}{0,06}$ | 180 |
| 2 | Урочище Мутвицкое | Чернозем обычный | $\frac{1,8}{26}$ | $\frac{0,18}{11}$ | $\frac{3,6}{50}$ | $\frac{0,20}{0,32}$ | $\frac{0,16}{20}$ | | 190 |
| 3 | Ботсад НАНУ | Дерново-подзолистые | $\frac{2,0}{20}$ | $\frac{0,20}{12}$ | $\frac{3,4}{38}$ | $\frac{0,20}{38}$ | $\frac{0,11}{12}$ | $\frac{0,01}{0,02}$ | 210 |
| 4 | Свято Печерская лавра | Дерново-подзолистые | $\frac{1,8}{22}$ | $\frac{0,14}{11}$ | $\frac{3,2}{34}$ | $\frac{0,24}{32}$ | $\frac{0,10}{21}$ | - | 405 |
| 5 | Дзвонковский заповедник | Дерново-подзолистые оглеенные | $\frac{1,6}{24}$ | $\frac{0,10}{16}$ | $\frac{2,8}{36}$ | $\frac{0,28}{34}$ | $\frac{0,10}{12}$ | | 220 |
| 6 | Дендропарк Александрия | Чернозем оподзоленный | $\frac{1,8}{26}$ | $\frac{0,10}{14}$ | $\frac{2,4}{38}$ | $\frac{0,26}{38}$ | $\frac{0,28}{20}$ | $\frac{0,01}{0,13}$ | 220 |
| 7 | Каневский заповедник | Темно-серые оподзоленные | $\frac{1,6}{24}$ | $\frac{0,20}{9}$ | $\frac{4,1}{60}$ | $\frac{0,24}{36}$ | $\frac{0,16}{22}$ | | 220 |
| 8 | Полеский природный заповедник | Дерново-подзолистые | $\frac{1,4}{18}$ | $\frac{0,22}{9}$ | $\frac{4,1}{38}$ | $\frac{0,38}{56}$ | $\frac{0,24}{38}$ | 0,03 | 240 |
| 9 | Словечанско- Овручский кряж | Дерново-подзолистые | $\frac{1,1}{16}$ | $\frac{0,20}{9}$ | $\frac{3,6}{40}$ | $\frac{0,36}{42}$ | $\frac{0,20}{35}$ | 0,02 | 340 |
| 10 | Шацкое поозерье | Дерново-подзолистые | $\frac{2,5}{38}$ | $\frac{0,18}{18}$ | $\frac{4,1}{5,6}$ | $\frac{0,24}{34}$ | $\frac{0,14}{28}$ | - | 410 |
| 11 | Подольские Товтры | Серые лесные | $\frac{2,2}{38}$ | $\frac{0,20}{10}$ | $\frac{3,6}{28}$ | $\frac{0,20}{12}$ | $\frac{0,16}{32}$ | $\frac{0,01}{0,06}$ | 210 |
| 12 | Святые горы | Буроземы оподзоленные | $\frac{5,8}{66}$ | $\frac{0,66}{48}$ | $\frac{12}{140}$ | $\frac{0,34}{78}$ | $\frac{0,30}{42}$ | $\frac{0,01}{0,06}$ | 340 |
| 13 | Бассейн р. Сейм | Лучно-черноземные | $\frac{2,0}{26}$ | $\frac{0,16}{20}$ | $\frac{5,1}{98}$ | $\frac{0,38}{60}$ | $\frac{0,24}{24}$ | $\frac{0,01}{0,03}$ | 260 |
| 14 | Эталонная почва | Чернозем обычный | $\frac{2,1}{29}$ | $\frac{0,12}{20}$ | $\frac{5,8}{80}$ | $\frac{0,34}{2}$ | $\frac{0,20}{30}$ | - | - |
| 15 | Современный лес | Чернозем обычный | $\frac{2,4}{28}$ | $\frac{0,20}{18}$ | $\frac{6,1}{88}$ | $\frac{0,38}{52}$ | $\frac{0,18}{32}$ | - | - |
| 16 | Каменные могилы | Черноземы выветренных пород | $\frac{2,8}{36}$ | $\frac{0,38}{28}$ | $\frac{6,6}{88}$ | $\frac{0,36}{62}$ | $\frac{0,21}{38}$ | $\frac{0,02}{0,08}$ | 460 |
| 17 | Хомутовская степь | Чернозем обычный | $\frac{3,8}{30}$ | $\frac{0,40}{24}$ | $\frac{7,1}{110}$ | $\frac{0,38}{86}$ | $\frac{0,26}{30}$ | - | 380 |
| 18 | Стрельцовская степь | Чернозем обычный | $\frac{3,1}{36}$ | $\frac{0,34}{44}$ | $\frac{8,1}{128}$ | $\frac{0,36}{78}$ | $\frac{0,26}{32}$ | $\frac{0,02}{0,07}$ | 420 |
| 19 | Провальская степь | Чернозем типичный среднегумусованный | $\frac{25}{820}$ | $\frac{0,31}{76}$ | $\frac{7,6}{110}$ | $\frac{0,32}{84}$ | $\frac{0,26}{42}$ | - | 380 |
| 20 | Аскания-нова | Темно-каштановый | $\frac{3,1}{38}$ | $\frac{0,16}{12}$ | $\frac{4,1}{68}$ | $\frac{0,24}{64}$ | $\frac{0,14}{36}$ | $\frac{0,01}{0,03}$ | 320 |
| 21 | Степок | Чернозем южный | $\frac{2,9}{32}$ | $\frac{0,12}{4,0}$ | $\frac{4,6}{76}$ | $\frac{0,26}{72}$ | $\frac{0,24}{38}$ | $\frac{0,01}{0,03}$ | 310 |
| 22 | Целинная степь | Каштановые солонцеватые | $\frac{2,4}{26}$ | $\frac{0,14}{20}$ | $\frac{3,8}{80}$ | $\frac{0,30}{76}$ | $\frac{0,16}{28}$ | - | 360 |
| 23 | р. Белая Тиса | Лучно-болотные | $\frac{0,5}{6}$ | $\frac{0,1}{11}$ | $\frac{2}{28}$ | $\frac{0,1}{20}$ | $\frac{0,1}{9}$ | - | - |
| 24 | Розточье | Чернозем оподзоленный | $\frac{1,8}{22}$ | $\frac{0,14}{18}$ | $\frac{3,1}{36}$ | $\frac{0,20}{22}$ | $\frac{0,22}{18}$ | - | 420 |
| 25 | Ялтинский заповедник | Бурые горные лесные | $\frac{10}{1400}$ | $\frac{2,1}{380}$ | $\frac{11}{98}$ | $\frac{0,32}{86}$ | $\frac{0,34}{44}$ | 0,06 | 480 |
| 26 | Кара-Даг | Коричневые горные | $\frac{3,6}{42}$ | $\frac{0,8}{34,2}$ | $\frac{3,1}{24}$ | $\frac{0,30}{76}$ | $\frac{0,36}{48}$ | $\frac{0,02}{0,07}$ | 460 |
| 27 | Крымский заповедник | Коричневые горные | $\frac{9,3}{413}$ | $\frac{2,8}{610}$ | $\frac{10}{110}$ | $\frac{0,36}{154}$ | $\frac{0,36}{42}$ | $\frac{0,01}{0,06}$ | 460 |

* элемент Se – мкг/кг

Таблица 2 – Содержание тяжелых металлов и селена в зоне техногенеза

| № п/п | Место отбора | Тип почв | Элементы, мг/кг | | | | | | |
|-------|---|---------------------|-----------------|-----|------|-----|----|------|------|
| | | | Cu | Pb | Zn | Cr | Ni | Cd | Se |
| 1 | Донецкая обл., г. Артемовск, Комбинат цветных металлов | Чернозем обычный | 900 | 500 | 1500 | 100 | 80 | 4 | 1,2 |
| 2 | г. Коммунарск (Алчевск), Промзона металлургического комбината | Чернозем обычный | 320 | 250 | 320 | 120 | 63 | 3 | 1,4 |
| 3 | Трипольская ТЭЦ | Дерново-подзолистые | 66 | 29 | 43 | 77 | 66 | 3,0 | 0,23 |
| 4 | г. Донецк, Шахта «Терновская» | Горная порода | 4000 | 100 | 600 | 300 | | 0,06 | 3,6 |
| 5 | г. Константиновка, металлургический комбинат | Чернозем обычный | 680 | 340 | 860 | 120 | 86 | 0,8 | 1,2 |
| 6 | г. Артемовск, Комбинат цветных металлов | Чернозем обычный | 800 | 450 | 1400 | 80 | 75 | 2,0 | 1,0 |
| 7 | г. Артемовск, Медно-рудное месторождение | Чернозем обычный | 300 | 20 | 80 | 150 | 40 | 2,0 | 1,1 |
| 8 | г. Красноперекоск, Промышленная зона | Суглинок лесовидный | 40 | 60 | 150 | 180 | 60 | 1,0 | 1,1 |

Последнее время особенный интерес у ученых вызывает селен, его содержание и распределение в растениях и грибах. Это один из самых важных микроэлементов в составе продовольственных продуктов и биологически активных добавок. Данные про содержание селена в разных видах растений имеют особенно важное значение, потому что он является одновременно и жизненно важным микроэлементом, и токсином. Из всех видов растений только некоторые отличаются высокой способностью адсорбировать селен из почв. Было установлено, что наибольшее содержание (мкг/кг) сухой массы: ягоды – черника (38–48); зерновые – ячмень (18–28); овощи – чеснок (20–60) [1].

Определение селена в грибах имеет важное значение для создания биологически активных добавок. На сегодня, в частности, разрабатывают грибные биотехнологии, направленные на получение мицелиарной биомассы культивируемых видов, древо-разрушительных, обогащенных селеном, который, к слову, относится к высокотоксичным микроэлементам, поэтому очень важно точно рассчитывать его дозу. Среди дикорастущих и культивируемых грибов максимальные концентрации селена выявлены в плодовых телах белого гриба, мухомора красного (*Amanita muscaria*), гриба-зонтика пестрого (*Macrolepiota procera*), колечечников (*Stropharia rugosoannulata*), опенка лугового (*Marasmius oreades*). Анализ полученных данных свидетельствует, что доля селена в плодовых телах белого гриба (в пределах от 17,95 до 32,49; среднее – 25,22 мг/кг) и дубовика (15,9 мг/кг) существенно превышала его содержание не только в плодовых телах дикорастущих и культивируемых грибов, но и в других исследованных болетальных видах. Определены ряды накопления микроэлементов в грибах, которые имеют следующий вид: Zn>Fe>Cu>Mn>Se>Mo>Ag>Cd>Sr>Hg>As.

Заключение

Разработаны аналитические схемы растворения горных пород, почв, растений, грибов, как с классическим, так и с микроволновым разложением. Полученные аналитические схемы позволили существенно уменьшить

продолжительность и трудоемкость пробоподготовки, разработан комплекс методик ICP-MS - определения содержания селена в горных породах, почвах, растениях и грибах, в диапазоне 0,1 ppb до 100 ppm с относительным стандартным отклонением Sr 0,1–0,2.

Получены данные по содержанию и распределению селена в грибах представителей порядка Boletales. Эти данные свидетельствуют, что дикорастущие съедобные грибы имеют повышенное содержание биоактивного микроэлемента селена 17–50 ppm.

Экспериментальные данные показали, что аналитическая схема № 1 может быть использована для разложения карбонатов, фосфатов, почв и сульфидных руд. Аналитическая схема № 2 более подходит для разложения почв, силикатных пород. Аналитическая схема № 3 рекомендована для разложения грибов, растений и водорослей.

Список литературы

1. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов. – М., 1997. - Т. 5. - 575 с.
2. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях. - М.: Мир, 1989. – 385 с.
3. Мархол, М. Ионообменники в аналитической химии. – М: Мир, 1985. – 540 с.
4. Назаренко, И.И. Аналитическая химия селена и телура / Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Наука, - М.: 1971. – 248 с.
5. Шестопалов, В.М. Селен у природних мінеральних водах західних регіонів України / Шестопалов В.М., Пономаренко О.М., Моїсеєв А.Ю., Самчук А.І., Моїсеєва Н.П., Попенко Е.С. Мінералогічний журнал. 2011. - Т. 33. С. 89–95.

УДК 373.5.015.3:502/.504

ФОРМИРОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ВОСПИТАННОСТИ УЧАЩИХСЯ ОСНОВНОЙ ШКОЛЫ В ПРОЦЕССЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПО ЭКОЛОГИИ

Трохимчук И.М.

Ровенский государственный гуманитарный университет, г. Ровно, Украина.
solomia.77@mail.ru

While the organization and execution of ecology research by secondary school pupils the conditions for effective forming of creative personality scientific outlook and ecological type of thinking, his\her spiritual development, responsibility for their own actions and behavior of others in relation to the environment are being created.

Введение

Проблема познания природы, материального мира и отражение его в сознании, развития ребенка в процессе обучения и воспитания, психологических основ активности и самоактивности, становления творческой