

УДК 546.23 : (631.416 + 556.114.6 + 581.192)

**О.М. Пономаренко, А.І. Самчук, Е.Я. Жовинський,
Н.О. Крюченко, А.А. Гродзинська, Т.В. Огар**

ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ СЕЛЕНУ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ УКРАЇНИ

Наведено результати дослідження розподілу селену у ґрунтах, водах, рослинності та грибах. Встановлено форми знаходження селену у різних типах ґрунтів. Визначено незначний вміст селену у поверхневих і підземних водах Житомирської та Київської областей (у тому числі в зоні впливу Трипільської ТЕЦ), а також вздовж Рахівсько-Тисинського розлому (Закарпаття). Під час вивчення розподілу селену у грибах встановлено, що найбільше його накопичує білий гриб.

E-mail: pan@igmr.relc.com; zhovin@igmr.relc.com

Вступ. Майже всі відомі хімічні елементи присутні в об'єктах навколишнього середовища, але частина з них має вміст менше $n \cdot 10^{-3} \%$ і належить до групи мікроелементів. Ця група останнім часом привертає особливу увагу багатьох учених, оскільки елементи, що входять до неї, відіграють важливу роль у життєдіяльності рослин, тварин і людини. Добре вивчена біогеохімічна роль таких елементів, як фтор, йод, молібден, мідь, свинець, кобальт тощо, але щодо елементів, аналітичне визначення яких вимагає значних трудовитрат та наявності спеціальної аналітичної бази, відомості обмежені. До таких елементів належить і селен.

Селен — рідкісний розсіяний елемент, середній вміст його у земній корі становить $n \cdot 10^{-5} \%$. Відомо близько 80 мінералів, до складу яких входить селен або селениста сірка. Найчастіше селен присутній у сульфідах, а також оксидах і солях кисневих кислот.

Чисто селенисті мінерали дуже рідкісні (берциманіт Cu_2Se , крукезит $(\text{CuTlAg})_2\text{Se}$, туанохуарит B_2Se_3 , клаусталіт PbSe , тіманіт HgSe , халькоменіт $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, евпарит $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot \text{Ag}_2\text{Se}$, агвілорит $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{Se}$) [1—3].

Селен виявлено майже у всіх гірських породах: в магматичних його вміст досягає

0,05 мг/кг, найменші його концентрації відмічені в осадових — піщаниках та вапняках. У регіонах сучасного і давнього вулканізму осадові породи та ґрунти збагачені селеном. Так, у сланцях і глинах його вміст у середньому становить $6 \cdot 10^{-5} \%$ [2]. Вміст селену у ґрунтах залежить від його вмісту в ґрунтоутворювальних породах та їх мінерального складу. Внаслідок хімічного вивітрювання гірських порід селен вивільнюється, а його розчинність та інтенсивність міграції визначені окиснювально-відновними параметрами середовища.

Суттєву роль у геохімічному циклі селену відіграють процеси біологічного метилування, в результаті яких утворюються леткі форми. За зростанням вмісту селену осадові породи утворюють такий ряд: доломіти, вапняки — піщаники — глинисті осади, сланці (від 0,03 до 0,6 мг/кг) [3].

У районах із вологим кліматом селен окиснюється ґрунтовими розчинами і виноситься із ґрунту; у супераквальних ландшафтах він частково відновлюється, відкладається у ґрунтах та накопичується в рослинах [1, 3].

На території України найбільш повно вивчено вміст селену в орному шарі ґрунту Одеської обл. [6], де його середній вміст становить 350 мкг/кг.

Джерелом забруднення навколишнього середовища селеном є різні види промислового

© О.М. Пономаренко, А.І. Самчук, Е.Я. Жовинський,
Н.О. Крюченко, А.А. Гродзинська, Т.В. Огар, 2010

виробництва: мідно-електролітичні та сірчано-кислотні заводи, целюлозно-паперові виробництва, теплоенергетичні комплекси [4]. Найбільш ефективним індикатором забруднення навколишнього середовища є ґрунти та природні води. Середній вміст селену у водах Світового океану дорівнює, мкг/дм^3 : 0,09—0,20; у річкових водах — 0,2; в морській воді — 0,1; у мінеральних водах Криму, Карпат та Західної Європи — 1—54 [3]. Припустимий вміст селену в питних водах в Україні обмежений ГОСТ 2874-82 "Вода питьевая" — не вище 0,01 мг/дм^3 , у питних мінеральних водах — 0,05 (ГОСТ 13273-88).

Мета нашого дослідження — визначення розподілу селену в ґрунтах, природних водах та продуктах харчування.

Об'єкт дослідження. Для дослідження нами обрані різні типи ґрунтів: дерново-підзолисті зони Полісся, чорноземи лісостепової зони та техногенні — у зоні впливу Трипільської ТЕЦ, а також природні води — з річок, колодязів, джерел, свердловин північної та центральної частини Українського щита (УЩ) та території Закарпаття.

Методика досліджень. Для розчинення ґрунтів використовували HCl , HNO_3HF (ос. ч.), які додатково очищали, використовуючи систему *SUBBOILING*. Воду із опором 18,2 М/ом одержували за допомогою системи *DIRECT-3* фірми *MILLIPORE*. Для побудови калібрувальних графіків застосовували стандартні розчини елементів *FLUKA* фірми *SIGMA OLDRICH* (Швейцарія), а також стандартні зразки, виготовлені у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України. Розчинення проб ґрунтів проводили в МХ (мікрохвильовій) печі фірми *ETHOS MILISTONE* (Італія). Робоча частота МХ випромінювання — 2450 МГц, максимальна потужність — 1600 Вт.

Значення температури і часу розкладу за показниками параметрів під час проходження реакції в автоклавах задається та контролюється за допомогою керамічного сенсора з тефлоновим покриттям, керування здійснюється через термінал із монітором GA 640-480.

Вміст селену та важких металів визначали за допомогою *ICP-MS* аналізатора *ELEMENT-2* (Німеччина). Як внутрішній стандарт використовували ^{115}In , а зовнішній — стандартні зразки ґрунтів СДПС-2, СДПС-1 (дерново-підзолисті зразки ґрунтів).

Аналітична схема розкладання ґрунтів. Метод ґрунтується на розкладанні проб у суміші хлористоводневої, азотної, фтористоводневої і хлорної кислот в МХ печі. Наважку проби 0,1—0,2 г поміщали до автоклава із фторопласту та доливали 10 мл хлористоводневої, 2 — хлорної і 2 — фтористоводневої кислот. Тефлонова посудина має бути при цьому заповнена менш ніж на половину. Посудину щільно закривали кришкою і поміщали ротор в МХ піч, яку нагрівали до 210 °С протягом 30 хв. Після охолодження автоклава його розкривали, обмивали кришку посудини водою і повністю випаровували розчин для вилучення фтор-іона. Сухий залишок розчиняли в 10 мл хлористоводневої кислоти (1 : 1), переливали розчин у мірну колбу місткістю 50 мл і доливали до мітки водою [5].

Результати та обговорення. *Перша ділянка досліджень* розташована на території УЩ і складається з твердих кристалічних докембрійських порід — гранітів, гнейсів, амфіболітів тощо. Загальною закономірністю зміни потужності осадових порід у межах території УЩ є зменшення у долинах сучасної гідромережі та збільшення на вододілах. У сучасних долинах осадові породи представлені переважно четвертинними відкладами, що залягають безпосередньо на кристалічних породах. Потужність їх здебільшого не перевищує 5—10 м і різко зростає в напрямку від руслової частини до схилів. На вододілах максимальна потужність осадових порід пов'язана з депресіями кристалічного фундаменту і, в окремих випадках, сягає 100 м.

Для різних типів ґрунтів УЩ визначено вміст і розподіл селену (рис. 1). У дерново-підзолистих піщаних ґрунтах, розповсюджених на півночі УЩ, вміст селену складає 50—120 мкг/кг , чорноземи лісостепової та степової частини УЩ містять 120—200 мкг/кг , у техногенних ґрунтах, розповсюджених у зоні впливу Трипільської ТЕЦ, вміст селену коливається від 200 до 500 мкг/кг .

Збільшення вмісту селену у ґрунтах із півночі на південь пояснюється збільшенням вмісту гумусу від 4 до 9 %, зростанням рівня рН і сорбційної ємності ґрунтів, що обумовлює сорбційне накопичення селену на геохімічних бар'єрах.

Дослідження форм знаходження селену у ґрунтах (рис. 2) показало, що з-поміж обмінної, карбонатної, органічної, Fe , $\text{Mn}(\text{OH})_3$

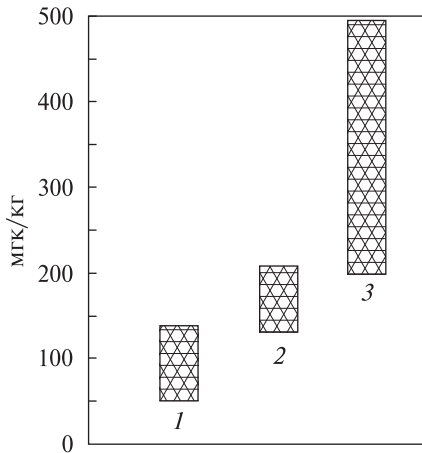


Рис. 1. Вміст селену у різних типах ґрунтів: 1 — дерново-підзолисті піщані, 2 — чорнозем, 3 — техногенні

Fig. 1. Selenium content in different soil types: 1 — sod-podzol sandy, 2 — black soil, 3 — technogenic

та Фн (фіксованої) домінує у дерново-підзолистих та чорноземних ґрунтах органічна (34 та 54 % відповідно), у техногенних — гідроокисна залізо-марганцева (28 %) та органічна (24 %).

Також досліджено вміст селену в поверхневих водах деяких річок та у ґрунтових водах (колодязях, природних джерелах) північної та лісостепової частин УЩ, а також у техногенних водах зони впливу Трипільської ТЕЦ.

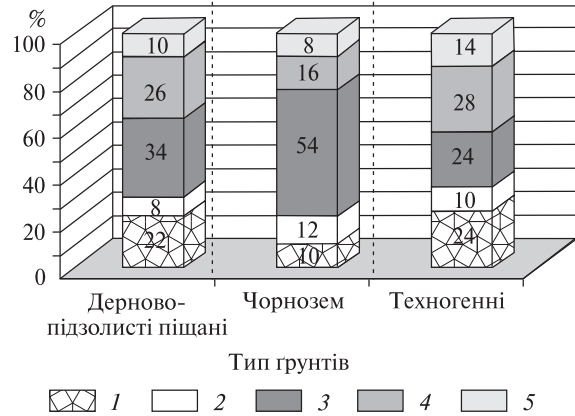


Рис. 2. Форми знаходження селену у різних типах ґрунтів: 1 — обмінні, 2 — карбонатні, 3 — органічні, 4 — Fe, Mn(OH)₃, 5 — Фн

Fig. 2. Forms of selenium finding in different types of soil: 1 — exchange, 2 — carbonate, 3 — organic, 4 — Fe, Mn(OH)₃, 5 — Fn

Згідно з [2], виділяються два типи вод, в яких відбувається накопичення селену: води з високим значенням окисно-відновного потенціалу (Eh більше +200 мВ) і з низьким (Eh менше — 100 мВ).

Води першого типу формуються на ранніх стадіях у корах вивітрювання та областях живлення водоносних горизонтів Прип'ятського та Дніпровсько-Донецького артезіанських басейнів. Для цих вод характерна пряма коре-

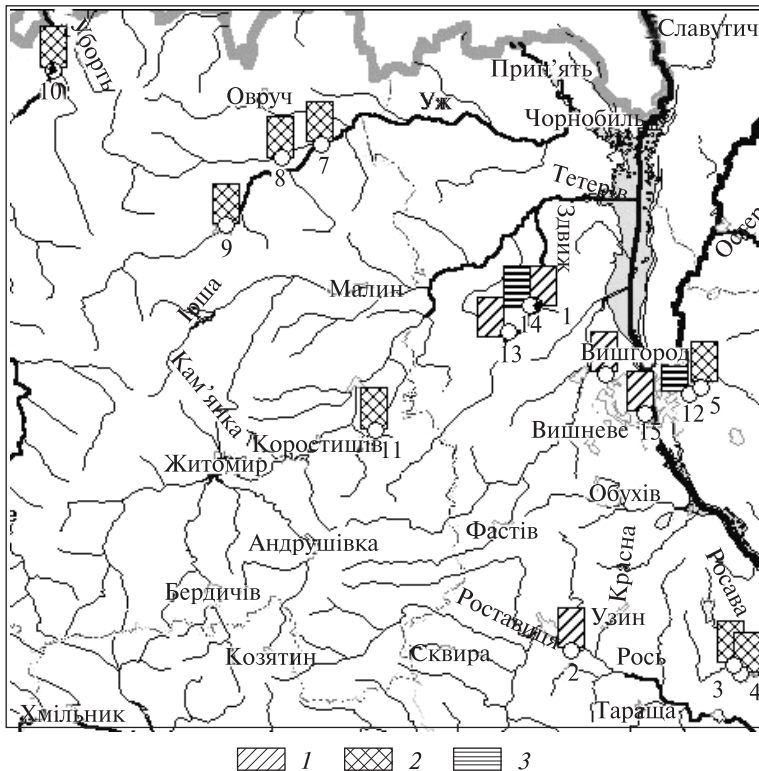


Рис. 3. Вміст селену у природних водах (ділянка 1), мг/дм³: 1 — 0,07—0,25; 2 — 0,26—0,5; 3 — 12,0—23,0

Fig. 3. Selenium content in natural waters (area 1), μg/dm³: 1 — 0.07—0.25; 2 — 0.26—0.5; 3 — 12.0—23.0

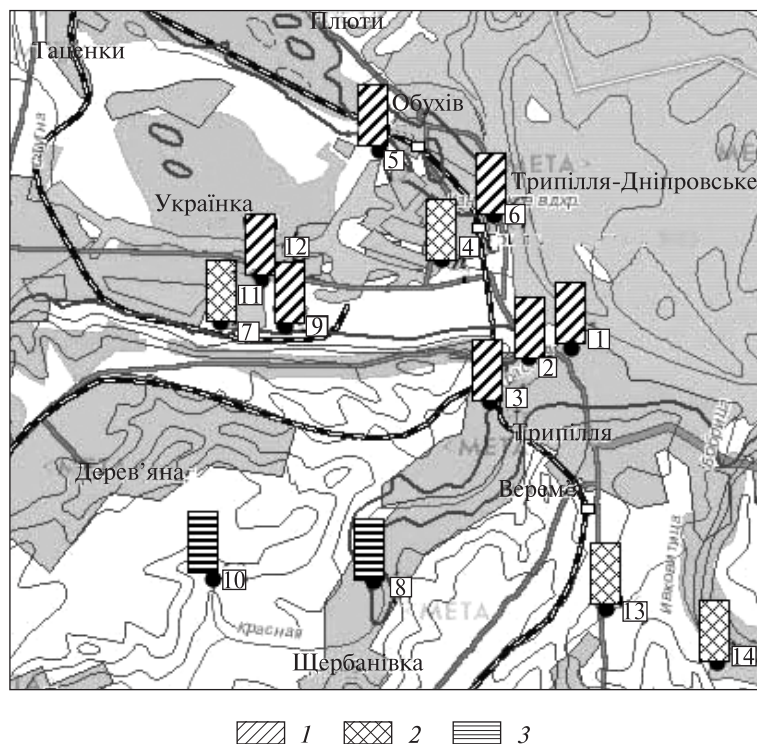


Рис. 4. Вміст селену у водах зони впливу Трипільської ТЕС, мкг/дм³: 1 — 2,0—9,0; 2 — 10,0—19,0; 3 — 20,0—75,0

Fig. 4. Selenium content in water of the zone of Trypil'ya TES influence, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$: 1 — 2.0—9.0; 2 — 10.0—19.0; 3 — 20.0—75.0

ляція Se — S. Селенвмісні води другого типу із низьким Eh, що характеризуються меншими концентраціями селену, формуються в межах занурених ділянок гідрогеологічних структур. Найчастіше це $\text{HCO}_3\text{—Na}$, $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Na}$, $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$, $\text{SO}_4^{2-}\text{—Ca}$ води та сульфідні води. Ці умови сприятливі для відновлення HSeO_3^- , SeO_3^{2-} та утворення Se^0 .

Було проведено опробування природних вод на території Житомирської та Київської областей (рис. 3). У водах гумідних зон Полісся та лісостепових районів має надзвичайно важливе значення існування селенорганічних комплексних сполук із фульвовими та гуміновими кислотами (до 70 %). Результати досліджень дозволили встановити (рис. 3), що вміст селену у водах річок коливається в межах 0,07—0,5 мкг/дм³. У річках Здвиж (пр. 1, 13) та Рось (пр. 2) зафіксовано мінімальний вміст селену — 0,07—0,25 мкг/дм³, у річках Уж (пр. 7—9), Росава (пр. 3, 4), Уборть (пр. 10) — дещо вищий — 0,26—0,5.

Різке підвищення вмісту селену спостерігається у водах криниці с. Княжичі Київської обл. — 12,1 мкг/дм³ (пр. 14) та свердловини с. Шибене Київської обл. (пр. 12, глибина 20 м) — до 23 мкг/дм³.

У зв'язку з тим, що основними забруднювачами навколишнього середовища селеном є теплові електростанції, дослідження вмісту се-

лену у водах та ґрунтах у районі впливу Трипільської ТЕС становить практичний інтерес. Проведене опробування вод у зоні впливу Трипільської ТЕС (рис. 4) показало, що значення вмісту селену у водах змінюється від 2 до 74,2 мкг/дм³ (за середнього 8,9, таблиця).

Найбільший вміст селену (20—75 мкг/дм³) встановлено поблизу с. Шербанівка (у ставку

Вміст хімічних елементів у водах зони впливу Трипільської ТЕС

Contents of chemical elements in waters in the Trypil'ya TES influence zone

Хімічний елемент	Вміст елементів, мкг/дм ³		
	Фоновий	Мінімальний	Максимальний
V	1,41	0,05	821,75
Cr	0,31	0,09	51,19
Mn	24,54	1,76	1853,42
Fe	5,47	0,30	182,14
Cu	0,85	0,16	2,33
Zn	3,81	0,38	175,36
As	2,25	0,86	213,94
Se	8,99	2,56	74,21
Mo	2,11	0,35	768,31
Ag	0,0045	0,001	0,016
Cd	0,052	0,052	0,23
Hg	0,008	0,001	0,09
Pb	0,20	0,03	1,34

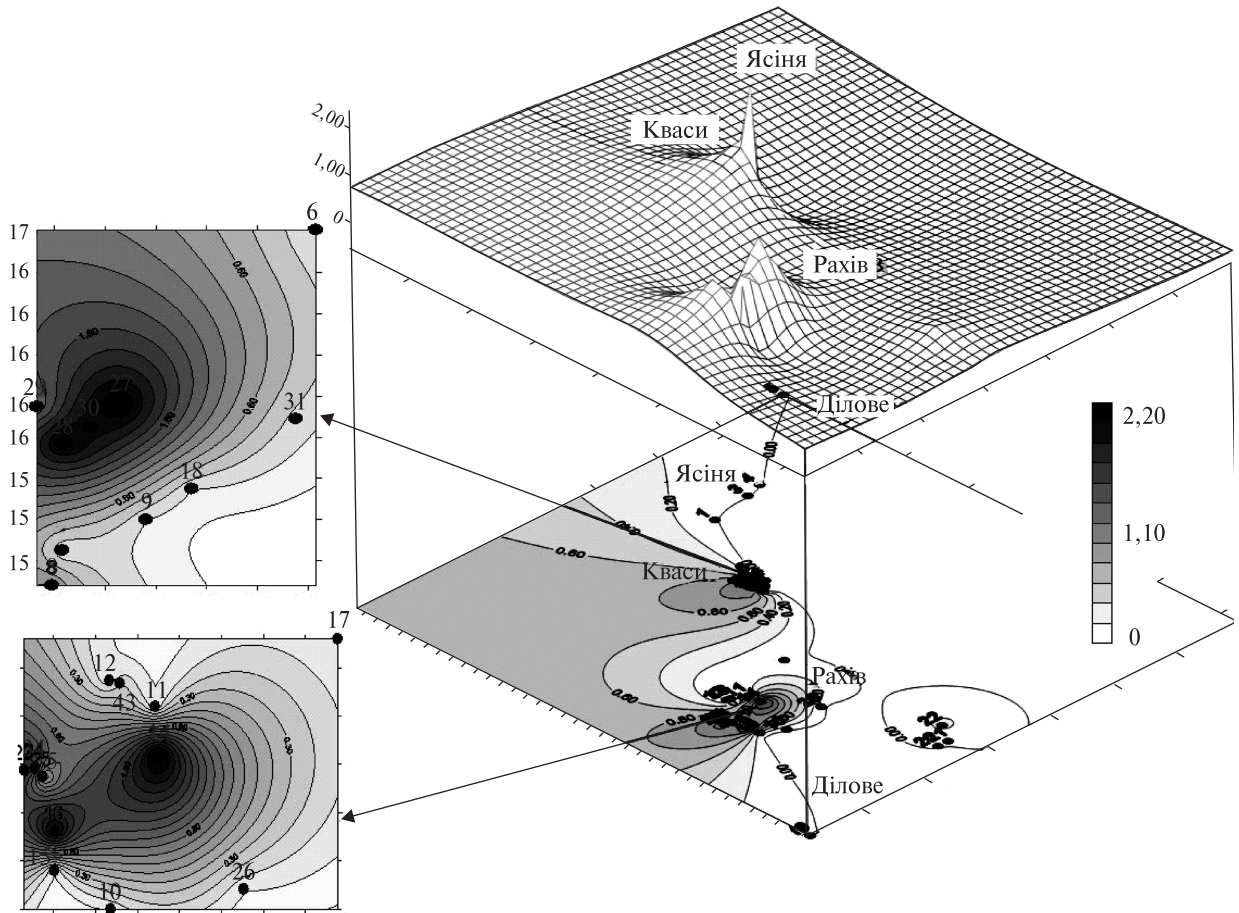


Рис. 5. Вміст селену у водах ділянки Ділове–Ясіня, мкг/дм³ (ділянка 2)
 Fig. 5. Selenium content in waters of Dilove–Yasinya plot, µg/dm³ (area 2)

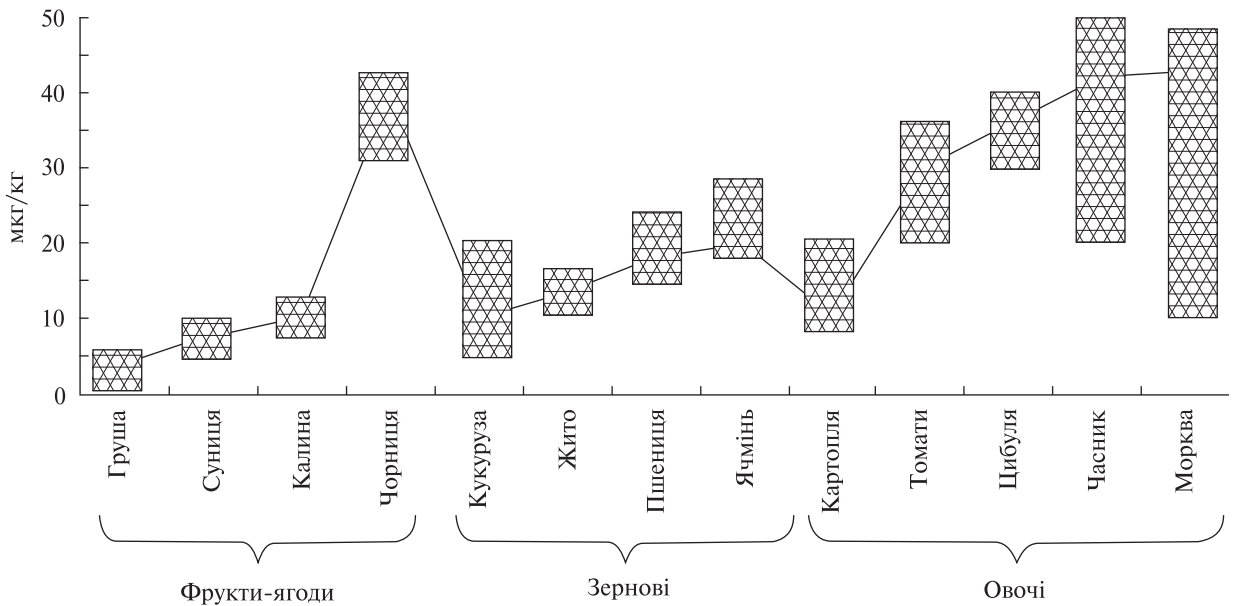


Рис. 6. Межі коливань вмісту селену у деяких видах продуктів харчування
 Fig. 6. Fluctuation limits of selenium content in some types of food

біля південної околиці, пр. 10) — 74,2 мкг/дм³; у воді р. Красная — 26,6; у ставку між селами Жуковці та Халеп'є (пр. 14) — 15,1.

Вміст селену 10,0—19,0 мкг/дм³ встановлено у р. Бобриця (пр. 13) — 15,6, на станції водозабору (пр. 4) — 8,7, на поверхні водойми шламосховища — 5,7 мкг/дм³.

У районі м. Трипілля вміст селену становить від 2,0 до 9,0 мкг/дм³.

Таким чином, визначено, що вміст селену у природних водах становить 0,07—22,6 мкг/дм³, а у водах зони впливу Трипільської ТЕЦ — 2,0—75,0. Отже, можна зазначити, що вплив Трипільської ТЕЦ на вміст селену у водах є доведеним.

Кореляційні зв'язки селену найбільш тісні з V, Cr, Mo, Cd, Hg. Це пов'язано з викидами в процесі роботи Трипільської ТЕЦ.

Друга ділянка досліджень розташована вздовж Рахівсько-Тисинського розлому (Закарпаття). Породи належать до флішової формації, ґрунти переважно бурі гірсько-лісові. Ґрунтоутворення відбувається за буроземним типом. Буроземний ґрунтоутворювальний процес проходить в умовах вологого клімату під дерев'янистою рослинністю на добре дренованих щебенюватих, багатих первинними мінералами породах, — елювії і делювії карпатського флішу, метаморфічних і магматичних порід.

Середньочетвертинні алювіальні відклади відмічені в крупних долинах, алювіальні галечники повсюди перекриті лесоподібними суглинками (потужність відкладів не перевищує 5—6 м).

Встановлено, що хімічний склад ґрунтоутворювальних порід визначає їх геохімічні особливості: збільшення вмісту кварцу в осадових породах викликає дефіцит більшості мікроелементів; важкі суглинки мають значний вміст марганцю, хрому, ванадію, міді, нікелю, стронцію. Максимально накопичують мікроелементи сланці звичайні і бітумінозні, а також глинисті і суглинкові осадові відклади. Найбільше міді, цинку, кобальту, нікелю міститься в покривних суглинках, глинах, менше — в піщаних і супіщаних породах.

Для визначення вмісту селену у воді було відібрано проби з 35 джерел вздовж ділянки Ділове—Ясиня, приуроченої до Рахівсько-Тисинського розлому (рис. 5). Вміст селену загалом змінюється від 0 до 2,2 мкг/дм³, фоновий вміст становить — 0,5, максимальний — 2,2 —

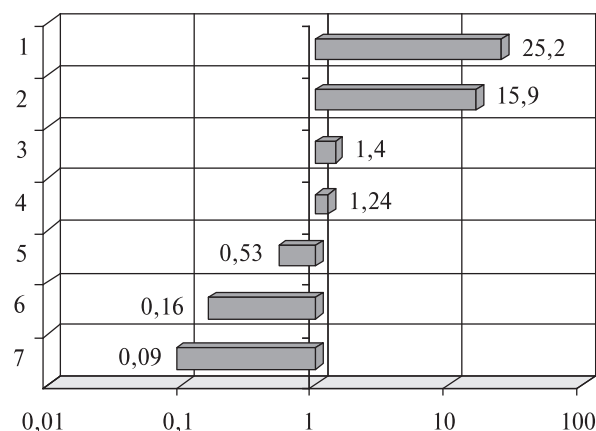


Рис. 7. Вміст селену у деяких видах грибів, мг/кг сухої маси: 1 — білий гриб (*Boletus edulis*), 2 — дубовик (*Boletus luridus*), 3 — маслюк звичайний (*Suillus luteus*), 4 — підосичник (*Leccinum aurantiacum*), 5 — підберезовик (*Leccinum scabrum*), 6 — польський гриб (*Xerocomus badius*), 7 — моховик тріщинуватий (*Xerocomus chrysenteron*)

Fig. 7. Selenium contents in some types of mushrooms (mg/kg dry mass): 1 — white mushroom (*Boletus edulis*), 2 — oak mushroom (*Boletus luridus*), 3 — ordinary boletus luteus (*Suillus luteus*), 4 — subaspens mushroom (*Leccinum aurantiacum*), 5 — subbirch mushroom (*Leccinum scabrum*), 6 — the polish mushroom (*Herocomus badius*), 7 — mossiness mushroom (*Herocomus chrysenteron*)

спостерігається у воді джерел п.г.т. Кваси. Вміст близько 1,5 мкг/дм³ властивий джерелам м. Рахів.

Нами встановлені кореляційні зв'язки селену з іншими елементами у воді: As, Li, Na, K, V. Такі зв'язки характерні і для вмісних порід.

Селен у рослинах. Середній вміст селену у рослинності суходолу 1—10⁻⁷ % [6]. Дані щодо вмісту селену в різних видах рослин мають особливо важливе значення, бо він є водночас життєво необхідним мікроелементом і токсикантом. Лише деякі види рослин відзначаються високою здатністю поглинати селен із ґрунтів.

Дослідження вмісту селену в продуктах харчування (рис. 6) дозволило встановити, що найбільший вміст властивий, мкг/кг сухої маси: серед ягід — чорниці (38—48); серед зернових — ячменю (18—28); серед овочів — часнику (20—60).

Селен у грибах. Для встановлення вмісту селену у грибах було відібрано найпоширеніші види на території Чернігівської і Київської областей — білий, дубовик, маслюк звичайний, підосичник, підберезовик, польський, моховик тріщинуватий (рис. 7). В результаті досліджень виявлено гриб з максимальним рівнем

накопичення селену (25,2 мг/кг) — білий гриб, та мінімальним (0,09 мг/кг) — моховик тришинуватий.

Заснована на усереднених даних загальна послідовність накопичення елементів для зразків білих грибів та дубовиків виглядає так: $Zn > Fe > Cu > Mn > Se > Mo > Ag > Cd > Sr > Hg > As$.

Вплив вмісту селену в об'єктах довкілля на здоров'я населення. Оптимальний рівень вмісту селену у воді та продуктах харчування становить $n \cdot 10^{-8} \%$ [2]. Недостатній вміст селену в об'єктах довкілля є головним чинником ризику смертності населення від ранніх серцево-судинних патологій, а також ракових захворювань (особливо раку печінки). Адже виникнення серцево-судинних захворювань пов'язано з високим вмістом холестерину в крові, який знаходиться в зворотній залежності від концентрації селену.

З метою визначення екологічного стану території застосовують показник вмісту селену в рослинних кормах, мг/кг сухої маси: екологічна біда — менше 0,02 або понад 0,5; надзвичайна ситуація — 0,02—0,05; відносно сприятлива — 0,1—0,5 [2].

Як показано на рис. 6, у ячмені, який є чи не головним рослинним кормом рогатої худоби, вміст селену максимальний (28 мкг/кг), але цього недостатньо для того, щоби екологічний стан території охарактеризувати як сприятливий. За вмістом селену у кормах площу досліджень можна віднести до території з надзвичайною ситуацією.

Висновок. Встановлено форми знаходження селену у різних типах ґрунтів: у дерново-підзолистих і чорноземах переважають органічні, у техногенних — Fe, $Mn(OH)_3$.

У результаті досліджень вмісту селену у поверхневих та підземних водах Житомирської та Київської областей (у тому числі в зоні впливу Трипільської ТЕЦ), а також вздовж Рахівсько-Тисинського розлому (Закарпаття) встановлено брак цього елемента у природних водах.

Під час вивчення розподілу селену у грибах встановлено, що найбільше його накопичує білий гриб.

За цими даними зроблено висновок про загальну недостатність селену у ґрунтах, водах та рослинності природних ландшафтів досліджуваних територій.

Вадковская И.К., Лукашев К.И. Химические элементы и жизнь биосферы. — Минск: Вишэйш. шк., 1981. — 175 с.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. — М.: Недра, 1996. — Т. 3. — 352 с.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. — М.: Мир, 1989. — 385 с.

Перепелиця О.П. Екогеохімія та ендоекологія елементів. — К.: ПП Авокадо, 2004. — 735 с.

Пономаренко О.М., Самчук А.І., Красюк О.П. та ін. Аналітичні схеми пробопідготовки гірських порід та мінералів і визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) // Мінерал. журн. — 2008. — 30, № 4. — С. 97—103.

Шелкунов Л.Ф., Голубкина Н.А. Содержание селена в почвах, растениях и у человека в Одесской области // Экология моря. — 2000. — Вып. 54. — С. 62—68.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
Ін-т ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України, Київ

Надійшла 15.04.2010

РЕЗЮМЕ. Изложены результаты исследования распределения селена в почвах, водах, растительности и грибах. Установлены формы нахождения селена в разных типах почв. Установлен недостаток селена в поверхностных и подземных водах Житомирской и Киевской областей (в том числе в зоне влияния Трипольской ТЕЦ), а также вдоль Раховско-Тисинского разлома (Закарпатье). При изучении распределения селена в грибах установлено, что наиболее интенсивно его накапливает белый гриб.

SUMMARY. Results of personal research on selenium content in soils, waters, plants and mushrooms have been stated. Forms of selenium findings in different types of soil — including exchange, carbonate, organic, Fe, $Mn(OH)_3$ and fixed, the found dominant form in turf-podzol and black soils are organic (34 and 54 % respectively), on technological grounds — hydroxide iron-manganese (28 %) and organic (24 %). We have revealed a maximum level of selenium accumulation (25.2 mg/kg) in white mushrooms and minimum (0.09 mg/kg) in boletus. Selenium content was found in the river waters in Zhytomyr and Kyiv regions: the Zdvizh and Ros' rivers — 0.07—0.25 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, the Uzh, Rosava, Ubort rivers — 0.26—0.5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Small content of selenium was established in natural waters along the Rakhiv-Tisunsky fault (Transcarpathia) — in the range of 0 to 2.2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. The highest content of selenium in waters was observed in the impact zone of Trypilia TES — to 75 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (at 10.0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ MAC). We have concluded that a deficiency of selenium in soils, waters and vegetation areas was observed; only in the zone of influence of the Trypilia TES the content of selenium in waters exceed more than seven times the MAC.