

ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ БИОГЕННОГО ЭЛЕМЕНТА СЕЛЕН

Рассмотрено распространение селена в окружающей среде (вода, почва), а также причины увеличения частоты распространенности эндемического зоба и других болезней щитовидной железы, связанные с недостатком селена в организме, и методы определения элемента селена в воде.

Среди 27 биогенных элементов особое место занимает 34-й элемент периодической системы Д.И.Менделеева - селен. Биологическая функция селена определяется его положением в периодической системе и тесно связана с химическими свойствами данного элемента и его соединений. В данной статье рассматривается распространение селена в окружающей среде, его недостаток в организме, определение селена в составе воды, возможные (помимо дефицита селена и йода) причины увеличения числа распространенности ЭЗ и ЙДЗ в Кыргызстане и его профилактика.

Селен, по-видимому, распространен повсеместно, однако неравномерное распределение этого элемента по поверхности земли приводит к существованию регионов с естественно повышенной или пониженной концентрацией селена в окружающей среде. Основным источником селена для животных являются растения, которые потребляют селен из почвы. Концентрация селена в почвах различных генетических типов изменяется в очень широких пределах - от 10-6 до 10-3 %. Концентрации селена в воздухе и воде обычно очень низкие и составляют менее 10 нг/м³ в воздухе и несколько мкг/л в воде.

Распределение и транспорт селена определяется естественными геофизическими и биологическими процессами в природе, а также антропогенными процессами, связанными с промышленной деятельностью человека. Антропогенные воздействия могут являться причиной некоторого перераспределения селена в окружающей среде. Основным источником селена в промышленности может служить прежде всего выплавка и очистка меди, свинца, цинка, урана, а также восстановление и очистка самого селена и сжигание ископаемых топлив.

Поэтому некоторые проблемы, связанные с выбросами селена, могут возникать в регионах, расположенных вблизи промышленных предприятий, выбрасывающих селенсодержащие продукты. Так, например, в районах, где перерабатываются медносульфидные руды, концентрация селена в атмосферном воздухе составляет 0,15 - 6,5 мкг/м³, в пределах 0,5 - 10 км от предприятия по переработке руды [1].

Загрязнение селеном воздуха может сказываться и на загрязнении открытых водоемов. Водотоки могут загрязняться также непосредственно за счет шахтных и промышленных стоков, содержащих селен. Было отмечено, что сточные воды рудников и ряда предприятий цветной металлургии содержат селен в концентрациях 14-56 мкг/л. Селен может попадать в воду и со станций очистки сточных вод. Неочищенные сточные воды содержат до 280 мкг/л селена, концентрация селена после первичной и вторичной очисток составляет 45-50 мкг/л [2].

К непосредственно преднамеренным вмешательствам человека в распределение селена в окружающей среде является применение в некоторых северных странах удобрений, содержащих соединения селена.

Известно, что недостаток поступления в организм человека и животных селена вызывает одну из разновидностей гипомикроэлементозов, называемую гипоселенозом. Приведем некоторые проявления гипоселенозов по обзору Л.В. Кактурского и др. [3]. Дефицит селена у домашних животных и птиц вызывает беломышечную болезнь, которая может быть устранена введением в пищевой рацион этого элемента. Беломышечная болезнь характеризуется замедлением роста, потерей массы тела, нарушением

репродуктивной функции и выпадением шерсти. Патоморфологические изменения в результате данной патологии проявляются очаговыми деструктивно-некробиотическими процессами в скелетных мышцах и миокарде, исчезновением миоглобина из пораженных мышечных волокон, некрозом печени, дистрофией почек и другими признаками. Кроме того, дефицит селена у животных может вызывать экссудативный диатез, атрофию поджелудочной железы, поражение сердца. Введение в рацион питания селена предупреждает и эти процессы.

Гипоселенозы наиболее вероятно развиваются у жителей, проживающих в районах с выраженным недостатком селена в почвах и продуктах питания. Наиболее ярким проявлением эндемического гипоселеноза является кэшаньская болезнь, получившая название от города Кэшань в провинции Хэйлунцзян на северо-востоке Китая. В 1935 году там впервые была зарегистрирована массовая вспышка заболевания, поразившего около 5 млн. человек. В этом эндемическом районе наблюдается острый недостаток селена в почве и пищевых продуктах, а его содержание в крови и волосах больных резко снижено до 5-10 мкг/л и 0,03-0,12 мкг/г при норме 90-150 мкг/л и 0,2-0,8 мкг/г соответственно. Следует отметить, что наряду со снижением концентрации селена в организме наблюдается и резкое снижение активности глутатионпероксидазы в крови. К другим эндемическим районам можно отнести Восточную Финляндию, Новую Зеландию, Белоруссию, некоторые районы Украины, Ярославскую область, и некоторые районы северо-запада России.

Избыточное поглощение селена животными приводит к хроническим отравлениям. При этом у животных появляются выраженные признаки расстройства, такие как затрудненное дыхания, нарушение движения и позы, прострация, диарея. Смерть часто наступает в течение нескольких часов.

В последние годы внимание многих исследователей привлекает микроэлементоз, связанный с биогенным микроэлементом селеном. При дефиците селена и йода в рационе питания в организме человека и животных развиваются многие патологические процессы. Например, было установлено, что в Кыргызстане среди людей и животных распространены рак молочной железы, инфаркты миокарда, катаракт, парадантоз, эндемический зоб, болезнь Кешана, беломышечные заболевания, болезни желудочно-кишечного тракта и др., которые задерживают рост поголовья животных и их продуктивность, и они хорошо излечиваются препаратами селена и йода (К.Р. Рыскулов и др.1980). К тому же выявлено, что почва некоторых районов нашей республики бедна селеном и йодом (Б.М.Дженбаев с соавт.1999, Ж.А.Аденов, 2000).

Правительство Кыргызской Республики координирует деятельность по борьбе с йододефицитными заболеваниями на основании Закона Кыргызской Республики «О профилактике йододефицитных заболеваний».

В последнее время особый интерес представляют биогеохимические и метаболические взаимоотношения между йодом и селеном. Так, эндемический зоб и кретинизм, тиреотоксикоз практически невозможно предотвратить только добавками йода в рацион на фоне недостатка селена. В этом случае дефицит селена обуславливает снижение синтеза 5-дейодидазы, коррекция йодом оказывается малоэффективной. Сочетание дефицита этих двух микроэлементов может служить одним из главных факторов риска для ряда заболеваний и в первую очередь эндемического зоба. По некоторым данным (В.В. Ермаков, 1998, В.В. Иванов, Л.В. Анкина, 1989, А. Воск 1996) на тех территориях, где наблюдается недостаток селена, профилактика зоба не дает практических результатов. Эти данные свидетельствуют о весьма неблагоприятной ситуации в Кыргызстане относительно миграции в пищевых цепях селена и особенно йода. Поэтому изучение патогенеза дефицита микроэлементов селена и йода в эндемическом зобе представляет актуальную проблему.

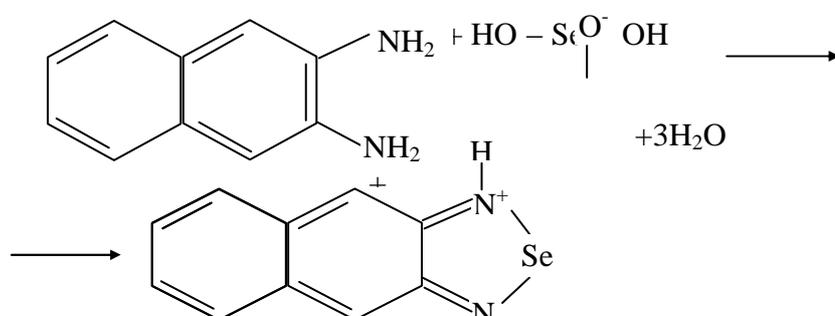
Проблема относится к биогеохимическим эндемиям и по ликвидации йододефицитных заболеваний. Йододефицитные заболевания связаны с природной

нехваткой йода в почве и вследствие этого с дефицитом йода в производимых на месте продуктах питания. Дефицит йода оказывает негативный эффект на умственное и физическое развитие детей, вызывая их недоразвитие, снижает интеллектуальные способности, вызывает глухонмоту, кретинизм, тиреотоксикозы и зоб. Эти йододефицитные заболевания представляет собой очень серьезную и актуальную социально-экономическую проблему в связи с неблагоприятными последствиями, состоящими в существенной потере интеллектуального, образовательного и профессионального потенциала всего населения республики.

Решение проблемы вытекает из закона Кыргызской Республики и постановления правительства КР, которые направлены на снижение заболеваемости населения КР эндемическим зобом [4].

По данной проблеме ведется работа сотрудниками и аспирантами, соискателями кафедры «Химия» Жалал-Абадского государственного университета. На кафедре в лаборатории «Физико-химические методы анализа» определено содержание элемента селена с применением метода «**Флуориметрическое определение с 2,3-диаминонафталином**» в составе орошаемой воды г. Жалал-Абад.

Методы определения селена: Среди известных методов определения селена наиболее удобным и чувствительным является флуориметрический метод с использованием 2, 3 - диаминонафталина (ДАН). Предел обнаружения селена с использованием указанного метода составляет $8 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ %. Флуориметрический метод включает в себя три основных стадии: мокрое сжигание проб окислительной смесью (азотной и хлорной кислот) при высокой температуре, восстановление Se(VI) в Se(IV) соляной кислотой при нагревании и конденсацию селенистой кислоты с ДАН в результате которой образуется 4,5-пиазселенол, интенсивность флуоресценции которого пропорциональна концентрации селена в образце. Реакцию между 2,3-диаминонафталином и селенистой кислотой в кислой среде можно представить уравнением:



Максимальная скорость реакции наблюдается при pH от 1 до 2. Исследования показывают, что образующийся селено-диазоловый комплекс флуорисцирует (λ_{max} 525 нм) при волне возбуждения 364 нм.

Данный метод используется для определения селена в воде, в биологических материалах, в плазме и сыворотке крови, в продуктах питания и в других объектах.

Определение селена в водах:

В природных водах селен содержится в виде селенитов, селенатов, а также селенорганических соединений. Наиболее эффективным для определения селена в воде является флуориметрический метод с 2, 3-диаминонафталином. В присутствии комплексона III определению 0,1 мкг селена не мешают 20 мг Fe, 20 мг Cu, а также As, Hg, Te, Sb, Vi, Va, Au, Pt и другие элементы. Определению селена мешают сильные окислители и восстановители, однако, как правило, они в природных водах не встречаются.

Флуориметрическое определение с 2,3-диаминонафталином

Принцип метода. Метод основан на взаимодействии селенит-иона с 2,3-диаминонафталином в кислой среде с образованием 4,5-бензопиазоселенола, флуоресцирующего желто-красным цветом при ультрафиолетовом облучении. Гидроселенит-ион (HSe^-) и селен из органических соединений переводят в селенит-ион, обрабатывая смесью азотной и хлорной кислот, а присутствующие в воде селенаты восстанавливаются до селенитов нагреванием с хлористоводородной кислотой пл. 1,19 г/см³.

Предел обнаружения селена 0,0001 мг/л. Диапазон измеряемых количеств селена в пробе 0,05-0,5 мкг.

Мешающее влияние железа, меди, кальция, магния, никеля, молибдена, кобальта, висмута устраняется связыванием их в комплекс с этилендиаминтетраацетатом натрия.

Аппаратура. 1. Флуориметр ЭФ-ЗМА или другие аналогичные приборы с первичными светофильтрами, выделяющими линию спектра 366 нм, и вторичными светофильтрами, дающими максимум флуоресценции при 520 нм. **Реактивы.** 1. Этилендиаминтетраацетат натрия (трилон Б, комплексон III, Na_2 ЭДТА), 2% раствор. 2. Аммиак, 10% раствор. 3. Хлористоводородная кислота пл. 1,19 г/см³. 4. Азотная кислота пл. 1,42 г/см³. 5. Хлорная кислота, 57% раствор. 6. н-Гексан или циклогексан. 7. 2,3-Диаминонафталин, 0,1 % раствор.

Ход определения. В стакан из термостойкого стекла вносят 50-100 мл исследуемой воды. Для предотвращения потерь селена при минерализации пробу подкисляют 3 мл азотной кислоты пл. 1,42 г/см³, упаривают до объема 10-20 мл, затем прибавляют 3 мл 57% хлорной кислоты, 2-3 мл азотной кислоты пл. 1,42 г/см³, продолжают выпаривать до выделения густых белых паров хлорной кислоты. После этого к остатку приливают 1 мл хлористоводородной кислоты пл. 1,19 г/см³ и нагревают на кипящей водяной бане 10 мин, закрыв стаканчик часовым стеклом. Затем добавляют 20 мл дистиллированной воды, смывая ею стенки стакана.

Раствор охлаждают и устанавливают величину рН около 1 по универсальной индикаторной бумаге, внося по каплям 10 % аммиак.

К подготовленной пробе сначала приливают 2 мл 2% трилона Б, оставляя раствор на 5 мин, а затем 2 мл свежеприготовленного 0,1 % 2,3-диаминонафталина. Раствор перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин. После охлаждения переносят в делительную воронку вместимостью 100 мл, приливают 5 или 10 мл н-гексана или циклогексана (объем растворителя зависит от размера кювет прибора, измеряющего флуоресценцию). Комплекс селена экстрагируют в течение 1 мин, дают отстояться до разделения фаз. Водную фазу отбрасывают, а органическую сливают в сухую пробирку с принтерной пробкой. Флуориметрируют не позже, чем через 2 ч.

Содержание селена (мкг) находят по калибровочному графику.

Калибровочный график. В ряд стаканов отбирают 0-0,5-1-2-5 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию селена 0-0,05-0,1-0,2-0,5 мкг. В каждый стакан добавляют 10 мл дистиллированной воды, 3 мл азотной кислоты пл. 1,42 г/см³ и далее обрабатывают, как пробу.

Строят калибровочный график в координатах интенсивность флуоресценции-содержание селена (мкг). Калибровочный график строят в день проведения анализа.

Поскольку реактивы (н-гексан, циклогексан, трилон Б) могут обладать небольшой флуоресценцией, обусловленной недостаточной чистотой реактивов, в показания прибора вносят соответствующие поправки [5].

Концентрацию селена (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A}{V},$$

где А-содержание селена, найденное по калибровочному графику, мкг; V- объем пробы, взятой для анализа, мл.

$$X = \frac{0,45}{50} = 0,009$$

Из результатов лабораторных исследований можно сделать вывод, что в составе орошаемой воды г. Жалал-Абад определено недостаточное содержание микроэлемента селена. Недостаток в почве, воде и, соответственно, в организме селена и йода приводит к развитию эндемического зоба, уменьшению защитной реакции организма, кретинизму.

Выводы

1. Изучено распространение биогенного элемента селена в окружающей среде.
2. Изучены заболевания ЩЖ, связанные с недостатком селена.
3. Изучена методика определения селена в составе воды.
4. Определено недостаточное содержание селена в составе орошаемой воды г. Жалал-Абад и выявлено, что не повышает ПДК.

Литература:

1. Ермаков В.В. Геохимическая экология растений, животных и человека. // Тр. биогеохим. лаб, -М., 1998. Т.23. -С. 152-183.
2. Никитина Л.П., Иванов В.Н., Анкина Л.В. Коэффициент селена и йода как показатель благополучия биохимической ситуации. // 2 Российская школа «Геохим. эколог. и биогеохим. районирование биосферы», - М., 1999-С.201-201.
3. Дженбаев Б.М., Мурсалиева А.М., Ермаков В.В., Аденов Ж.А. Биогенность химических элементов и селеновый статус. -Бишкек, 1999.
4. Матыев Э.С., Аденов Ж.А. и др. Роль химических элементов и их соединений в экологии, биологии и медицине. -Бишкек: Технология, 2002.
5. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. -Москва: Медицина, 1990.