

СЕЛЕН ТА ЙОГО АСОЦІАЦІЇ З ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ УКРАЇНИ

А.І. Самчук, Е.С. Попенко, К.В. Вовк, Т.В. Огар

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,
пр-т акад. Палладіна, 34, м. Київ, 03680, Україна*

Одержано результати про вміст і розподіл селену та важких металів у різних типах ґрунтів України, в заповідних зонах та зонах техногенного забруднення. Найбільший вміст селену (460 мкг/кг) встановлено у ґрунтах Кримського заповідника. Виявлено його асоціації з важкими металами – Cu, Pb, Zn, Sr. Щодо територій з техногенним навантаженням, вміст селену у ґрунтах збільшується до 1200–1400 мкг/кг. Так само збільшується, в асоціації з селеном, вміст важких металів відносно заповідної території в 10 та більше разів. Розроблено аналітичні схеми *ICP-MS* визначення селену та важких металів у ґрунтах, рослинах і грибах. Ця схема дозволяє пришвидшити аналітичні визначення вмісту токсичних елементів (Se, Pb, Ni, As) в діапазоні 0,1 ppb до 100 ppm, під час проведення еколого-геохімічного моніторингу об'єктів довкілля.

Ключові слова: селен, важкі метали, *ICP-MS* аналіз.

Актуальність проблеми. Селен – рідкісний розсіяний елемент, середній вміст його в земній корі становить $n \times 10^{-5}$. Селен виявлено майже у всіх геологічних породах: в магматичних породах – до 0,05 мг/кг, найменші його концентрації відмічено у осадових породах – пісковиках та вапняках. Вміст селену зростає в такому ряду осадових порід: доломіти, вапняки, пісковики, глинисті осади, сланці (від 0,03 до 0,6 мг/кг) [2, 3]. Середній вміст селену у водах дорівнює, мкг/дм³: Світового океану – 0,09–0,20; у річкових – 0,2; в морській – 0,1; в мінеральних водах Криму, Карпат та Західної Європи – 1–50 [2].

Селен – біологічноактивний мікроелемент, що входить до складу більшості гормонів та ферментів, тобто пов'язаний зі всіма органами і системами, необхідний для нормального функціонування організму. Завдяки своїм сильним протипухлинним та антиоксидантним властивостям селен усе більше привертає увагу біологів, медиків, екологів. Есенціальність селену для людини встановлена в середині минулого століття. До організму людини селен надходить у складі продуктів тваринного та

рослинного походження. Для організму людини встановлена “терапевтична доза” селену – до 400 мкг на добу. Дефіцит селену в організмі людини зазвичай спостерігається в геохімічних провінціях із низьким вмістом цього елементу в ґрунтах і природних водах. В зв'язку із забрудненням довкілля України важкими металами та радіонуклідами, а також із дефіцитом селену в продуктах харчування, поширюються захворювання, пов'язані з порушенням селенового статусу організму. Проведення селенопрофілактики і селенотерапії населення України є актуальними завданнями.

У багатьох країнах (США, Німеччина, Росія, Скандинавські країни) запропоновано оздоровчі програми селенізації населення. На даний час розроблено велику кількість селеновмісних вітамінів та біологічно активних добавок (БАД), основне призначення яких – корекція селенового статусу організму. Однак, механізм дії більшості БАД не достатньо вивчено. З огляду на можливу побічну негативну дію, вони не можуть бути рекомендовані для регулярного споживання. Тому пошук природних джерел селену є актуальним завданням геологів, геохіміків та медиків. Надзвичайно цінним джерелом селену є природні мінеральні води

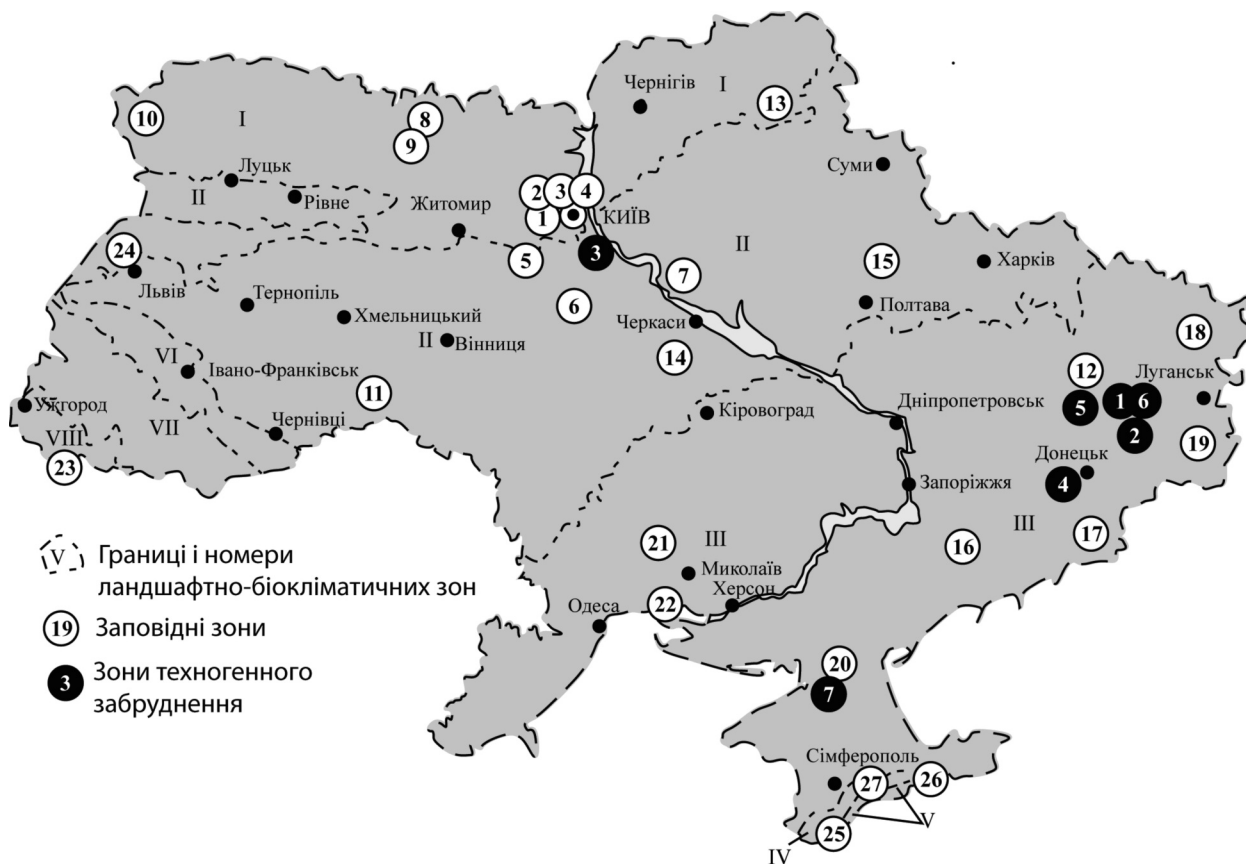


Рис. 1. Схема відбору проб ґрунтів. Ландшафтно біокліматичні зони: I – лісова; II – лісостепова; III – степова; IV – кримська гірська лісова; V – Кримські гори; VI – Передкарпатська лісо-лучна; VII – Карпатські гори; VIII – Закарпатська лісо-лучна буроземна. Місця відбору проб та результати аналізу ґрунтів із зон техногенного забруднення і заповідних зон вказані відповідно в табл. 1, 2

(досліджені нами раніше [7]), виявлені у Карпатському регіоні (м. Косів, м. Верховина). Цінність їх у тому, що до її складу входить Se в концентрації, яка вдвічі перевищує бальнеологічно активну.

Дослідження вмісту селену в об'єктах довілля є надзвичайно складним аналітичним завданням через відсутність високоефективних, чутливих і точних методів аналізу. Необхідні методики були розроблені нами вперше для визначення селену в природних водах [1, 7]. Наступним нашим кроком є розробка методик для визначення селену у ґрунтах, рослинах і грибах, які дозволять експресно і ефективно проводити аналітичний контроль та екомоніторинг.

Мета даної роботи – визначення вмісту селену та його асоціації з важкими металами в ґрунтах, рослинах, грибах у різних ландшафтно-геохімічних районах України. Створення високочутливої методики ICP-MS визначення селену та важких металів у ґрунтах та рослинах різних ландшафтно-геохімічних районах України.

Об'єкти та методи дослідження. Об'єктами досліджень були ґрунти, рослини та гриби різних

ландшафтно-геохімічних зон України. Проби ґрунтів були відібрані у заповідних зонах (27 природоохоронних об'єктів) та у зонах техногенного забруднення (7 об'єктів техногенезу) різних ландшафтно-геохімічних зон України (рис. 1). Проби рослин та грибів відбиралися у лісовій та лісостеповій ландшафтних зонах. Всього відібрано проб: 250 – ґрунтів та порід, 80 – рослин, 65 – грибів.

Для визначення селену та важких металів у роботі використовували: концентровані кислоти HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ (ос. ч.), які додатково очищали за допомогою системи Subboiling. Воду із опором 18,2 мОм/см одержували за допомогою системи DIRECT-03 фірми MILLIPORE. Для побудови градувальних графіків застосовували стандартні розчини елементів Fluka (фірми SIGMA-OLDRICH, Швейцарія).

Розчинення проб здійснювали у мікрохвильовій печі ETNOS фірми MILISTONE (Італія). Робоча частота мікрохвильового випромінювання – 2450 МГц, максимальна потужність – 1600 Вт. Значення температури, часу розкладу природних об'єктів та контроль за параметрами під час про-

ходження реакції в автоклавах виконується завдяки сенсору із керамічним і тефлоновим покриттям та управляється через термінал із кольоровим монітором (VGA 640-480). Перебіг реакції в автоклавах автоматичний, відповідно до заданої програми, він відображається на екрані комп'ютера.

Вміст селену визначено за допомогою мас-спектрометру з індукційно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) аналізатора *Element-2* (Німеччина). Як внутрішній стандарт використаний індій (^{115}In), зовнішній – базальт ІВ-3 (стандарт, розроблений у Інституті геохімії ім. А.П. Виноградова СВ РАН).

Результати та їх обговорення. Розробка аналітичних схем пробопідготовки ґрунтів, рослин, грибів до ICP-MS аналізу. Методика дозволяє експресно та ефективно проводити екогеохімічний моніторинг об'єктів довкілля на вміст токсичних елементів (Se, Pb, Ni, As) в діапазоні 0,1 ppb до 100 ppm. Для визначення селену та важких металів в об'єктах довкілля нами розроблено три аналітичні схеми.

Аналітична схема розкладу № 1. Наважку 0,1 г досліджуваного матеріалу поміщали в тефлоновий автоклав, доливали 10 мл азотної кислоти (густина 1,4 г/см³). Ротор встановлювали в МХ-піч, яку прогрівали за програмою за температури 100 °С протягом 30 хв. Після охолодження автоклава, розчин переводили в платинові чашки і випаровували до вологих солей. Солі розчиняли, нагріваючи в 5 % азотній кислоті. Розчин переливали в мірну колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки розчином тієї ж кислоти 5 %.

Аналітична схема розкладання № 2. Метод ґрунтується на розкладанні фтористоводневою і азотною кислотами у МХ-піч. Наважку 0,25–0,1 г досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав із фторопласту, змочували кількома краплинами води, добавляли по 10 мл азотної і фтористоводневої кислот і прогрівали за програмою за температури 100 °С протягом 30 хв. Потім розчин випаровували на водяній бані до утворення вологих солей. Залишок солей розчиняли, при нагріванні додавали 5 мл азотної кислоти. Одержаний розчин переливали в мірну колбу місткістю 50 мл і доводили об'єм до мітки 5 % азотною кислотою.

Аналітична схема розкладання № 3. Метод ґрунтується на розкладанні проб у суміші азотної, фтористоводневої та сірчаної кислот в МХ-піч. Наважку проби 0,1–0,2 г поміщали в чашку зі скловуглецю, доливали 5 мл азотної, 2 мл фтористоводневої та 1 мл сірчаної або хлорної кислоти. Чашку прогрівали за температури 100 °С протягом 60 хв. Операцію розкладу речовини повторювали

в суміші $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (1 : 1) у мікрохвильовій печі, як описано вище. Після охолодження автоклава обмивали кришку посудини водою і випаровували розчин до вологих солей. Залишок розчиняли в 10 мл азотної кислоти (1 : 1), переливали розчин у мірну колбу місткістю 50 мл і доливали до мітки водою.

Сорбційне концентрування та визначення неорганічних аніонних форм селену методом ICP-MS у грибах, рослинах.

Методика. Наважку 0,25 г висушених рослин або грибів (<80 °С) розтирали в агатовій ступці, поміщали пробу в чашку зі скловуглецю і розчиняли за схемою № 3. Сорбцію селену проводили в динамічних умовах на колонці (4×0,5 см), заповненій аніоном АВ-17 у формі CH_3COO [4]. Смоли переводили в ацетатну форму, пропускали через колонку 3М розчину ацетату натрію і промивали водою. Сорбцію селену проводили при рН 2–3. Необхідне рН розчину створювали за допомогою розчинів 3М HCl та 3М NH_4OH . Швидкість пропускання розчину через колонку $V = 1$ мл/хв. Елювання сорбованого селену проводили 1М розчину HNO_3 . Елюати випаровували до об'єму 10 мл і виконували визначення Se методом ICP-MS (табл. 1).

Аналіз одержаних результатів показав, що селен може “губитись” під час пробо підготовки, а саме під час операції розкладу випаруванням. Особливо значні втрати селену спостерігаються у ході випарування солянокислих розчинів на плитці – 80 %. Для пробопідготовки ґрунтів сульфідних руд і мінералів для ICP-MS аналізування найбільш раціонально використовувати азотну кислоту. Згідно [4, 5], втрати селену спостерігаються тільки під час випарування азотнокислих розчинів до сухого стану. Для повного розкладання проб найчастіше додають хлорну або сірчану кислоту. Суміш кислот має сильну окиснювальну здатність, отже руди, рослини, гриби краще розкладаються. Однак внаслідок повного випарування розчину відбувається втрачання селену. Особливо при застосуванні сірчаної кислоти і випаруванні до парів SO_3 . Для розкладання органічної речовини найбільш доцільно використовувати суміш кислот HNO_3 і HClO_4 (2 : 1).

Аналітичну схему № 1 можна застосовувати для розкладу карбонатів, ґрунтів і сульфідних руд. Аналітична схема № 2 найбільш придатна для розкладу ґрунтів, силікатних порід. Аналітичну схему № 3 рекомендовано для розкладу грибів, рослин та водоростей.

Таблиця 1. Середній вміст мікроелементів у верхніх горизонтах ґрунтів заповідних ландшафтів України (в чисельнику рухома форма, у знаменнику валовий вміст) [1, 6]

Номер на схемі (рис. 1)	Місце відбору	Тип ґрунту	Елементи, мг/кг						
			Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	Se, мкг/кг
1	Дніпровсько-Тетерівське заповідне лісомисливське господарство	Дерново-підзолистий	1,6 / 18	0,20 / 16	4,2 / 35	0,20 / 12	0,16 / 32	0,01 / 0,06	180
2	Ландшафтний заказник загальнодержавного значення Урочище "Мутвицьке"	Чорнозем звичайний	1,8 / 26	0,18 / 11	3,6 / 50	0,20 / 0,32	0,16 / 20	–	190
3	Національний ботанічний сад ім.М.М. Гришка НАН України	Дерново-підзолистий	2,0 / 20	0,20 / 12	3,4 / 38	0,20 / 38	0,11 / 12	0,01 / 0,02	210
4	Свята Успенська Києво-Печерська Лавра	Дерново-підзолистий	1,8 / 22	0,14 / 11	3,2 / 34	0,24 / 32	0,10 / 21	–	405
5	Дзвінківський лісовий заповідник загальнодержавного значення	Дерново-підзолисті оглеєний	1,6 / 24	0,10 / 16	2,8 / 36	0,28 / 34	0,10 / 12	–	220
6	Державний дендропарк "Олександрія" НАН України	Чорнозем опідзолений	1,8 / 2,6	0,10 / 14	2,4 / 38	0,26 / 38	0,28 / 20	0,01 / 0,13	220
7	Канівський природний заповідник	Темно-сірий опідзолений	1,6 / 24	0,20 / 9	4,1 / 60	0,24 / 36	0,16 / 22	–	220
8	Поліський природний заповідник	Дерново-підзолистий	1,4 / 18	0,22 / 9	4,1 / 38	0,38 / 56	0,24 / 38	0,03	240
9	Словечансько-Овручський кряж	"_"	1,1 / 16	0,20 / 9	3,6 / 40	0,36 / 42	0,20 / 35	0,02	340
10	Шацьке поозер'я	"_"	2,5 / 38	0,18 / 18	4,1 / 5,6	0,24 / 34	0,14 / 28	–	410
11	Національний природний парк Подільські Товтри	Сірий лісовий	2,2 / 38	0,20 / 10	3,6 / 28	0,20 / 12	0,16 / 32	0,01 / 0,06	210
12	Національний природний парк Святі гори	Бурозем опідзолений	5,8 / 66	0,66 / 48	12 / 140	0,34 / 78	0,30 / 42	0,01 / 0,06	340
13	Басейн р. Сейм	Лучно-чорноземний	2,0 / 26	0,16 / 20	5,1 / 98	0,38 / 60	0,24 / 24	0,01 / 0,03	260
14	Еталонний ґрунт, Черкаська область	Чорнозем звичайний	2,1 / 29	0,12 / 20	5,8 / 80	0,34 / 2	0,20 / 30	–	–
15	Сучасний ліс, Полтавська область	Чорнозем звичайний	2,4 / 28	0,20 / 18	6,1 / 88	0,38 / 52	0,18 / 32	–	–
16	Український державний степовий природний заповідник НАН України "Кам'яні могили"	Чорнозем на вивітрен. породах	2,8 / 36	0,38 / 28	6,6 / 88	0,36 / 62	0,21 / 38	0,02 / 0,08	460
17	Український природний степовий заповідник "Хомутівський степ"	Чорнозем звичайний	3,8 / 30	0,40 / 24	7,1 / 110	0,38 / 86	0,26 / 30	–	380
18	Луганський природний заповідник "Стрільцівський степ"	"_"	3,1 / 36	0,34 / 44	8,1 / 128	0,36 / 78	0,26 / 32	0,02 / 0,07	420
19	Луганський природний заповідник "Провальський степ"	Чорнозем типовий середньо-гумусов.	25 / 820	0,31 / 76	7,6 / 110	0,32 / 84	0,26 / 42	–	380
20	Біосферний заповідник "Асканія-Нова" ім. Ф.Е. Фальц-Фейна	Темно-каштановий	3,1 / 38	0,16 / 12	4,1 / 68	0,24 / 64	0,14 / 36	0,01 / 0,03	320
21	Урочище "Степок", ботанічна пам'ятка природи загальнодержавного значення	Чорнозем південний	2,9 / 32	0,12 / 4,0	4,6 / 76,00	0,26 / 72	0,24 / 38	0,01 / 0,03	310
22	"Цілинний степ" біосферний заповідник "Асканія-Нова" ім. Ф.Е. Фальц-Фейна	Каштановий солонцюватий	2,4 / 26	0,14 / 20	3,8 / 80	0,30 / 76	0,16 / 28	–	360
23	Басейн р. Біла Тиса, Закарпатська обл., Рахівський р-н	Лучно болотяний	0,5 / 6	0,1 / 11	2 / 28	0,1 / 20	0,1 / 9	–	–
24	Природний заповідник "Розточчя"	Чорнозем опідзолений	1,8 / 22	0,14 / 18	3,1 / 36	0,20 / 22	0,22 / 18	–	420
25	Ялтинський гірсько-лісовий природний заповідник	Бурий гірськ. лісовий	10 / 1400	2,1 / 380	11 / 98	0,32 / 86	0,34 / 44	/ 0,06	480
26	Карадазький природний заповідник	Коричневий гірський	3,6 / 42	0,8 / 34,2	3,1 / 24	0,30 / 76	0,36 / 48	0,02 / 0,07	460
27	Кримський природний заповідник	"_"	9,3 / 413	2,8 / 610	10 / 110	0,36 / 154	0,36 / 42	0,01 / 0,06	460

Таблиця 2. Вміст важких металів та селену в зоні техногенезу

Номер на схемі рис. 1	Місце відбору	Об'єкт опробування	Елементи, мг/кг						
			Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	Se, мкг/кг
1	м. Артемівськ, комбінат кольорових металів	Чорнозем звичайний	900,0	500,0	1500,0	100,0	80,0	4,0	1200,0
2	м. Алчевськ, промзона металургійного комбінату	Чорнозем звичайний	320,0	250,0	320,0	120,0	63,0	3,0	1400,0
3	Трипільська ТЕЦ	Дерново-підзолистий	66,0	29,0	43,0	77,0	66,0	3,0	500,0
4	м. Донецьк, відвал шахти Терновська	Гірська порода	4000,0	100,0	600,0	300,0	–	0,1	3600,0
5	м. Константи́нівка, металургійний комбінат	Чорнозем звичайний	680,0	340,0	860,0	120,0	86,0	0,8	1200,0
6	м. Київ, промислова зона з-ду "Радикал"	Техногенний ґрунт	400,0	240,0	110,0	–	11,0	0,6	300,0
7	м. Красноперекіпськ, промислова зона	Суглинок лесовидний	40,0	60,0	150,0	180,0	60,0	1,0	1100,0

Для розкладання органічної речовини силікатних порід мінералів використовували суміш $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{HClO}_4$ (1 : 1 : 3). Встановлено, що за цих умов селен не втрачається.

Селен та його асоціації з важкими металами у ґрунтах, рослинах та грибах різних ландшафтно-геохімічних зон України. Визначено вміст і вивчено розподіл селену та його асоціацій з важкими металами у ґрунтах різних ландшафтно-геохімічних зон України. Відомо, що вміст селену у ґрунтах залежить від його вмісту у ґрунтоутворювальних породах і їхнього мінерального складу, ландшафтно-геохімічних та кліматичних умов. У зв'язку з цим на території України спостерігаємо загальну тенденцію до збільшення вмісту селену з півночі на південь відповідно до збільшення вмісту гумусу (від 4 до 9 %), зростання значення рН і сорбційної ємності ґрунтів. Так у дерново-підзолистих піщаних ґрунтах, поширених на півночі Українського щита, вміст селену становить від 50 до 200 мкг/кг, а південніше, у чорноземах лісостепових та степових ландшафтів – 120–400 мкг/кг.

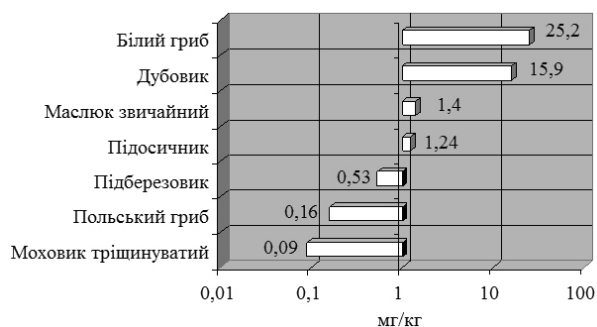


Рис. 2. Вміст селену у деяких видах грибів, мг/кг сухої маси

Дослідження форм знаходження селену в ґрунтах показало, що серед обмінної, карбонатної, органічної, Fe, Mn(OH)₃ та Фн (фіксованої), домінує органічна форма знаходження у дерново-підзолистих та чорноземних ґрунтах (34 та 54 % відповідно), а у техногенних ґрунтах зв'язана з гідроксидами заліза та мангану (28) й органічна (24 %).

Досліджено вміст селену та важких металів у ґрунтах заповідних зон та зон техногенного забруднення України (рис. 1): визначено валовий вміст мікроелементів, а для заповідних зон і їх рухома форма, результати досліджень наведені у табл. 1, 2. У заповідних ландшафтах мінімальний вміст селену зафіксований у дерново-підзолистих ґрунтах Дніпровсько-Тетерівського заповідника – 180 мкг/кг. Максимальні значення цього елемента зафіксовані у бурих гірських лісових та коричневих гірських ґрунтах Кримських заповідних зон, і сягають значень 480 мкг/кг у Ялтинському природному заповіднику. Отримані результати відповідають загальній тенденції збільшення вмісту селену з півночі на південь України в зв'язку з різною здатністю ґрунтів поглинати та фіксувати хімічні елементи.

Дослідження важких металів та селену в зонах впливу промислових підприємств свідчать про їх значний вплив на довкілля України, найвищі концентрації зафіксовані у відвалі шахти Терновська Донецької області. Концентрація селену тут у гірських породах сягає 3600 мкг/кг – удев'ятеро вище, ніж у розташованому поруч заповіднику Хомутівський степ, де вміст селену складає 380 мкг/кг. У ґрунтах зон впливу промислових підприємств Донецької та Луганської областей

вміст селену більший у 3–4 рази, ніж на території сусідніх заповідних ділянок.

У ґрунтах промислових зон м. Краснопе-рекопськ вміст селену складає 1100 мкг/кг, а у темно-каштанових ґрунтах заповідника Асканія-Нова – 320 мкг/кг, тобто утричі менше.

На території Київської області досліджено вміст селену та важких металів у зоні впливу Трипільської ТЕЦ і отримано значення вмісту по селену 500 мкг/кг, що в 2–2,5 рази більше, ніж у ґрунтах заповідних зон області. Аналізуючи вище-викладене встановлено найбільший вміст селену (460 мкг/кг) у ґрунтах Кримського заповідника. Виявлено його асоціації з важкими металами – Cu, Pb, Zn, Cr. Щодо територій з техногенним навантаженням, вміст селену у ґрунтах збільшується до 1200–1400 мкг/кг. Так само збільшується, в асоціації з селеном, вміст важких металів відносно заповідної території в 10 та більше разів.

В останні роки особливий інтерес учених викликає вміст та розподіл селену в рослинах та грибах. Дані про вміст селену в різних видах рослин мають особливо важливе значення, бо він є одночасно життєво необхідним мікроелементом і в той же час токсином. Розроблені нами аналітичні схеми *ICP-MS* аналізування для рослин та грибів дозволили визначити вміст селену у біологічних зразках. Попередніми нашими дослідженнями [1, 7] було визначено, що лише деякі види рослин мають високу здатність адсорбувати селен із ґрунтів. Концентратором селену (22 мкг/кг) є лишайники, тут встановлено асоціацію селену з Ni, Cu, Pb і Zn. Також високий вміст зафіксовано у наступних рослинах, мкг/кг сухої маси: ягоди – чорниця (38–48); зернові – ячмінь (18–28); овочі – часник (20–60).

Вивчення селену у грибах має велике значення для медицини, зокрема, для створення біологічно активних добавок. Сьогодні розробляють “грибні” біотехнології, спрямовані на отримання міцелярної біомаси культивованих видів, дереворуйнівних, збагачених селеном. За розробленими методиками було визначено вміст селену та важких металів у більш ніж 50 видах грибів [1]. Серед дикорослих і культивованих грибів максимальна концентрація селену виявлена в плодкових тілах білого гриба, мухомора червоного (*Amanita muscaria*), гриба-зонтика строкатого (*Macrolepiota procera*), кільцевиків (*Stropharia rugosoannulata*), опенька лугового (*Marasmius oreades*). Аналіз отриманих даних свідчить, що частка селену в плодкових тілах білого гриба (в межах від 17,9485 до 32,485; с.р. – 25,219 мг/кг) і дубовика (15,9 мг/кг) істотно пере-

вищувала його вміст не тільки в плодкових тілах дикорослих і культивованих грибів, але і в інших досліджуваних болетальних видів. Вміст селену в основних видах їстівних грибів представлений на рис. 2. Аналізуючи вміст селену та важких металів у грибах, встановлено асоціацію селену, кадмію та ртуті у білих грибах Житомирської області, у інших грибах асоціацій не встановлено. Встановлено такі ряди накопичення мікроелементів у грибах: Zn>Fe>Cu>Mn>Se>Mo>Ag>Cd>Sr>Hg>As.

Висновки. Одержано результати про вміст і розподіл важких металів та селену в різних типах ґрунтів України, в заповідних зонах та зонах техногенного забруднення. Встановлено найбільший вміст селену (460 мкг/кг) у ґрунтах Кримського заповідника. Виявлено його асоціації з важкими металами – Cu, Pb, Zn, Cr. Щодо територій з техногенним навантаженням, вміст селену у ґрунтах збільшується до 1200–1400 мкг/кг. Також збільшується вміст важких металів відносно заповідної території в 10 та більше разів.

Проведено дослідження вмісту та розподілу селену в грибах представників роду *Boletales*. Одержані дані свідчать, що дикорослі їстівні гриби мають підвищений вміст біоактивного мікроелементу селену – 17–50 ppm. Встановлено асоціації селену, кадмію та ртуті у білих грибах Житомирської області, у інших грибах асоціації не встановлено. Щодо рослин, концентратором селену (22 мкг/кг) є лишайники, тут встановлено асоціацію селену з Ni, Cu, Pb і Zn. Також високий вміст зафіксовано у наступних рослинах, мкг/кг сухої маси: ягоди – чорниця (38–48); зернові – ячмінь (18–28); овочі – часник (20–60).

Розроблено аналітичні схеми розчинення гірських порід, ґрунтів, рослин, грибів, як із класичним, так і з мікрохвильовим розкладом. Одержані аналітичні схеми дозволили значно зменшити тривалість та працемісткість пробопідготовки, розроблено комплекс методик *ICP-MS* визначення вмісту селену в гірських породах, ґрунтах, рослинах та грибах, в діапазоні 0,1 ppb до 100 ppm з відносним стандартним відхиленням Sr 0,1–0,2. Методика дозволяє експресно та ефективно проводити екогеохімічний моніторинг об'єктів довкілля на вміст токсичних елементів (Se, Pb, Ni, As).

Експериментальні дані показали, що аналітична схема № 1 може використовуватись для розкладу карбонатів, фосфатів, ґрунтів і сульфідних руд. Аналітична схема № 2 найбільш придатна для розкладу ґрунтів і силікатних порід. Аналітичну схему № 3 для розкладу ґрунтів, рослин та грибів.

Література

1. *Еколого-геохімічні дослідження об'єктів довкілля України* / за ред. Е.Я. Жовинського, І.В. Кураєвої – К. : Альфа-реклама, 2012. – 156 с.
2. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. – М., 1997. – т. 5. – 575 с.
3. *Кабата-Пендиас А.* Микроэлементы в почвах и растениях. – М. : Мир, 1989. – 385 с.
4. *Мархол М.* Ионобменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. – 540 с.
6. *Назаренко И.И., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия селена и телура. – М. : Наука., 1971. – 248 с.
7. *Попенко Е.С.* Геохімія селену в об'єктах довкілля України. Автореферат. – Київ., 2014 р., – 21 с.
8. *Шестопалов В.М., Пономаренко О.М., Моїсєєв А.Ю., Самчук А.І., Моїсєєва Н.П., Попенко Е.С.* Селен у природних мінеральних водах західних регіонів України // Мінерал. журн. – 2011. – 33, №. – С. 89–95.

Samchyk A., Popenko E., Vovk K., Ogar T.

Selenium and its association with heavy metals of the environment of Ukraine.

The results of the content and distribution of heavy metals and selenium in different types of soils of Ukraine, in protected areas and areas of technogenic pollution are presented. The highest content of selenium (460 micrograms/kg) is set in the soils of the Crimean reserve. Revealed its association with heavy metals – Cu, Pb, Zn, Cr. In respect of territories with development pressure, the selenium content in the soil increased to 1200–1400 micrograms/kg. Just increases in association with the selenium content of heavy metals with respect to the protected territory of 10 times or more. The analytical scheme of ICP-MS determination of selenium and its association with heavy metals in soils, plants, fungi have been developed. The technique allows to express and efficiently carry out eco-geochemical monitoring of the environment on the content of toxic elements (Se, Pb, Ni, As) in the range of 0,1 ppb to 100 ppm.

Key words: selenium, heavy metals, ICP-MS analysis.

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

Селен и его ассоциации с тяжелыми металлами в объектах окружающей среды Украины.

Получены результаты о содержании и распределении тяжелых металлов и селена в различных типах почв Украины, в заповедных зонах и зонах техногенного загрязнения. Наибольшее содержание селена (460 мкг/кг) установлено в почвах Крымского заповедника. Выявлено его ассоциации с тяжелыми металлами – Cu, Pb, Zn, Cr. В отношении территорий с техногенной нагрузкой, содержание селена в почвах увеличивается до 1200–1400 мкг/кг. Так же увеличивается, в ассоциации с селеном, содержание тяжелых металлов относительно заповедной территории в 10 и более раз. Разработаны аналитические схемы ICP-MS определения селена и его ассоциаций с тяжелыми металлами в почвах, растениях, грибах. Методика позволяет экспрессно и эффективно проводить экогеохимический мониторинг объектов окружающей среды на содержание токсичных элементов (Se, Pb, Ni, As) в диапазоне 0,1 ppb до 100 ppm.

Ключевые слова: селен, тяжелые металлы, ICP-MS анализ.

Надійшла 20.06.2014