

## Первые результаты изучения геохимической дифференциации йода и селена в ландшафтах на примере Брянской области

Е. М. Коробова, В. Н. Данилова, С. Д. Хушвахтова, В. Ю. Березкин  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

*Ключевые слова:* йод, селен, геохимические ландшафты, питьевые воды, почвы, пастбищные растения, Брянская область

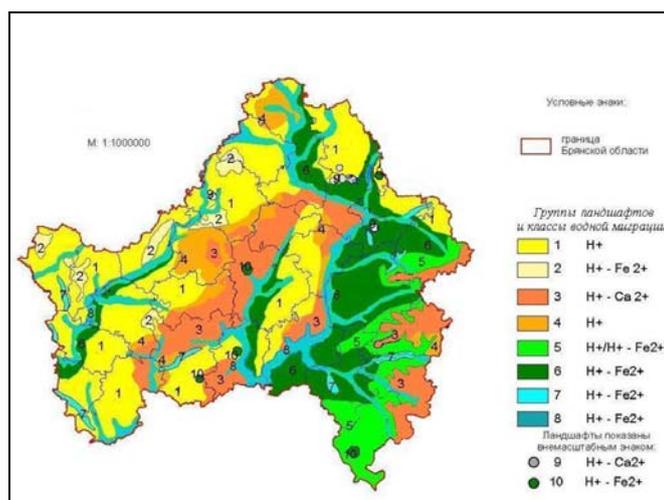
**Ссылка:** Е. М. Коробова, В. Н. Данилова, С. Д. Хушвахтова, В. Ю. Березкин (2011), Первые результаты изучения геохимической дифференциации йода и селена в ландшафтах на примере Брянской области, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6044, doi:10.2205/2011NZ000174.

**Введение.** Постановка исследований распределения йода и селена в ландшафтах Брянской области связана с решением задачи оценки вклада естественно-природного геохимического фона элементов, играющих важную роль в функционировании щитовидной железы [Arthur et al., 1999; Ермаков, 2004], в распространение и рост ее заболеваний после аварии на Чернобыльской АЭС, сопровождавшейся выбросом радиоактивных изотопов йода. Территория Брянской области характеризуется значительной вариабельностью почвообразующих пород и почв [Просьянников, 2002], выраженным дефицитом йода в местных пищевых продуктах и организме человека [Прошин, Дорощенко, 2005], что способствовало увеличению риска заболеваемости щитовидной железы (ЩЖ) раком после аварии на ЧАЭС в загрязненных районах [Shakhtarin et al., 2003]. Вместе с тем, рост рака ЩЖ после аварии на ЧАЭС в районах области с разной радиогенной нагрузкой часто сопоставим, что может быть связано с различной восприимчивостью ЩЖ к йодному удару на фоне недостатка йода и селена.

Основной задачей экспериментальных исследований являлось изучение естественно-природной вариабельности содержания селена и йода в депонирующих (почвы) и транзитных (питьевые воды, растения) источниках элементов в местной пищевой цепи.

### Район и методы исследований

Выбор районов и принципы полевого отбора образцов. Территория Брянской области характеризуется значительной контрастностью ландшафтов и геохимических условий водной миграции химических элементов (рис. 1).



**Рис. 1.** Обзорная ландшафтно-геохимическая карта Брянской области (составлена Е.М. Коробовой и В.Ю. Березкиным на основе тематических карт Брянской области и соответствующего листа Государственной почвенной карты масштаба 1:1000 000)

Группы ландшафтов: 1, 2 - водоразделы в области распространения флювио- и лимногляциальных песчано-супесчаных и легкосуглинистых почвообразующих пород, хвойных и смешанных лесов на дерново-подзолистых почвах и сельскохозяйственные земли на их месте; 3, 4

## КОРОБОВА И ДР.: ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЙОДА И СЕЛЕНА В ЛАНДШАФТАХ

- водоразделы в области распространения покровных и лессовидных суглинков, первичных дубовых и вторичных (берёзовых и осиновых) лесов на серых лесных почвах и сельскохозяйственные земли на их месте; 5, 6 - древние террасы и ложбины стока в области распространения: 5 - песчано-суглинистых отложений, подстилаемых карбонатными породами, покрытыми первичными дубравами и вторичными широко- и мелколиственными лесами на светлосерых и серых лесных почвах, и сельскохозяйственные земли на их месте; 6 - песчаных и супесчаных древних аллювиальных, озерных, флювиогляциальных отложений, подстилаемых покрытых сосновыми, еловыми и смешанными лесами на дерново-подзолистых почвах, и сельскохозяйственные земли на их месте; 7,8 - современные поймы и террасы в области распространения: 7 - переработанных песчаных озерно-ледниковых отложений, преимущественно заболоченные луга и сфагновые болота, болотные почвы, часто осушенные и введенные в хозяйственный оборот; 8 - современных и древних аллювиальных отложений разного состава; луга и болота на дерновых и дерново-глеевых, болотных почвах, используемых, как правило как пастбища и сенокосы; 9 – локально: широколиственные леса и луга на дерново-карбонатных почвах, встречающиеся локально в области близкого выхода к поверхности карбонатных пород; 10 – локально: заболоченные леса и луга на дерново-глеевых, перегнойно-болотных почвах, распространенные локально на водоразделах, древних и современных террасах. Классы водной миграции по А.И. Перельману (1975):  $H^+$  - кислый;  $H^+ - Fe^{2+}$  - кислый глеевый;  $H^+ - Ca^{2+}$  - переходный к кальциевому (слабощелочной);  $Ca^{2+} - Fe^{2+}$  - кальций-глеевый класс (локально).

К геохимически контрастным на территории Брянской области относятся ландшафты областей распространения флювиогляциальных и мореных песчаных отложений с  $H^+$ ;  $H^+ - Fe^{2+}$  классом водной миграции (условно моренные и полесские ландшафты) и покровных и лессовидных суглинков  $H^+ - Ca^{2+}$ ,  $Ca^{2+} - Fe^{2+}$  (локально) класса (ландшафты ополей или ополья). Для обеспечения в дальнейшем пространственной сопоставимости геохимических и медицинских оценок отбор образцов проводился в этих типах ландшафтов вблизи сельских населенных пунктов и непосредственно в личных подсобных хозяйствах, по которым имелись медицинские данные по ренальной экскреции йода (Прошин, Дорощенко, 2005). Обследовано 30 хозяйств из 10 сельских населенных пунктов, расположенных в указанных выше наиболее геохимически контрастных группах ландшафтов.

Образцы пастбищных почв отбирались на пастбищах с помощью бура на глубину до 20 см с разделением зерна по глубинам 0-5, 5-10 и 10-20 см с фиксацией типа элементарного ландшафта. Растения отбирались над зерном с площади 30x30 - 50x50 см в зависимости от видовой однородности и массы укоса. Образцы почв отбирались в полиэтиленовые пакеты и хранились в дальнейшем в холодном помещении с контролем потери влажности. Образцы растений высушивались в тени. Для проб питьевой воды исключался контакт с воздухом, пробы хранились в темноте в холодильнике.

Методы лабораторного анализа. Образцы почв анализировались на йод без высушивания для исключения потерь, селен определялся в воздушно-сухих образцах почв. Все результаты пересчитывались на воздушно-сухую пробу для сопоставимости с литературными данными. Растения предварительно измельчались на мельнице ЛЗМ и ультрацентрифуге ZM200 (Retsch, Германия). Определение йода и селена в водах проводилось непосредственно из образца.

Определение йода выполнялось кинетическим роданидно-нитритным методом (Проскурякова, Никитина, 1976) на фотометре КФК-3-01. Чувствительность метода – 1-4 нг/мл, воспроизводимость – 7-15%. Определение селена проводилось спектрофлуориметрическим методом. в воздушно-сухих образцах почв и растений (Ермаков, 1987). Чувствительность метода – 1 нг/мл, воспроизводимость (по стандартным образцам растений) - 7%.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Содержание селена в питьевых водах изменялось особенно сильно (0,02-4,4 мкг/л), однако в большинстве образцов находится в пределах порядка, характерного для природных вод в целом (менее 1 мкг/л, Plants et al., 2004). Содержание селена в верхних гумусовых горизонтах пастбищных почв (0-5 см, n=20) варьировало от дефицитного уровня (0,07 мг/кг) до условной нормы (0,95 мг/кг в.с.м), однако в пастбищных травах (n=29) количество селена не превышало уровень дефицита (0,02-0,1 мг/кг в.с.м.) (Табл. 1). Интересно отметить, что верхние гумусовые горизонты пастбищных почв в опольных ландшафтах практически не отличались по содержанию селена от моренных и полесских, а по абсолютным средним величинам даже уступали последним. Однако содержание селена в пастбищных травах опольных ландшафтов, особенно медианное значение, было выражено выше по сравнению с

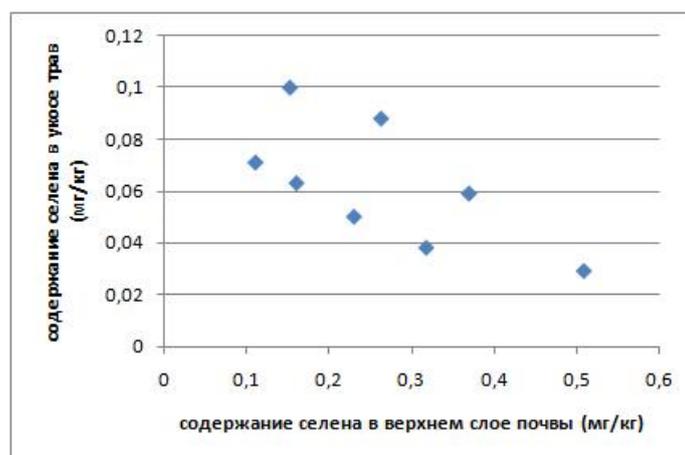
## КОРОВОВА И ДР.: ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЙОДА И СЕЛЕНА В ЛАНДШАФТАХ

полесскими и моренными (0,038 и 0,60 мг/кг соответственно). Это свидетельствует о меньшей доступности элемента растениям на территориях, используемых под пастбища в ландшафтах полесского и моренного типа.

**Таблица 1.** Содержания и варьирование селена в компонентах биогеохимической пищевой цепи в геохимически контрастных типах ландшафтов

Объект	Тип ландшафта	Число образцов	Содержание селена в компонентах биогеохимической пищевой цепи						
			ед. изм	минимум	максимум	среднее	ст. отклонение	сред. геометрич.	медиана
Почвы пастбищ (0-5) см	полесские и моренные	14	мг/кг в.с.м.	0,070	0,950	0,301	0,215	0,250	0,239
	опольные	6	мг/кг в.с.м.	0,110	0,510	0,261	0,154	0,227	0,213
Укосы пастбищных трав	полесские и моренные	15	мг/кг в.с.м.	0,021	0,079	0,044	0,018	0,041	0,038
	опольные	14	мг/кг в.с.м.	0,024	0,100	0,056	0,026	0,050	0,060
Вода питьевая	полесские и моренные	8	мкг/л	0,02	0,40	0,14	0,15	0,07	0,06
	опольные	17	мкг/л	0,02	4,40	0,81	1,05	0,41	0,40

По-видимому, такое распределение связано с более широким распространением в этих ландшафтах низких значений рН почв и застойных явлений, способствующих прочной фиксации селена в почвах полесий, а в окислительных и более щелочных условиях ополей селен может быть более подвижен и доступен растениям. С указанными обстоятельствами связано, очевидно, и то, что питьевые воды (преимущественно водопродонные), собранные в поселках, расположенных в опольных ландшафтах, характеризовались существенно более высоким содержанием селена по сравнению с населенными пунктами, локализованными в полесских и моренных ландшафтах (0,06 и 0,4 мкг/л, медианные значения). Свидетельством низкой доступности селена растениям в условиях застойного водного режима низинных лугов является отрицательная корреляция содержаний элемента в почвах и растениях низинных лугов (рис. 2).



**Рис. 2.** Содержание селена в верхнем гумусовом горизонте почв низинных лугов (0-5 см), используемых под пастбища, и в растительном покрове.

В отличие от селена, минимальные и средние оценки содержания йода в тех же образцах почв и растений значимо выше в опольных ландшафтах, что подтверждает их большую обеспеченность этим элементом (табл. 2). Содержание йода в почвах полесских и моренных ландшафтов варьировало от 0,37 до 15,8 мг/кг, в луговых растениях – от 0,08 до 0,72 мг/кг (табл. 2). По средним величинам обеспеченность йодом верхних горизонтов почв ниже порогового (менее 2-5 мг/кг, Ковальский, 1974). Вместе с тем, обеспеченность луговых трав йодом в среднем

## КОРОБОВА И ДР.: ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЙОДА И СЕЛЕНА В ЛАНДШАФТАХ

превышает нижний порог концентрации элементов для сельскохозяйственных животных (до 0,07 мг/кг сухого корма, Ковальский, 1974). Выяснение причин требует отдельного исследования.

**Таблица 2.** Содержание и варьирование йода в компонентах биогеохимической пищевой цепи в геохимически контрастных типах ландшафтов

Объект	Тип ландшафта	Число образцов	Содержание йода в компонентах биогеохимической пищевой цепи						
			ед. изм	мин и мум	макс и мум	среднее	ст. отклонение	сред. геометрич.	медиана
Почвы пастбищ (0-5) см	полесские и моренные	11	мг/кг в.с.м.	0,37	15,8	2,09	4,57	0,89	0,75
	опольные	11	мг/кг в.с.м.	0,77	15,5	3,21	4,49	1,84	1,32
Укосы пастбищных трав	полесские и моренные	16	мг/кг в.с.м.	0,08	0,72	0,33	0,23	0,25	0,25
	опольные	14	мг/кг в.с.м.	0,18	0,63	0,38	0,16	0,35	0,36
Вода питьевая	полесские и моренные	14	мкг/л	1,28	25,1	10,2	6,1	8,33	9,20
	опольные	21	мкг/л	0,70	23,5	5,95	5,64	4,06	3,65

Интересно сопоставить коэффициенты перехода (КП) йода и селена в луговые травы (отношение содержания элемента в растении к содержанию в слое почвы, в данном случае – 0-5 см, на единицу массы). При сильном варьировании в среднем переход йод в растения выше, чем селена ( $0,55 \pm 0,06$ ,  $n=22$  и  $0,22 \pm 0,05$ ,  $n=16$  соответственно). При анализе КП по одним и тем же площадкам в двух группах ландшафтов выявилась тенденция более низкой активности поглощения селена растениями относительно верхнего 0-5 см слоя почвы в полесских и моренных ландшафтах при одинаковой или более высокой биодоступности селена по сравнению с йодом относительно этого горизонта в опольных ландшафтах (КП<sub>I</sub> в полесских и моренных ландшафтах составил в среднем  $0,72 \pm 0,14$ ,  $n=6$ , в опольных –  $0,15 \pm 0,09$ ,  $n=4$ ; КП<sub>Se</sub> – соответственно  $0,29 \pm 0,09$  и  $0,40 \pm 0,13$ ). Это подтверждает разное поведение йода и селена в одинаковых ландшафтно-геохимических условиях. Выявленные тенденции предполагается проверить на большем массиве экспериментальных данных с охватом слоя почвы до глубины 20 см.

Концентрация йода в питьевых водах в поселках полесских и моренных ландшафтов была в среднем выше, чем в опольных. Это можно объяснить возможностью их формирования в восстановительных условиях, в которых йод более подвижен, при этом преобладающей его формой является йодид, в то время как в опольях йод может фиксироваться на карбонатном (щелочном) барьере.

### Выводы

1. Получены первые экспериментальные данные, характеризующие поведение йода и селена в геохимически контрастных ландшафтах.
2. Выявлен разный характер распределения йода и селена в почвах и луговых травах опольных ландшафтов, сформированных на покровных и лессовидных суглинках и ландшафтах на моренных и флювиогляциальных отложениях (моренных и полесских). Высказано предположение, что это связано с различным поведением элементов в характерных для рассматриваемых ландшафтов окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условиях.
3. Показана более высокая обеспеченность йодом и селеном кормовых трав опольных ландшафтов и более низкая обеспеченность йодом питьевых вод, по сравнению с моренными и полесскими, что следует принимать во внимание при оценке содержания элементов в рационах местного питания.
4. Выявлена тенденция более низкой биодоступности селена по сравнению с йодом, особенно в полесских и моренных ландшафтах.

## КОРОБОВА И ДР.: ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЙОДА И СЕЛЕНА В ЛАНДШАФТАХ

Для подтверждения высказанных предположений необходимо проведение дальнейших исследований и накопления данных. Работы выполняются при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-05-01148).

### Литература

Ермаков В. В. Биогеохимия селена и его значение в профилактике эндемических заболеваний человека (2004) *Вестник Отделения наук о Земле. Электронный научно-информационный журнал*, 1(22), 16 с.

Ермаков В. В. (1987) *Флуориметрическое определение селена в продуктах животноводства, органах (тканях) животных и объектах окружающей среды. Методические указания по определению пестицидов в биологических объектах*. М.: ВАСХНИЛ, с. 8-18.

Ковальский В. В. (1974) *Геохимическая экология*. М.: Наука, 299 с.

Перельман А. И. (1975) *Геохимия ландшафтов*. М., «Высшая школа», 342 с.

Проскуракова Г. Ф., Никитина О. Н. (1976) Ускоренный вариант кинетического роданидно-нитритного метода определения микроколичеств йода в биологических объектах. *Агрoхимия*, 7, 140-143.

Просьянников Е. В. (2002) Закономерности развития природных и антропоенно трансформированных экосистем Брянской области, пострадавших от глобальной аварии на Чернобыльской АЭС. *Научно-учебное издание*. Брянск, Электронное издание.

Прошин А. Д. Дорошенко В. Н. (2005) *Дефицит йода среди населения Брянской области*. Брянск: ООО «Ладомир». 164с.

Arthur John R., Geoffrey J. Beckett and Julie H. Mitchell (1999) The interactions between selenium and iodine deficiencies in man and animals. *Nutrition Research Reviews*, 12, 55-73.

Plant J. A., D. G. Kinniburgh, P. L. Smedly, F. M. Fordyce and B. A. Klinck (2005) Arsenic and Selenium. In: *Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry, V. 9*. Eds: H. D. Holland & K. K. Turekian. pp. 17-66.

Shakhtarin V. V., Tsyb A. F., Stepanenko V. F., Orlov M. Y., Kopecky A. J., and S. Davis (2003) Iodine deficiency, radiation dose, and the risk of thyroid cancer among children and adolescents in the Bryansk region of Russia following the Chernobyl power station accident. *International Journal of Epidemiology*, 32, pp. 584-591.