

УДК 631.81.095.337

UDC 631.81.095.337

БИОГЕОХИМИЯ И АГРОХИМИЯ СЕЛЕНА

BIOGEOCHEMISTRY AND SELENIUM AGROCHEMISTRY

Шеуджен Асхад Хазретович
д.б.н., профессор, член-корр. РАСХН

Sheudzhen Askhad Hazretovich
Dr.Sci.Biol., professor, member correspondent of
Russian Academy of Agrarian Sciences

Лебедовский Иван Анатольевич
к.с.-х.н., доцент

Lebedovsky Ivan Anatolyevich
Cand.Agr.Sci., associate professor

Бондарева Татьяна Николаевна
к.с.-х.н.
*Кубанский государственный аграрный
университет, Краснодар, Россия*

Bondareva Tatyana Nikolaevna
Cand.Agr.Sci.
Kuban state agrarian university, Krasnodar, Russia

В статье рассматривается история открытия селена, распространение его в природе, значение данного микроэлемента в жизни растений. Приводится опыт русских и зарубежных ученых по изучению влияния селеновых удобрений на урожай и качество сельскохозяйственных культур

In the article we show the history of opening of selenium, its distribution in the nature, the value of this microcell in life of plants. We also show the experience of russian and foreign scientists on studying of the influence of selenic fertilizers on a crop and quality of crops

Ключевые слова: СЕЛЕН, АГРОХИМИЯ, РАСТЕНИЯ, ПОЧВА, УДОБРЕНИЯ

Keywords: SELENIUM, AGROCHEMISTRY, PLANTS, SOIL, FERTILIZERS

Селен – химический элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 34 и атомной массой 78,96; преимущественно неметалл. В природе встречаются шесть стабильных изотопов селена: ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se и ^{82}Se , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,9; 9,2; 7,6; 23,7; 49,8 и 8,8 %. Кроме того, известны 16 радиоактивных изотопов селена, наиболее изученными из них являются ^{70}Se , $^{73\text{m}}\text{Se}$, ^{73}Se , ^{75}Se , ^{79}Se , $^{81\text{m}}\text{Se}$, ^{81}Se и ^{83}Se , имеющие период полураспада соответственно 41 мин, 39 мин, 7,15 ч, 119,8 сут., 65000 лет, 57,25 мин, 18,5 мин и 22,5 мин.

Электронная структура атома селена: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$; атомный радиус 215,2, ионный: Se^{4+} – 69, Se^{2-} – 191, ковалентный – 117, вандерваальсов – 200 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,55, по Оллреду 2,48; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 6,95, по Клементи 8,29, по Фрезе-Фишеру 9,96 [7].

Селен относится к тем элементам, которые попадались исследователям задолго до своего открытия, но не могли быть открыты, т. к. были замаскированы присутствием других, сходных с ним элементов. Так и селен проскальзывал незаметно на фоне серы и теллура. И только в 1817 г. этот элемент удалось обнаружить И.Я. Берцелиусу. Сохранился рассказ самого ученого о том, как произошло это открытие: «Я исследовал в содружестве с Готлибом-Ганом метод, который применяют для производства серной кислоты в Гриспсхольме. Мы обнаружили в серной кислоте осадок, частью красный, частью светло-коричневый. Этот осадок, опробованный с помощью паяльной трубки, издавал слабый речечный запах и образовывал свинцовый королек. Согласно Клапроту, такой запах служит указанием на присутствие теллура. Ган заметил при этом, что на руднике в Фалюне, где собирается сера, необходимая для производства кислоты, также осуществляется подобный запах, указывающий на присутствие теллура. Любопытство, вызванное надеждой обнаружить в этом коричневом осадке новый редкий металл, заставило меня исследовать осадок. Приняв намерение отделить теллур, я не смог, однако, открыть в осадке никакого теллура. Тогда я собрал все, что образовалось при получении серной кислоты путем сжигания фалюнской серы за несколько месяцев, и подверг полученный в большом количестве осадок обстоятельному исследованию. Я нашел, что масса (т. е. осадок) содержит до сих пор неизвестный металл, очень похожий по своим свойствам на теллур. В соответствии с этой аналогией я назвал новое тело селеном (Selenium) от греческого «σελ ήνη» (Луна), т. к. теллур назван по имени Tellus – нашей планеты». Как Луна – спутник Земли, так и селен – спутник теллура. Позже И.Я. Берцелиус исследовал химические свойства селена и в 1818 г. в журнале «Annales de chimie et de physique» опубликовал статью под названием «Исследование нового минерального тела, найденного в сере, добываемой в Фалюне» [6].

По строению атома селен во многом подобен сере. Оба элемента находятся в подгруппе кислорода периодической системы Д.И. Менделеева. Сера и селен имеют аналогичное строение внешних электронных оболочек. Электронные оболочки селена – К, L, М и N – имеют соответственно 2, 8, 18 и 6 электронов. Последняя электронная группа обоих элементов включает по шесть электронов, что обуславливает металлоподобные свойства серы и селена. В *p*-подгруппе у них находится по два неспаренных электрона, определяющих четную и одинаковую валентность. Появление у селена новых электронных групп влечет изменение свойств: по сравнению с серой у селена наблюдается увеличение заряда атома, атомной массы, ионных и ковалентных радиусов и уменьшение энергии, необходимой на отрыв внешних электронов, в связи с чем снижаются потенциалы ионизации и электроотрицательность [2]. Для селена и серы характерна способность менять состав и строение молекулы с изменением внешних условий. При температуре около 900°C пары селена состоят в основном из молекул типа Se₂ и Se₆, при температуре ниже 500°C появляется небольшое количество молекул Se₈. При температуре около 1000°C образуются одноатомные молекулы. Легкая изменчивость молекулы селена является причиной существования аллотропных модификаций элемента: моноклинной, гексагональной и аморфной. Все модификации селена обладают фотоэлектрическими свойствами. На воздухе селен устойчив; кислород, вода, соляная и разбавленная серная кислоты на него не действуют, хорошо растворим в концентрированной азотной кислоте и царской водке, в щелочах растворяется с окислением. Селен в соединениях имеет степени окисления –2, +2, +4, +6. Энергия ионизации $\text{Se}^0 \rightarrow \text{Se}^{1+} \rightarrow \text{Se}^{2+} \rightarrow \text{Se}^{3+}$ составляет соответственно 0,75; 21,5; 32,0 эВ.

С кислородом селен образует ряд окислов: SeO, Se₂O₅, SeO₂, SeO₃. Два последних являются ангидридами селенистой H₂SeO₃ и селеновой H₂SeO₄ кислот. Наиболее устойчив SeO₂. С галогенами селен дает соединения SeF₆, SeF₄, SeCl₄, SeBr₄, Se₂Cl₂. Сера и теллур образуют непрерывный ряд твердых

растворов с селеном. С азотом селен дает Se_4N_4 , с углеродом – CSe_2 . Известны соединения с фосфором P_2Se_3 , P_4Se_3 , P_2Se_5 . Водород взаимодействует с селеном при температуре выше 200°C , образуя H_2Se ; раствор H_2Se в воде называется селеноводородной кислотой. При взаимодействии с металлами селен образует селениды. Получены многочисленные комплексные соединения селена.

В растениях селен впервые был обнаружен в 1879 г. Ч.А. Камероном. Однако количественные определения селена в растительных объектах были сделаны лишь в 1933 г. У.О. Робинсоном. Среднее содержание селена в растениях находится в пределах 0,01-10,0 мг/кг сухой массы. Содержание селена в растениях зависит от типа почвы, величины pH, окислительно-восстановительного потенциала, запасов селена в почвах, количества осадков, температуры и от фазы развития самого растения. Среди перечисленных факторов основным считается кислотность почвы. Обычное среднее содержание селена в растениях на щелочных почвах составляет 0,01-10,0 мг/кг, на кислых почвах определяется от «следов» до 0,2 мг/кг [6].

Растения поглощают селен селенитов, селенатов и частично селен, связанный с окислами железа, алюминия, марганца, карбонатами, сульфидами и гидролизуемым органическим веществом почвы.

По способности усваивать и накапливать селен В.В. Ермаков и В.В. Ковальский разделили все растения на три группы [1].

Первая группа – растения-накопители, содержащие в максимальном количестве селен – от 500 до 15000 мг/кг сухой массы. К ним относятся виды из рода *Astragalus*, *Brassica*, *Oenopsis*, *Stanleya* и *Xylorrhiza*. Наиболее типичными накопителями селена являются моринда (*Morinda reticulata*), нептуния или дикая мимоза (*Neptunia amplexicaulis*), и акация (*Acacia eremaea*). Даже на почвах с низким содержанием селена – 0,01 мг/кг в растениях-индикаторах его может быть до 1000 мг/кг сухой массы; в то

же время в клевере или райграсе – в пределах 0,01-0,90 мг/кг. Выращивание растений-аккумуляторов селена на селеноносных почвах позволит перевести токсичные неорганические соединения в органические, менее токсичные формы, а уборка растений с поля снизит токсическое содержание селена. Разумеется, речь идет о почвах с избыточным содержанием элемента в верхнем горизонте. Вполне естественно, что при высоком содержании селена в нижних горизонтах почв о какой-либо детоксикации речи быть не может. В то же время при низком содержании селена в верхних горизонтах растения-накопители способны поглощать селен из труднодоступных соединений нижележащих горизонтов и переводить его в доступные формы в верхние слои почвы для усвоения растениями, не аккумулирующими селен.

Вторая группа – растения-умеренно-накопители, содержащие селен в количестве от 50 до 500 мг/кг сухой массы. Эта группа включает отдельные виды из родов *Aster*, *Atriplex*, *Grindelia*, *Gutierrezia* и *Castilleja*. Среднее содержание селена в биомассе этих растений в 3-10 раз больше, чем в почве.

Третья группа растений накапливают максимально до 50 мг/кг селена. Но большинство видов этой группы в своей биомассе содержат селена менее 10 мг/кг. Сюда относятся все возделываемые сельскохозяйственные культуры, многие дикие злаки, ряд бобовых растений. Обычное среднее содержание селена в растениях составляет 0,1-1,0 мг/кг даже на почвах, богатых этим элементом. Минимальное содержание приближается к 0,05 мг/кг, ниже которого отмечается дефицит селена. У растений третьей группы количество элемента в биомассе равно или меньше в 1-2 раза по сравнению с наличием его в почве.

В зависимости от почвенных условий и среды роста разница в поступлении селена может наблюдаться и для одной группы или вида растений. Культурные растения на богатых селеном почвах могут

накапливать 1-200 мг/кг элемента; в то же время на бедных селеном почва – всего лишь 0,01-0,60 мг/кг.

Максимальное количество селена содержится в растениях зерновых культур, меньше его в корне- и клубнеплодах (табл. 1).

Таблица 1 – Содержание селена в сельскохозяйственных культурах, мг/кг

Культура	Содержание	Культура	Содержание
Пшеница	1,15–30,00	Лук	0,4–17,8
Кукуруза	1,0–20,0	Капуста	2,3–4,5
Рожь	0,9–25,0	Горох и фасоль	0,2–2,0
Рис	0,2–20,0	Морковь	1,3–1,4
Ячмень	1,7–17,0	Томаты	0,2–1,2
Овес	2,0–15,0	Свекла	0,3–1,2
Спаржа	2,7–11,0	Картофель	0,2–0,9
Брюква	1,7–6,0	Огурцы	0,1–0,6

Растения способны усваивать и трансформировать различные формы селена, неорганические в органические и обратно. Следует отметить, что растения – концентраторы селена содержат значительно большие относительные доли селена в растворимых и неорганических формах по сравнению с растениями, не накапливающими большого количества этого элемента [11].

Анализ распределения селена в растениях показывает, что наивысшее его содержание характерно для растительности аридных зон. Об этом же свидетельствует положительная корреляция между концентрациями селена в растениях, с одной стороны, и величиной рН, засоленностью почв и содержанием в них CaCO_3 – с другой. Высокое содержание селена в растениях может отмечаться и в районах морских побережий, где его поступление на земную поверхность с морскими брызгами заметно выше, чем в других районах.

Селен характеризуется неоднородным распределением в органах растений, что определяется особенностями питания последних. Как

правило, наиболее высокое его содержание отмечается в верхушках побегов, в семенах, а также в корнях растений.

В растениях селен может находиться в виде следующих соединений: элементарного селена, селенатов, селенитов, аналогов серосодержащих аминокислот и селенопептидов. Судьба микроэлемента, поступающего из почвы в растения-аккумуляторы и неаккумуляторы селена, различна. Неаккумуляторы способны синтезировать селеносодержащие аминокислоты и из них – соответствующие белки, что при высоких концентрациях селена приводит к дезактивации значительной части ферментов и, как следствие, гибели растения. Аккумуляторы селена также используют селен в биосинтезе аминокислот, однако последние не участвуют в образовании белков, а аккумулируются в вакуолях, делая таким образом селен безвредным для растения [4].

Необходимость и незаменимость селена для жизнедеятельности растений нельзя считать доказанной. Согласно биохимической классификации микроэлементов I. Pais [13], селен относится к элементам «частично эссенциальным». По E.G. Bollard [10], если селен и относится к необходимым элементам, то потребность в нем крайне низкая. Им доказано, что каллусные культуры аккумулирующих и неаккумулирующих селен видов астрагалов произрастали без селена в течение нескольких лет. Однако полностью исключить биологическую необходимость селена для высших растений не представляется возможным, т. к. известна способность этих организмов усваивать, помимо почвенного селена, селен из воздушного пула, например, в виде диметилселена, который активно поглощается листьями и транспортируется к корням: около 2 % селена растение может поглощать из атмосферы. При низких концентрациях селена в почве размеры поступления селена в растения из воздушного пула увеличиваются более чем на 10 %, особенно в местах расположения животноводческих комплексов, непроточных водоемов и других объектов с повышенным выбросом в

атмосферу диметилселена. Как показали исследования G. Banuelus, G. Schrale [9], N. Albasel, P.F. PrattiD.W. Westcot [8] некоторые растения, в частности представители семейства капустных, способны и выделять в атмосферу летучие соединения селена, которые, в свою очередь, могут поглощаться растениями растущими рядом. Таким образом, в растениях возможно существование двух потоков селена: от корней в листья и обратно.

Следует подчеркнуть, что содержание в почвах водорастворимых форм, так и валового селена не отражает уровня его концентрации в растении [12]. Это, хотя и косвенно, в некоторой степени свидетельствует о наличие активного механизма поглощения селена, и в определенной степени и потребности их в этом элементе.

Физиология и биохимия селена растений на современном этапе исследований представляются во многом близкими физиологии и биохимии серы [3]. Установлено, что селен может замещать серу в метионине и цистеине. При этом первоначально синтезируется селенометионин, который далее преобразуется в селеноцистеин, селеноцистатин, или при деметилировании в селенометилселеноцистеин. Последний, взаимодействуя с глутамином, образует глутамил-селенометионинселеноцистеин. Активный синтез этих небелковых аминокислот наиболее характерен для растений-аккумуляторов селена.

В накапливающих сверхвысокие концентрации селена растениях, кроме перечисленных выше, обнаружены: селенометилцистеин, селеногомоцистеин, глутамин–селенометилселеноцистеин, диметилдиселенид.

Большинство растений синтезируют селеноцистеин, селенометионин, селенометионинселеноксид, селенометилселенометатин, селеноцистеин-селенистую кислоту, селенопропенилселеноцистеинселеноксил.

Селен присутствует в ряде окислительно-восстановительных ферментов вместе с железом и молибденом или один в качестве кофактора. Как сообщают С.П. Торшин, Ягодин Б.А., Т.М. Удельнова [3], в ферментах

галоктозидазы и ферредоксина сера может быть замещена на селен без существенного снижения их активности. Имеются данные о том, что соединения селена, активируют папаин и дегидрогеназу 3-фосфоглицеринового альдегида. Это служит указанием на влияние селеноорганических соединений на процессы гликолиза и гидролиза белков в растениях. Важным в метаболизме селена является его метилирование. Метилированные соединения селена могут образовываться не только из селеноводорода, но и в процессе катаболизма селеноаминокислот.

Селен участвует в реакциях образования хлорофилла, синтезе трикарбоновых кислот, а также в метаболизме длинноцепочных жирных кислот. Все это, а также его присутствие в растительных клетках ферредоксинов, содержащих вместо серы селен, свидетельствуют об участии этого элемента в процессах фотосинтеза.

Среди возможных функций селена в растениях следует обратить внимание на связь селена с синтезом токоферолов, токотриенолов и убихинонов, поскольку имеются сведения о метаболических взаимосвязях этих веществ в организмах.

Селен оказывает антагонистическое влияние на поглощение и транспорт тяжелых элементов растениями, повышает устойчивость к водному стрессу, соле- и засухоустойчивость. Механизм увеличения стресс - толерантности растений под воздействием селена включает, как минимум, два фактора: снижение уровня процессов неферментативного перекисного окисления и увеличение содержания в органах и тканях свободного пролина [5].

Присутствие селена в растениях и способность аккумулировать его из сред служат в определенной степени доказательством необходимости его для жизнедеятельности растений. Как избыток, так и недостаток селена в питательной среде одинаково отрицательно сказываются на росте и

развитии растений. Так, при избытке селена наблюдается накопление свободных растворимых аминокислот и торможение синтеза белка. Низкие содержания этого микроэлемента в растениях вызывают болезнь Кешана в Китае. В эндемичных районах в зерновках риса и семенах сои содержится от 21 до 32 мкг/кг селена, а в неэндемичных – от 31 до 83 мг/кг. В обоих случаях наиболее низкие содержания селена были выявлены для риса, а наиболее высокие – для сои.

Литература

1. Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. - М.: Наука, 1974. - 298 с.
2. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М.: Metallurgia, 1968.
3. Торшин С.П., Ягодин Б.А., Удельнова Т.М., Голубкина Н.А., Дудецкий А.А. Влияние микроэлементов Se, Zn, Mo при разной обеспеченности почвы макроэлементами и серой на содержание Se в растениях яровых пшеницы и рапса // Агрохимия. 1996. №5. С. 54-64.
4. Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидатные свойства, роль в канцерогенезе. М.: РАМН, 2002. – 224 с.
5. Шеуджен А.Х. Агробиогеохимия. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 877 с.
6. Шеуджен А.Х. Биогеохимия. – Майкоп: ГУРИПП «Адыгея», 2003. – 1028 с.
7. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. – 256 с.
8. Albasel N., Pratt P.F., Westcot D.W. Guidelines for selenium in irrigation waters // Environ. Qual. 1989. V. 18. № 3. P. 253—259.
9. Banuelos G., Schrale G. Plant that remove selenium from soils // California agriculture. 1989. V. 43. № 3. P. 19–20.
10. Bollard E.G. Involvement of unusual elements in plant growth and nutrition // Inorganic plant nutrition. Eds. A. Lauchli, R.L. Bacleski. Encyclopedia of plant physiology, New Series. Berlin: Springer Verlag, 1983. V. 15B. P. 695-744.
11. Gupta U.C., Watkinson J.H. Agricultural significance // Outlook on agriculture, 1985. V. 14, № 4. P. 183–189.
12. Lakin H.W. Selenium content of soils // Selenium in agriculture handbook N 200. US Department of agriculture. 1961. P. 27—32.
13. Pais I. Criteria of essentiality beneficiality and toxicity of chemical elements // Acta alimentaria. Budapest. 1992. Vol. 21. №2. P. 145-152.

References

1. Ermakov B.B., Koval'skij B.B. Biologicheskoe znachenie selena. - M.: Nauka, 1974. - 298 s.
2. Kudrjavcev A.A. Himija i tehnologija selena i tellura. M.: Metallurgija, 1968.
3. Torshin S.P., Jagodin B.A., Udel'nova T.M., Golubkina N.A., Dudeckij A.A. Vlijanie mikrojelementov Se, Zn, Mo pri raznoj obespechennosti pochvy makrojelementami i seroj na sodержanie Se v rastenijah jarovyh pshenicy i rapsa // Agrohimiya. 1996. №5. S. 54-64.

4. Tutel'jan V.A, Knjazhev V.A., Hotimchenko S.A. i dr. Selen v organizme cheloveka: metabolism, antioksidatnye svojstva, rol' v kancerogeneze. M.: RAMN, 2002. – 224 s.
5. Sheudzhen A.H. Agrobiogeohimija. – Krasnodar: KubGAU, 2010. – 877 s.
6. Sheudzhen A.H. Biogeohimija. – Majkop: GURIPP «Adygeja», 2003. – 1028 s.
7. Jemslj Dzh. Jelementy. M.: Mir, 1993. – 256 s.
8. Albasel N., Pratt P.F., Westcot D.W. Guidelines for selenium in irrigation waters // Eviron. Qual. 1989.V. 18.№ 3.P. 253—259.
9. BanuelusG., SchraleG. Plant that remove selenium from soils // California agriculture. 1989. V. 43.№ 3. P. 19–20.
10. Bollard E.G. Involvement of unusual elements in plant growth and nutrition //Inorganic plant nutrition. Eds. A. Lauchli, R.L. Bicleski. Encyclopedia of plant physiology, New Series. Berlin: Springer Verlag, 1983. V. 15B. P. 695-744.
11. Gupta U.C., WatkinsonJ.H. Agricultural significance //Outlook on agriculture, 1985. V. 14, № 4. P. 183–189.
12. Lakin H.W. Selenium content of soils // Selenium in agriculture handbook N 200. US Departamentof agriculture.1961. P. 27—32.
13. Pais I. Criteria of essentiality beneficiality and toxicity of chemical elements // Acta alementaria. Budapest. 1992. Vol. 21. №2. P. 145-152.