

ВАНАДІЙ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ І РАЦІОНАХ, ЙОГО БІОЛОГІЧНА РОЛЬ ТА ТОКСИЧНІСТЬ

В.І. Смоляр, доктор мед. наук, професор,
Г.І. Петрашенко, кандидат мед. наук

Інститут екогігієни і токсикології ім. Л.І. Медведя, Київ, Україна

Резюме. У статті наведені дані про вміст ванадію в харчових продуктах і раціонах населення України та інших країн, охарактеризована його біологічна роль та симптоми токсичності.

Ключові слова: ванадій, харчові продукти, раціони, біологічна роль, токсичність.

Резюме. В статье изложены данные о содержании ванадия в пищевых продуктах и рационах населения Украины и других стран, охарактеризована его биологическая роль и симптомы токсичности.

Ключевые слова: ванадий, пищевые продукты, рационы, биологическая роль, токсичность.

Summary. The article outlines the data about vanadium content in the foodstuffs and the diets of Ukrainian population as well as other populations. Biological role and toxic symptoms are characterized in the article.

Key words: vanadium, foodstuffs, diets, biological role, toxicity.

Вперше ванадій був виявлений 1879 року Е. Бехі [1] в золі рослин. Його участь у біологічних процесах вперше встановлено в 1911 році М.Л. Хензе [2], коли в крові окремих видів морських тварин він виявив органічну сполуку, що містила цей елемент — ванадієвий пігмент, названий гемованадином. З того часу опубліковано значну кількість робіт щодо присутності ванадію в усіх органах і тканинах живих організмів і рослинах.

Ванадій відноситься до числа дуже біологічно активних мікроелементів. Свою назву він одержав від імені давньоскандинавської богині краси Ванадіс. Назвав цей елемент ванадієм 1830 року шведський хімік Н.Г. Сефстрьом. Ванадій — дуже поширений в природі елемент (близько 0,005% від загальної кількості атомів земної поверхні). В ґрунті його вміст становить у середньому $1 \cdot 10^{-2}\%$, в організмах тварин і рослин — 10^{-4} – $10^{-5}\%$ на живу вагу [3].

Ванадій — елемент V групи періодичної системи Менделєєва, має високу реакційну здатність. У різних рослинах він міститься в середньому від 1 до 4 мг/кг сухої маси. Здатність накопичувати ванадій притаманна асцидіям. Так в їхній крові він концентрується у вигляді 3- та 4-валентного сульфатного комплексу з органічним компонентом. Доведено життєву необхідність ванадію для життєдіяльності водоростей, в яких він виконує функції активатора фотосинтезу. Останнім часом накопичено багато фактів, які свідчать про високу біохімічну активність ванадію. Його солі є активними каталізаторами окислення гідроксильних сполук.

Гіпотеза про те, що ванадій може бути життєво необхідним мікроелементом для вищих тварин,

мала тривалу і незвичайну історію. Ще у 1950 році Бертран висловив думку про те, що вперто ігнорується фізіологічна роль ванадію у тварин, де його присутність є постійною. В 1949 році Rygh встановив, що ванадію можуть потребувати тварини, тому що він чудово стимулює мінералізацію кісток і зубів та попереджує розвиток карієсу у щурів і морських свинок. Здавалось, вислів Schroeder та ін. про те, що „немає іншого мікроелементу, який мав би так багато свідчень про біологічну активність без надії бути есенціальним”, поки що є правдою. Все ж недавнє відкриття ванадійвмісних ферментів у рослин і мікроорганізмів підтримує концепцію, що ванадій є есенційним нутрієнтом для вищих тварин.

Абсорбція, транспорт, ретенція і екскреція. Обмежена інформація свідчить про метаболізм фізіологічних кількостей ванадію у тварин. Все ж відомо, що більша частина ванадію в кишечнику не абсорбується і виводиться з калом. На основі досліджень встановлено, що щоденно дуже низькі його концентрації в нормі знаходяться в сечі, а близько 5% ванадію абсорбується в кишечнику. Разом з тим результати досліджень на щурах свідчать про значно більшу абсорбцію ванадію (понад 30%) в кишечнику. Склад раціону і хімічна форма ванадію очевидно впливає на абсорбцію ванадію в кишечнику.

Ванадій при окисленні може бути від 1^{-} до 5^{+} валентним і може утворювати полімери. Чотиривалентний (VO^{2+}) і п'ятивалентні (VO_2^{+} , H_2VO_4 або більш простий VO^{3-}) сполуки ванадію найбільш важливі в біологічних системах.

Дослідження виявило, що зв'язування іона ванадилу (VO^{2+}) з залізовмісними білками є важливим у його метаболізмі. Попри окислення у тварин, ванадій частково перетворюється на ванадилтрансферинові і ванадилферитинові комплекси в плазмі і тканинних рідинах. Якщо ванадат (VO^{3-}) з'являється в крові, він швидко конвертується на ванадил, найбільш швидко в еритроцитах. Недавні дослідження, що проводились з використанням сучасної техніки, показали, що дуже мало ванадію повертається в організм за нормальних умов; переважна більшість тканин містять менше 10 нг ванадію на 1 г сирової маси. Але вміст ванадію в тканинах значно підвищується у тварин, які одержували високий рівень ванадію з харчовим раціоном. У щурів його вміст у печінці збільшувався з 10 до 55 нг на 1 г сирової маси, якщо вміст ванадію в харчовому раціоні збільшували з 0,1 до 25 мкг на 1 г. У овець вміст ванадію в кістках збільшувався з 220 до 3320 нг на 1 г сухої маси, якщо його вміст в харчовому раціоні збільшували з 10 до 220 мкг на 1 г. Тканини щурів накопичують ванадій з віком.

Нещодавно підтверджено, що ванадій може відігравати активну роль у регуляції Na^+ , K^+ -АТФаз, фосфорильованих ферментів, аденілатциклази і протеїнкінази. Обговорюється також можлива роль ванадію як кофактора ферментів у вигляді ванадилу в метаболізмі гормонів, обміні глюкози, ліпідів, кісток і зубів. Але не виявлено специфічної біохімічної функції ванадію у вищих тварин. Нещодавне відкриття у нижчих форм життя двох ензимів, які містять ванадій, дозволяє вважати, що ванадій має подібну роль і у вищих тварин. Цими ензимами є нітрогеназа у бактерій, яка знижує динітроген до амонію, та бромпероксидаза в морських водоростях і в лишаях, яка каталізує окислення іонів пероксидом, тим самим полегшуючи формування вуглегалогенового зв'язку [4].

Доведено, що окремі галогенпероксидази потребують ванадію для своєї активності у вищих організмів. Найвідомішою галопероксидазою у тварин є пероксидаза щитовидної залози. Нещодавно показано, що втрата ванадію у щурів збільшує масу щитовидної залози і співвідношення маси щитовидної залози до маси тіла, викликає відповідь пероксидази щитовидної залози при зміні вмісту йоду в раціоні. Інше відкриття, яке підтверджує, що ванадій активує метаболізм галогенів, є те, що хлориди в раціоні птиці знижують токсичність ванадію, а збільшення ванадію в харчовому раціоні знижує концентрацію хлоридів в плазмі крові [5].

Прояви дефіциту. Більшість проявів дефіциту ванадію ще не встановлено. Недавні дані підтверджують, що помічені диференціації у тварин, у раціонах яких знижували або підвищували вміст ванадію, були надто високі добавки ванадію (у 10–100 разів середньонормального рівня, виявля-

ного в харчовому раціоні). Вони викликали фармакологічні зміни у тварин, які одержували незбалансовані раціони. Раціони, використані в дослідженнях, широко варіювали за вмістом білка, сірковмісних амінокислот, аскорбінової кислоти, заліза, міді і, можливо, інших нутрієнтів.

Нещодавно М. Анке та ін. [6] відзначили окремі ознаки дефіциту ванадію у кіз. Понад як 50% козенят, які одержували 10 нг ванадію на 1 г харчового раціону, загинули між 7 і 91 днями життя. Окремі смерті супроводжувалися конвульсіями. Крім того, помічені скелетні деформації кінцівок, тарзальні сугави були витончені. Потрібне підтвердження результатів цих досліджень, оскільки контрольні раціони містили високі, можливо, фармакологічні кількості ванадію (2 мкг на 1 г).

Потреби. Дослідження ванадію як життєво необхідного елементу одержало певне підтвердження при вивченні потреби в ньому. Якщо ванадій — життєво необхідний, людські харчові потреби повинні бути дуже малими. Раціони, які використовували в експериментах на тваринах, містили лише 4–25 нг ванадію на 1 г. Нещодавні дослідження відзначили вміст у харчовому раціоні ванадію між 6 і 20 мкг/1 г. Багато ванадію містять молюски, гриби, петрушка, кріп, чорний перець. Жири, олії, свіжі фрукти та овочі містять найменшу кількість ванадію (коливається від менше 1 до 5 мкг на 1 г) [7].

Токсичність. Ванадій може бути відносно токсичним елементом. Порогом токсичності є близько 10–20 мг на день або 10–20 мкг на 1 г раціону. Недавні огляди показали, що концентрація в раціоні, яка є токсичною, може бути викликана складом раціону. До речовин, які можуть спричинити токсичність ванадію, відносяться аскорбінова кислота, ЕДТА, хром, білок, залізо, хлориди і, можливо, гідроксид алюмінію. Від віку і виду тварин також залежить ступінь токсичності ванадію. Proeschler та ін. дійшли висновку, що ванадій був нейротоксичною і геморагічно-ендотеліотоксичною отрутою з нефротоксичним, гепатотоксичним і, можливо, лейкоцитотоксичним і гематоксичним компонентами. Не дивно, що варіації ознак токсичності ванадію існують, і що вони можуть коливатися залежно від виду і доз. Найбільш постійними ознаками токсичності ванадію є гальмування росту, збільшення вмісту ванадію в органах, діарея, зменшення вживання їжі, смерть.

Істотний вплив справляє ванадій на ферменти травного каналу, зокрема він гальмує активність пепсину і трипсину. При хронічній інтоксикації ванадієм виникає анемія, тенденція до лейкопенії. Він викликає блокування ферментів тканинного дихання. Вважають, що ванадій втручається в тканинне дихання на стадії дегідрування, здійснюване коферментом 1, який відноситься до групи дегідраз. На думку дослідників, ванадій перешкоджає

включенню заліза у порфіриновий комплекс, гальмуючи таким чином синтез гемоглобіну. Ванадій гальмує процес перетворення серотоніну, що впливає на функції центральної нервової системи.

При інтоксикації ванадієм виникають захворювання органів дихання, порушення функції печінки, ураження клубочкової і канальцевої систем нирок. Ванадій негативно впливає також на серцево-судинну та центральну нервову системи. Безпосередній механізм дії ванадію полягає в гальмуванні процесів тканинного дихання. Кардіотоксичний ефект проявляється брадикардією, синусовою аритмією, скороченням інтервалу P-Q і зменшенням зубця T, порушенням тривалості інтервалу QRST, що свідчить про порушення проведення збудження по шлуночках. Із збільшенням валентності токсичність сполук ванадію збільшується.

Останнім часом опубліковано низку цікавих даних про біологічну роль ванадію, завдяки чому наше розуміння важливості даного мікроелементу для людини і тварин значно виросло. Виникла необхідність систематизувати опубліковані матеріали в окремій статті, присвяченій цьому питанню, долучивши також результати власних наукових досліджень.

Доведено участь ванадію в обміні холестерину. При введенні його солей людям і тваринам пригнічується синтез холестерину і жирних кислот, зменшується вміст фосфоліпідів у печінці. Ванадій попереджає підвищення загального і вільного холестерину в плазмі крові, а також підвищення і надлишок його в аорті. Натурні спостереження показали, що шахтарі, працюючи в шахтах по добуванню ванадію, мали знижений рівень холестерину в крові порівняно з контрольною групою. Ванадій вважають інгібітором синтезу ендогенного холестерину. Ванадій пригнічує синтез ендогенного холестерину. Він підвищує його катаболізм, одночасно збільшується його виведення з організму. Виходячи з цього, вважають, що добавка ванадію в біогеохімічних зонах з його нестачею може сприяти зменшенню серцево-судинних захворювань. Гальмування біосинтезу холестерину зв'язано з затримкою перетворення ацетату в мевалонову кислоту, яка є попередником холестерину в циклі між бета-гідрокси, бета-метилглутаратом і бета-метилкротонатом. У працях дослідників висунуто також гіпотезу про можливість інших шляхів ендогенного синтезу холестерину під впливом ванадію.

Доведено ефективність препаратів ванадію при експериментальному атеросклерозі. Він сприяв зменшенню синтезу холестерину, посилював його катаболізм, пригнічував гіперлецитинемію.

Значний інтерес мають дослідження можливої ролі ванадію в процесах кровотворення. Щоденне додавання 0,05 мг ванадію спільно з 0,15–0,20 мг

заліза до їжі анемічних щурів, яких тримали на молочному раціоні, сприяло кращому кровотворенню, ніж одне залізо. Разом з тим оптимальні дози ванадію додані до 0,25 мг заліза не змінювали кількість ретикулоцитів. На думку названих авторів, дія ванадію, як й інших кровотворних мікроелементів (мідь, марганець та ін.), полягає в прискоренні досягання еритроцитів. Вважають, що ванадій підвищує чутливість мембрани еритроцитів до пошкоджуючих чинників, посилює гемоліз, призводить до зниження здатності крові поглинати кисень, що викликає компенсаторне посилення гемопоєзу.

Додаткове разом із залізом введення ванадію в харчовий раціон тварин сприяє прискоренню визрівання еритроцитів і появі еритробластів. При анеміях, викликаних кровотечами, ванадій значно пришвидшує процес регенерації червоної крові як у експериментальних тварин, так і у хворих, що, очевидно, зумовлено подразненням кісткового мозку.

При надходженні малих доз солей ванадію зменшується активність коензимів A та Q і активність сукцинатоксидази в печінці. Ці зміни подібні до тих, які виникають при нестачі пантотенової кислоти, що може свідчити про участь ванадію в її метаболізмі.

У тварин з дефіцитом ванадію розвивається карієс зубів. Понад 60 років тому з'явилися публікації про те, що добавка ванадію до очищеної дієти щурів і морських свинок викликає значне посилення мінералізації кісток і зубів. Згідно з даними А.О. Войнара [3] ванадій у великій дозі (100 мг/кг корму), навпаки, підвищує активність лужної фосфатази (на 19,6%), сприяє зменшенню зольності кісток і вмісту кальцію в них. Ще в 50-х роках ХХ ст. виконані спостереження на дітях, де вміст ванадію у питній воді коливався в межах від 0,03 до 0,22 ppm. Встановлено обернено пропорційну залежність між вмістом ванадію у питній воді і частотою карієсу зубів у дітей.

Висловлено припущення, що функція ванадію, можливо, полягає в підвищенні міцності оксиапатитової структури, а також в зв'язуванні органічних і мінеральних речовин тканини зубів. Дехто з вчених вважає, що ванадій ізоморфний фосфору і може замінювати його в молекулі оксиапатиту.

Нами проаналізований вміст ванадію в різних харчових продуктах (табл. 1). З таблиці 1 видно, що вміст цього мікроелементу в харчових продуктах коливається від 0,61 до 28,5 мкг/100 г сирової маси. Найбільше накопичують ванадію молочні продукти (молоко, сметана, домашній сир), менше — окремі овочі, фрукти. Вважають, що в жировій тканині ванадію накопичується більше, ніж в інших тканинах. Рослини, які ростуть на ґрунтах, багатих ванадієм, містять його більше, ніж на ґрунтах, бідних на цей мікроелемент.

Таблиця 1

Вміст ванадію в харчових продуктах

Продукти	Вміст ванадію, мкг/100 г сирової маси	Продукти	Вміст ванадію, мкг/100 г сирової маси
Молоко	9,3–28,5	Редис	2,1–5,2
Картопля	11,9	Петрушка	0,79
Буряки	9,3–16,6	Сардини	0,95
Морква	7,5	Масло вершкове	10,5
Капуста білокачанна	6,2–22,3	Кров	0,79
Капуста цвітна	0,8	Яблука	0,11
Пшоно	2,0	Груші	1,1
Кукурудза	2,0	Сливи	2,8
М'ясо ялове	5,2	Цибуля	2,1
М'ясо свиняче	7,1	Огірки	0,79–2,1
Печінка ялова	0,61	Насіння соняшника	11,0
Сир домашній	14,8	М'ясо омарів	4,3
Сметана	21,5	Гриби різні	близько 5,0
Яйця курячі	8,1	Боби	1,2
Часник	3,0		

У таблиці 2 наведений вміст ванадію в материнському молоці жінок різних країн Європи, Африки, Америки і Азії. З таблиці 2 видно, що його вміст в материнському молоці коливається від 0,01 до 0,17 мкг/л. Вважають, що за нормальних умов існування вміст ванадію в материнському молоці становить 0,1–0,3 мкг/л.

У таблиці 3 наведено добове споживання ванадію тримісячною дитиною з молоком матері в різ-

них країнах. З таблиці 3 видно, що з молоком матері тримісячна дитина споживає ванадію від 0,07 до 0,44 мкг/добу. При переході на змішане харчування вміст ванадію в харчовому раціоні з віком зростає.

У дітей грудного віку при натуральному і штучному годуванні в організм надходить 4–5 мкг ванадію на кілограм маси тіла. Введення прикорму при натуральному годуванні у вигляді манної каші та

Таблиця 2

Вміст ванадію в материнському молоці

Країна	Вміст ванадію в материнському молоці, мкг/л	Країна	Вміст ванадію в материнському молоці, мкг/л
Гватемала	0,06	Філіппіни	0,07
Угорщина	0,01	Швеція	0,02
Нігерія	0,11	Заїр	0,17

Таблиця 3

Добове споживання ванадію 3-місячною дитиною з молоком матері

Країна	Добове споживання ванадію, мкг/добу	Країна	Добове споживання ванадію, мкг/добу
Гватемала	0,13	Філіппіни	0,44
Угорщина	0,07	Швеція	0,10
Нігерія	0,30	Заїр	0,13

Таблиця 4

Орієнтовне добове споживання ванадію

Продукти	Споживання продуктів, г/день	Вміст ванадію, мкг/100 г сирової маси
Хлібопродукти	337	37,07
Картопля	256	30,46
Овочі та баштанні	225	32,17
Фрукти, ягоди	87	1,13
Цукор	104	—
Олія	37	—
М'ясопродукти	88	5,46
Рибо продукти	19	0,18
Яйця	29	2,35
Молокопродукти	624	86,74
Всього		195,56

овочевих страв супроводжується підвищенням надходження ванадію в 3 рази і досягає 14 мкг/кг маси тіла. Введення коров'ячого молока, білкового молока при змішаному і штучному годуванні супроводжується підвищенням надходження ванадію у 1,5–2 рази і становить 6,8–8,4 мкг/кг маси тіла.

У таблиці 4 наведені дані про вміст ванадію в добовому раціоні жителів України. Він становить

близько 200 мкг/добу.

Підсумовуючи, слід зауважити, що подальше дослідження біологічної ролі ванадію, зокрема симптомів його дефіциту в організмі людини, а також вивчення його вмісту в різних харчових продуктах та раціонах населення дасть можливість попередити розвиток його недостатності в організмі.

ЛІТЕРАТУРА

Література

1. Bechi E. Atti Acad. Nazl. Lincei, Mem. Classe sci. fis. Met. E nat., 1879. –3. –P. 186.
2. Henze M.Z. Z. Physiol. –1911. –72. –P. 501.
3. Войнар А.О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М., 1960. –495 с.
4. Forrest H. Present know leage in Nutrition. ILSI; Nutrition foundation, Wash., 1990. –P. 302–307.
5. Nielsen F.H. The impotence of diet composition in ultra trace element research. J. Nutr., 1986, 115: 1239–1247.
6. Anke M., Groppel B., gruhn K., Rosta T., Szilagyl M. In: Spurenelement Symposium: New Trace Elements. Jena, 1986. –P. 1266–1275.
7. Nielsen F.H. Vanadium. In: Trace elements in Human and Animal Nutrition, Academic Press. San Diego, 1987. – P. 275–300.
8. Hogan G.K. Trace substances environ. Health / G.K. Hogan // Proc. Univ. Missuris 22nd Anniv. Conf., St. Louis, 1988. –P. 429–435.

Надійшла до редакції 27.09.2010 р.