

**Селен в природной воде.  
Нахождение оптимальных концентраций**

© 2013. С. Н. Курсков, к.х.н., в.н.с., О. Ю. Растегаев, д.х.н., начальник отдела,  
Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,  
e-mail: ecovector@sar-ecoinst.org

В статье представлены сведения по наличию селена в различных природных минеральных и органических системах. Особое внимание уделено масс-спектрометрическому методу исследования селена в воде, продуктах питания и в организме человека. Обсуждаются оптимальные концентрации селена.

The article presents the data on presence of selenium in different natural and organic systems. Special attention is paid to the mass-spectrometric method of selenium research in water, food and a human organism. We discuss the optimal concentrations of selenium.

Ключевые слова: селен, эссенциальность, природная вода,  
биологические объекты, предельно-допустимая концентрация

Keywords: selenium, essentiality, natural water,  
biological objects, maximum allowable concentration

**Селен и его биологические функции**

Селен (Se) – 34-й элемент Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, является химическим «двойником» серы. Se, так же как и сера, образует неорганические соединения, в которых проявляет разную степень окисления: -2 (селениды), +4 (селениты), +6 (селенаты). В природной воде Se существует в этих трёх степенях окисления.

Общеизвестно, что Se – важный антиоксидант, поэтому может служить агентом, способствующим детоксикации реакционноспособных производных кислорода в организме. Также, наряду с антиоксидантным действием, ряд селеноэнзимов обладает и другими видами биологической активности. Например, защита организма от воздействия соединений ртути, кадмия, мышьяка, теллура, свинца, меди [1]. Se нейтрализует токсическое действие этих элементов.

Очень важной функцией Se является его профилактическая роль, в частности, в снижении возникновения и развития рака мочевого пузыря, лёгких, желудочно-кишечного тракта, развитии коронарных заболеваний, уменьшении частоты пороков в развитии эмбрионов, вызванных мышьяком.

Se активно противостоит таким болезням, как инсульт, инфаркт, сахарный диабет, гипертония, бронхиальная астма, гепатит, СПИД, и многим другим патологиям человека.

Se препятствует процессам старения организма, повышает иммунитет.

**Биодоступность селена  
и его соединений**

Доказано, что элементарный Se неактивен и не оказывает заметного биологического воздействия на человека; селенат усваивается на 22% лучше, чем селенит, а биодоступность селеносодержащих аминокислот сравнима с таковой у селенита [2].

Плохой биодоступностью обладает Se, содержащийся в мясе, рыбе, продуктах переработки сои и гороха.

Естественно, биодоступность Se водных источников, которые содержат в основном селенаты и селениты, выше, чем у продуктов питания и производимых БАДов. Высокая биодоступность Se водных источников, с одной стороны, явление положительное при малых и оптимальных концентрациях, вместе с этим при больших концентрациях Se вода может оказывать токсическое действие, что ещё раз подтверждает необходимость точного определения Se в питьевых водах.

**Потребность человека в селене**

Определение точного безопасного и достаточного уровня потребления Se человеком является важной и сложной задачей не толь-

ко для химии, биологии и медицины, но и для экологии, поскольку диапазон концентраций Se между безопасным и достаточным потреблением весьма узок. Ещё в конце XX века безопасный и достаточный уровень суточного потребления Se был определён и ограничен диапазоном 50–200 мкг. Данный интервал рассчитан по результатам экспериментов, согласно которым большинству млекопитающих для нормального развития требуется около 0,1 мкг Se в 1 г сухой массы пищи. Экстраполяция этих данных на человека, потребляющего около 500 г сухих продуктов в день, даёт нижний безопасный и достаточный предел потребления Se – 50 мкг [3].

Границы области дефицита у человека начинаются от предельно низких значений до 16–21 мкг/сут. Согласно ФАО-ВОЗ, истинно безопасным уровнем потребления Se является приём для взрослых мужчин 40 мкг/сут. Другая методология основана на расчётах Food and Drug Administration правительства США, по этой методике – 70 мкг/сут для взрослых мужчин и 55 мкг/сут – для женщин.

Верхняя граница области безопасного потребления Se определяется на основании эпидемиологических наблюдений за населением избыточных по уровню Se регионов. Было показано, что в ряде мест Латинской Америки при уровнях потребления Se в пище до 400 мкг/сут, каких-либо выраженных неблагоприятных последствий не происходило. Поэтому величина 400 мкг/сут принимается многими исследователями за верхнюю границу области безопасного применения.

В Англии максимально безопасным уровнем потребления Se из любых источников для взрослых мужчин считается доза 450 мкг/сут. В США максимально допустимым уровнем потребления Se признана величина 200 мкг/сут. В Финляндии, имеющей более весомый опыт использования селенсодержащих БАДов и удобрений, принят уровень потребления Se, отвечающий физиологической потребности, а именно 120 мкг/сут. Исследования, проведённые в Китае, Новой Зеландии и США, позволили выявить интервал суточных доз – 9–80 мкг, при котором баланс Se сохраняется [4]. Определён средний интервал величины потребления Se человеком от 20 до 300 мкг/сут, а с учётом эндемичных районов мира этот интервал расширяется до 11–5000 мкг/сут.

Продолжительность жизни и частота возникновения опухолей у облучённых животных зависели от дозы Se, наиболее значимый эффект дозы Se был выявлен для кры-

сы – 30 мкг/сут, в то время как меньшая или большая дозы Se были менее эффективными.

### Селен в продуктах питания и природной воде

Наше время характеризуется интенсивным ростом внимания населения к проблемам питания. Это стимулирует решение проблем со стороны науки от экологии и медицины до фундаментальных – биологии, химии, физики [5]. В России в последнее время замечен дефицит не только витаминов, но и ряда микроэлементов в питании, что приводит к развитию многих заболеваний. Одной из основных причин ослабления организма к неблагоприятным факторам среды является недостаточная обеспеченность организма, прежде всего микроэлементами.

Дефицит Se у животных, птиц и человека проявляется в виде специфических селендефицитных заболеваний.

Глубокий дефицит Se у человека связывают с развитием болезни Кашина-Бека и болезни Кешана. Географическое распространение этой патологии однозначно коррелирует с особенностями геохимического статуса Se. В некоторых провинциях Китая распространены такие «селензависимые» болезни. Другой страной, поражённой дефицитом Se, являлась Финляндия до начала государственной программы обогащения почв Se.

В России случаи болезни Кешан отмечаются в Бурятии, Иркутской и Читинской областях, характеризуемых крайне низкими уровнями Se в почвах. А «субоптимальный» статус Se способен привести к снижению общей противоопухолевой, противомикробной резистентности организма и устойчивости к стрессам. В этих областях могут быть выявлены категории людей, обеспеченность которых Se оказывается значительно ниже среднего уровня.

Достаточно эффективно в последнее время проводятся исследования по определению и нахождению микроэлементов в продуктах питания и природной воде с использованием современных методов, таких как масс-спектрометрия индуктивно-связанной плазмы, атомно-абсорбционного и нейтронно-активационного методов анализа [6 – 8].

Колебания содержания микроэлемента Se в продуктах питания достаточно широки, например: в пшенице (в зависимости от места произрастания) – 4–21400 мкг/кг; в мясных – 100–1500 мкг/кг; 10–300 мкг/кг в молочных продуктах.

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) веществ и химических элементов вводились как нормирующие показатели во многих странах. Единые ПДК были введены в своё время в СССР, а затем и в России. Если посмотреть в прошлое, то допустимое содержание Se в питьевых водах менялось не раз – ограничивалось ГОСТ 2874-73 «Вода питьевая» на уровне не выше 1 мкг/л. В последующих стандартах ПДК увеличена до значения 10 мкг/л. По ГОСТ 13273-88 в питьевых минеральных водах ПДК Se уже составляла 50 мкг/л. Такая же величина предусмотрена ДСТУ878-93 и ГСТУ42.10-02-96 в Украине. Эти концентрации считаются приемлемыми для природных, не подверженных загрязнению минеральных питьевых вод.

Специалисты ВОЗ рекомендуют употреблять с водой не более 10% Se от максимально допустимого уровня потребления, принятого для человека, – 200 мкг/сут. Если исходить из этой рекомендации, то понятно, что два литра воды в день с ПДК 10 мкг/л и дадут 20 мкг (искомые 10%). Но почему-то не учитывается, что большинство стран, в том числе и Россия, находятся в зоне с дефицитом селена в почве и соответственно в продуктах питания. Не понятна и рекомендация – 10% «водного» селена и не более того. При такой рекомендации, не получив необходимого селена с продуктами питания, нам не рекомендовано добирать недостающий селен из воды.

Необходимо отметить, что в России на сегодня приняты два значения ПДК в воде по Se: одно из которых задействовано в перечне рыбохозяйственных нормативов ПДК – 2 мкг/л, другой показатель – 10 мкг/л, определяет ПДК Se водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. В ряде европейских стран величина ПДК для Se – 10, а в США – 50 мкг/л. Хотя из научной литературы можно узнать, что диапазон концентраций Se в природных водах варьирует значительно – от сотых долей микрограмма в литре до 9000 мкг/л. Считается, и это оправдано, что большая часть природных источников бедна Se. Вероятно, это привело многих исследователей к выводу, что природная вода играет незначительную роль в формировании селенового статуса растений, животных и человека. Так, среднее содержание Se в речной воде определено в 0,2 мкг/л. В родниках, скважинах и солёных озёрах Se несколько больше [5].

Совершенно не ясны и практически не учтены в ПДК химических элементов последствия совместного воздействия на человека, а тем более

их токсичных соединений. А учесть все возможные комбинации совместного воздействия токсичных и эссенциальных элементов, находящихся в самых разных концентрациях, практически невозможно, поскольку достаточно изученными можно признать антагонистические взаимодействия Se с мышьяком, свинцом, оловом, теллуром, медью и цинком [5].

Концентрация Se в сыворотке крови человека ниже 45 мкг/л считается опасно низкой, т. к. это может провоцировать развитие опухолей у человека. А концентрация Se в питьевой воде выше 10 мкг/л считается опасной для потребления. Уже такое сравнение показывает, что ПДК Se в питьевой воде требует пересмотра в сторону повышения.

К сожалению, пока в России сложилась практика указывать на этикетках продаваемых минеральных вод только макроэлементы. А такие элементы, как бериллий, мышьяк, таллий, и ряд других, которые присутствуют в минеральных источниках иногда в количествах, превышающих их ПДК, не указываются на этикетках.

Можно констатировать, что в России имеются нормы ПДК для питьевой воды, и порой даже более жёсткие, чем в других странах, но этими нормативами «благополучно» пренебрегают, когда дело касается микроэлементов – опасных и эссенциальных.

Рынок и современные научные знания о питьевой воде и микроэлементах, присутствующих в ней, в России, по крайней мере, вошли в противоречие, и рынок «терпит» победу.

Всё это свидетельствует о низкой культуре в понимании важности знания минерального состава природных вод. Интерес населения к экологическим проблемам удовлетворяется таким нездоровым образом, что негативная или позитивная оценка даётся порой без каких-либо объяснений и ссылок на компетентные источники информации, научные исследования. Эта информация нервнует и вызывает ненужные стрессы у значительной части населения, следящей за своим здоровьем.

### Токсичность селена

При всех положительных функциях Se для физиологии человека нельзя не сказать и о его токсичности.

Первые сведения о Se были связаны с проявлением его токсичности. Ещё в XIII веке, путешествуя по Тибету, Марко Поло писал об отравлении лошадей при поедании местной тра-

вы. А в XVI веке отравления человека и животных были отмечены в Колумбии.

Степень токсичности соединений Se в значительной мере коррелирует с их биодоступностью, наиболее опасны водорастворимые окисленные неорганические формы, менее токсичны – восстановленные малорастворимые формы Se. Хронический селеноз развивается при потреблении умеренно повышенного количества Se в течение нескольких недель или месяцев. В таких районах потребление составляет не ниже 5000 мкг/сут. Вместе с этим следует признать, что токсичность Se, находящегося в природных водах, должна зависеть не только от концентрации и степени окисления водорастворимых форм Se, но и от концентраций других элементов, находящихся в воде, и прежде всего серы, которая в природных водах находится в основном в виде сульфат ионов. Причём в природных водах соотношение S–Se, всегда показывает огромное преобладание S над Se. На один атом Se в воде приходится десятки тысяч атомов S – это тоже может играть важную роль в спасении человека от токсического действия Se.

К настоящему времени достаточно известными являются пары и триады Ca – (Sr – Ba), Zn – (Cd – Hg), S – Se.

В районах с повышенным содержанием в почвах Se, переходящего в растения, наблюдается специфическое отравление этим элементом (алкалоз). Однако внесение элементарной серы или сульфата кальция в почвы с тем же содержанием Se уменьшило содержание Se в выращенном на этих почвах зерне с 12000 до 4000 мкг/кг. А при концентрации в зерне Se около 12000 мкг/кг поедающие его животные через несколько месяцев погибали.

Таким образом, очень важным является относительное содержание S и Se в питьевой воде, т. к. одна и та же концентрация Se (при малом содержании или отсутствии S) будет токсичной, а в другом – не только безвредной, но и полезной. Это всё необходимо учитывать для всех ПДК элементов в питьевой воде и для Se, естественно. Очевидно, что дисбаланс химических элементов в воде, которую организм потребляет изо дня в день, приводит в конечном итоге к болезням организма.

### Селен и поиски оптимальных концентраций

В ГосНИИЭНП уже в течение десяти лет проводятся систематические исследования природных вод методом масс-спектрометрии

индуктивно-связанной плазмы (ИСП МС). За это время были обнаружены воды с различными концентрациями Se, диапазон концентраций Se в них – от 0,001 до 688 мкг/л. Концентрации Se в реках Саратовской области находятся в диапазоне от 0,001 до 26,3 мкг/л, а средние значения колебаний концентрации Se составляют 2–7 мкг/л; в родниках несколько выше и находятся в диапазоне от 0,5 до 60 мкг/л.

Анализ методом ИСП МС вод природных источников и бутилированных показывает, что действительно большинство их содержит такое малое количество Se, что в общем рационе человека им можно пренебречь.

Тем не менее в Саратовской области имеются родники с концентрацией Se, превышающей значение ПДК, а именно 10–50 мкг/л. Так, достаточно длительное время анализировались воды трёх родников, которые находятся на расстоянии ста метров друг от друга. Концентрация Se в этих родниках оказалась разной – 7, 30 и 50 мкг/л. В названном случае для питья можно отдать предпочтение роднику с максимальным значением Se, так как ежедневное потребление родниковой воды в день не более одного литра с концентрацией 50 микрограммов селена в день принести вред организму не сможет, а оптимальную дозу в Se обеспечит.

Есть ещё один момент, который необходимо учесть, концентрация Se, как впрочем и других элементов, в родниковых водах не является величиной постоянной. Так, концентрация Se в одном из родников на протяжении 5 лет менялась в диапазоне – 50–10 мкг/л.

Имеется много оснований для повышения ПДК Se в питьевых водах до 50 мкг/л. Эта цифра позволит допустить на рынок питьевых вод природные минеральные источники, которые содержат такую «высокую» концентрацию Se. А минеральные источники с более высоким содержанием Se, которые могут служить хорошими БАДами, определять как лечебные и продавать в аптеках.

При этом очевидно, что возникает необходимость проводить анализ Se в таких водах (и не только Se) и указывать концентрацию на этикетке. Пока же возникает парадоксальная ситуация, что даже в аптеках продаются минеральные воды с отсутствием достоверной информации по элементному составу. В России до сих пор практически не продаются минеральные воды, в которых была бы определена концентрация Se и некоторых других эссенциальных и токсичных элементов.



Поскольку Se – эссенциальный элемент, со всей очевидностью возникает необходимость определения величины и желание ввести для таких элементов в питьевых водах, логично связанное с ПДК, значение минимально приемлемой концентрации (МПК) эссенциального элемента в питьевой воде. Для Se в питьевой воде это, скорее всего, 2–7 мкг/л.

Далее можно определить оптимальное значение концентрации (ОЗК) Se в питьевой воде, и оно, вероятно, находится в области 30 мкг/л. Это перекрывает нынешнее значение ПДК по Se, которое принято в настоящее время в России. Но ОЗК эссенциального микроэлемента в питьевой воде должно поставлять организму дневную норму этого микроэлемента при нормальном, среднем потреблении воды и при отсутствии этого элемента в продуктах питания.

Практика показывает, что определение эссенциальных элементов, в т. ч. Se, рано или поздно придётся проводить, т. к. экспортируемая в Россию вода, как показывают наши исследования, может содержать сотни мкг/л Se. Такую воду питьевой уже назвать трудно, Se, как было сказано выше, может быть опасен при избыточном поступлении в организм.

Питьевые минеральные природные воды с концентрацией Se 7–30 мкг/л стоит признать более предпочтительными по сравнению с водными источниками, в которых Se очень мало. Потребление такой воды исключит проблемы, связанные с селеновой недостаточностью. Вместе с этим минеральная вода с повышенными концентрациями (выше 50 мкг/л) может служить хорошим селеновым БАДом.

Принимая во внимание влияние Se на человеческий организм, а также учитывая эссенциальный характер этого элемента, приходится признать, что более либеральный диапазон концентраций приемлемости по Se принят в ряде стран. Они больше соответствуют современным научным знаниям о Se, его роли и влиянии на здоровье человека и лучше отвечают практике использования значения ПДК Se в питьевой воде, чем в России.

Изучение Se показало, что настала пора не только определять концентрацию его в воде, но и указывать концентрацию этого элемента на этикетках с питьевой минеральной водой, т.к. диапазон «польза – вред» у этого элемента очень незначителен.

Возможности по определению Se уже достаточно обеспечены современной аппаратурой, которая позволяет обнаруживать его содержание быстро и с высокой степенью достоверности.

### Пути повышения обеспеченности населения селеном

Одним из способов повышения обеспеченности Se населения может служить обогащение Se продуктов животноводства путём введения биодобавок соединений Se в корма животным. Но естественный способ поступления Se через природные водные источники практически нигде не упоминается. Это объясняется тем, что большинство исследованных на Se минеральных источников содержат крайне мало этого элемента, а многие питьевые воды на Se до сих пор не анализируются. Если и встречаются минеральные воды с оптимальным содержанием Se, то они не исследовались, а поэтому не известны.

Анализ исключительной роли Se привёл к разработке государственной научно-технической программы «Оценка обеспеченности Se детского и взрослого населения различных регионов России и разработка системы применения препаратов Se для профилактики селеновой недостаточности, повышения резистентности населения к неблагоприятным факторам окружающей среды».

Проект «Селена». Стоит обратить внимание на селеносодержащие БАДы. Ряд исследователей, учитывая не полную усвояемость Se и его недостаток в продуктах питания, игнорируя Se в минеральных источниках, возлагают большую надежду на БАДы. Они считают, что для оптимальной защиты от рака и других заболеваний нашему организму требуется больше Se, чем может дать повседневная пища и минеральная вода. Такая точка зрения [9] дополнена весьма полным списком биологически активных добавок, содержащих Se, и приводятся рекомендации по их применению.

### Выводы

1. Анализ роли Se и других эссенциальных элементов в жизни человека приводит к выводу, что имеется необходимость обоснования и определения оптимальных концентраций эссенциальных микроэлементов в питьевой воде, в том числе Se.

2. Учитывая эссенциальную роль Se и его токсичность, назрела необходимость определять концентрацию этого элемента в природных водах и указывать его концентрацию на этикетках продаваемых минеральных вод.

3. Имеются основания для увеличения ПДК Se в питьевой воде до 50 мкг/л, при этом оптимальная концентрация Se может быть

30 мкг/л, т. к. современные научные и практические знания об эссенциальной и токсикологической роли Se в жизни человека показывают, что необходимая и достаточная концентрация этого элемента находится в узком диапазоне – 5–50 мкг/л.

### Литература

1. Kurttio P., Pukkala E., Kabelin H., et al. Arsenic concentrations in well waters and risk of bladder and kidney cancer in Finland // Proc. 7th Nordic Simp. «Trace element in human health and disease». Espoo, 1999. P. 32.
2. Schwarz K., Fredga A. Biological potency of organic selenium compounds. V. Diselenides of alcohols and amines, and same selenium containing ketones // Bioinorg. Chem. 1974. V. 3. P. 153.
3. Meyer R.V., Maban D.C., Moxon A.I. Value of dietary selenium and vitamin E for veanling swine as measured by performance and glutathione peroxidase activities // J. Anim. Sci. 1981. V. 52. P. 302–311.
4. Levander O.A. Selenium // Trace elements in human and animal nutrition / Ed. by W. Merts. Orlando: Acad. Press, 1986. P. 209–279.
5. Тутельян В.А., Княжев С.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека. Метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. Москва: Из-во РАМН, 2002. 219 с.
6. Курсков С.Н., Растегаев О.Ю., Чупис В.Н. Изучение элементного состава природных вод методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы. // Экологические проблемы промышленных городов: Научн. труды. Саратов. 2007. С.144–147.
7. Горбунов А.В., Ляпунов С.М., Окина О.И. Оценка поступления микроэлементов в организм человека с продуктами питания в центральных регионах России // Экологическая химия. 2006. Т. 15. Вып. 1. С. 47–59.
8. Курсков С.Н., Растегаев О.Ю., Чупис В.Н. Сравнительный анализ элементного состава вод рек Саратовской области – Волги, Иргиза и Сакмы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Мониторинг природных экосистем в зонах защитных мероприятий объектов по уничтожению химического оружия: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. 2007. Ч. 1. С. 80–85.
9. Озерова В. Сера и селен – микроэлементы против рака. Санкт-Петербург: Издательская группа «ВЕСЬ», 2005. 64 с.