

БИОГЕОХИМИЯ СЕЛЕНА И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ В ПРОФИЛАКТИКЕ ЭНДЕМИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ ЧЕЛОВЕКА

Д.б.н. Ермаков В.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Тезисы доклада на общем собрании Отделения наук о Земле РАН 15.12.2003г., г. Москва

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/scpub-4.pdf

Опубликовано 20 апреля 2004 г.

© 2004, В.В. Ермаков, ОНЗ РАН

Аннотация: Рассмотрены три периода в истории биогеохимии жизненно важного микроэлемента селена. Приведены краткие сведения по химии, геохимии и педогеохимии селена, по распространению селена в живом веществе и различных средах. Освещены биологические функции селена в организмах и особенности его миграции в биосфере. Систематизированы различные реакции микроорганизмов, растений и животных, связанные как с избытком, так и с дефицитом селена в среде. Рассмотрен класс биологически активных соединений селена в организмах, синтез их растениями и грибами, генетические аспекты метаболизма селенсодержащих белков. Большое значение уделено экологическим аспектам биогеохимии селена, преодолению селеновой недостаточности на территории России, а также практическому использованию соединений микроэлемента для профилактики и лечения сердечно-сосудистых и опухолевых заболеваний животных и человека.

Summary: 3 periods in a history of biogeochemistry of essential trace element selenium are considered. Brief data in chemistry, geochemistry and pedogeochemistry of selenium, on distribution of selenium in living matter and in different environments are resulted. Biological functions of selenium in organisms and peculiarities of its migration in the biosphere are covered. Various reactions of microorganisms, plants and animals are systematized, connected both with enrichment and with deficiency of selenium in the environment. The class of biologically active compounds of selenium in organisms, synthesis by their plants and mushrooms, genetic aspects of a metabolism of Se-containing proteins is considered. The great value is given to ecological aspects of biogeochemistry of selenium, overcoming of Se-deficiency in territory of Russia, and also to practical use of Se-containing substances for preventive maintenance and treatment of cardiovascular and tumoral diseases of animals and man (*Vadim V. Ermakov. Biogeochemistry of selenium and its role in prevention of endemic diseases of man*).

Введение

История открытия Se. Селен был открыт в 1817 г. шведским химиком *M.H. Klaproth* при анализе красного осадка в шламовом материале, образующемся в процессе производства серной кислоты при медно-сульфидном руднике в *Falun* (Швеция). Он вначале описал его как теллур, открытый в 1792 г. Вскоре после этого *J.J. Berzelius* констатировал, что этот элемент, хотя и очень подобен теллуру, имеет ряд уникальных свойств, обладая высокой токсичностью. Его название произошло от греческого слова *selene* - в честь Луны. В результате описания свойств нового элемента открытие селена относят к *Я. Берцелиусу* [11].

Берцелиус не предполагал, что спустя столетие открытый им химический элемент привлечет столь широкое внимание ученых, хотя уже в 1842 г. *Джафа* установил токсические свойства соединений селена.

В истории биогеохимии селена следует выделить 3-и периода.

1 период. В прошлом столетии, в течение 30-40 лет вплоть до 1957 г. селен и его соединения считали исключительно токсичными для организмов. Причина этого – массовые отравления скота в некоторых районах Великой равнины США. В 30-х годах прошлого столетия было установлено, что причина токсикоза – высокое содержание селена в пастбищных растениях (до 1 г в 1 кг, в основном в астрагалах). Широкие биогеохимические исследования в США (штаты Вайоминг, Юта и др.) позволили выявить существование селеновой флоры, различных форм селенового токсикоза животных и других реакций [28]. Позднее территории с избытком селена в почвах и растениях, и случаи селенового токсикоза животных были установлены во многих странах. Однако гиперселеновые биогеохимические провинции занимают сравнительно небольшую территорию и крайне редко распространены, особенно в условиях гумидного и полугумидного климата [11].

2 период. Следующим этапом интереса к селену является открытие *К. Шварца* и *С. Фольца*, описавших в 1957 г. эксперименты по предотвращению развития некроза печени крыс и экссудативного диатеза цыплят очень низкими дозами селенита натрия. Это послужило началом использования соединений селена в терапии беломышечной болезни животных и других заболеваний [31].

3 период. И, наконец, третий этап – это открытие селенсодержащего фермента глутатионпероксидазы, регулирующего антиоксидантное состояние организма [29] и выявление обширных территорий с недостатком селена в среде, кормах и продуктах питания. Этот этап характеризуется массивным использованием соединений селена, специальных пищевых добавок для преодоления селеновой недостаточности во многих странах мира. Заметим, что недостаточность селена в среде была установлена практически одновременно в 60-е гг. прошлого столетия в Новой Зеландии, Австралии, США и нами в Восточном Забайкалье [10].

Химические свойства селена и его применение в промышленности. Селен с анионными свойствами принадлежит к группе VIa и имеет степень окисления 2^- , 4^+ и 6^+ . Его атомный номер 34, ионный радиус – 1,16 Å, а атомная масса 78,96. Элементарный селен существует в ряде полиморфных форм: две моноклинные, одна гексагональная и одна аморфная. Металлический (серый) селен (гексагональный) имеет плотность 4,81 г/см³, его точка плавления – 220 °С, а кипения – 685 °С.

Селен легко образует соединения с металлами и также образует большое число органических соединений, которые являются аналогами сераорганических соединений. В соединениях с металлами Se имеет отрицательную валентность (радиус 1,98 Å), и, в кислородных соединениях (органических), положительную валентность (радиус 0,69 Å).

Известно 17 изотопов селена, из которых 6 являются стабильными в природе со следующей распространенностью: ⁷⁴Se 0,87%; ⁷⁶Se 9,0%; ⁷⁷Se 7,58 %; ⁷⁸Se 23,52 %; ⁸⁰Se 49,82 % и ⁸²Se 9,19 %.

В течение 70–80-х гг. прошлого столетия общемировая добыча селена составляла 1600 т/год, а в настоящее время она увеличилась до 70 000 т/год. Глобальная эмиссия Se следующая: природная составляющая оценивается в 0,4 тыс. т/год, а техногенная – от 4 до 70 тыс. т./год. Селен получают как сопутствующий продукт электролитических процессов при получении меди. Использование – в электронной промышленности (полупроводники, фотоэлементы), при производстве стекла, в металлургии, в медицине и ветеринарии, косметике, в земледелии (внесение в почвы или опрыскивание листьев кормовых культур) [8, 9, 17].

1. Геохимия селена

Селен наряду с мышьяком, сурьмой и теллуром относится к группе халькофильных неметаллов. В ряду изверженных пород содержание его невелико (2×10^{-6} - $5 \times 10^{-6}\%$), наиболее низкое – в гранитах, несколько выше – в породах среднего и основного состава; оно повышается в осадочных породах – песчаниках, известняках до $1 \times 10^{-5}\%$, а в глинах и глинистых сланцах достигает 4×10^{-5} - $6 \times 10^{-5}\%$. В породах с сульфидной минерализацией наблюдается концентрация Se в сульфидных минералах. Так, в пиритах содержание элемента составляет 7×10^{-6} - $200 \times 10^{-6}\%$, в сфалерите - от 10×10^{-6} до $900 \times 10^{-6}\%$, в халькопирите – от 7×10^{-6} до $200 \times 10^{-6}\%$. Сильно обогащена селеном вулканическая сера (67×10^{-6} - $200 \times 10^{-6}\%$). По некоторым данным его содержание в сере достигает 0,9-5,18%. Сера с Гавайских островов содержит селена 0,01-0,02% [11].

Селен встречается практически во всех материалах земной коры. Общеизвестна близость ионных радиусов селенида (Se^{2-} 1,96 Å) и сульфида (S^{2-} 1,85Å), что сближает их в геохимических процессах. Основные геохимические характеристики селена следующие:

Халькофильные тенденции, особенно в метеоритах, где он может концентрироваться до 300 мг/кг.

Легко входит в решетку сульфидов.

Концентрируется в окисленных обогащенных серой горизонтах.

Обычен в нативной сере вулканического происхождения (до 5 %), но не в сере осадочного происхождения.

Тем не менее, в зоне гипергенеза пути миграции селена и серы не идентичны [11, 26]. Данные о распространении селена в породах литосферы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Средние концентрации Se в некоторых породах и почвах [26]

Породы и типы почв	Se, мкг/кг
Изверженные породы	10-50
Осадочные породы:	
Песчаники ^a	50-80
Известняки	30-100
Сланцы ^b	40-60
Фосфаты	1-300
Каменный уголь	300-400
Сырая нефть	20-100
Почвы:	
Подзолистые	120-250
Буроземы	250-340
дерново-карбонатные	380
Черноземы	330-350
Торфяные	370 –700
серые лесные	560

^a Некоторые песчаники, обогащенные железистыми минералами, содержат Se до 100 мг/кг, например, песчаники плато Колорадо в США. Fe-Mn конкреции океанического дна содержат Se до 10 мг/кг.

^b Битуминозные сланцы могут содержать Se до 35 мг/кг, например, западные сланцы Мелового возраста в США.

В эпитермальных месторождениях селен заметно связан с отложениями золота и серебра, а также с эпитермальными рудами. В гидротермальном режиме (Se отделяется от серы) – сера окисляется легче, чем Se и отделяется в виде $[\text{SO}_4]^{2-}$ при высоком Eh среды; Se^{2-} остается и вероятно кристаллизуется в виде селенидов металлов, свя-

занных с рудами Ag, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, Fe, Ni, Co, Bi и U. Урановые месторождения обычно высоко обогащены селеном в сульфидах, содержащих Se на уровне нескольких процентов. В гипергенных процессах разделение селена от серы происходит вследствие окисления: Se^{2-} до Se^{4+} в процессе выветривания. Образуются относительно стабильные селенит-ионы, которые не дают собственных минералов, но легко адсорбируются рядом гидроксидов (например, Fe-гидроксидами). Селениты мигрируют в гипергенной среде до их абсорбции в минеральные и органические частицы. В осадочных средах большое количество Se фиксируется органическим веществом, Fe и Mn гидроксидами и глинистыми минералами [11, 26].

В восстановительных условиях осадочных сред Se может быть связан с отложениями серы. Некоторые осадочные породы могут быть заметно обогащены Se, более 100 мг/кг (в США, Канаде и в России). В породах Мелового периода Se очевидно привнесен из вулканических газов и пыли, выпадавших с атмосферными осадками (дождями) в Морские бассейны Мелового периода. Однако, некоторые осадочные породы, образовавшиеся в невулканические периоды также обогащены селеном, возможно в результате обычных процессов выветривания, переотложения и аккумуляции селена [26]. Поведение селена в зоне гипергенеза обычно оценивается на основании диаграммы состояний, построенной в 50-е гг Колеманом и сотр. [11].

Известно более 50 микроминералов Se. Большинство из них встречается в очень малых количествах.. Многие из селенидов по-видимому, образуются в некоторых гидротермальных отложениях и структурно являются простыми минералами. Относительно общими среди этих минералов являются: клаусталлит (PbSe), часто ассоциированный с галенитом, ферроселит (FeSe), науманнит, ассоциированный с рудами CuS и CuS_2 , клокманит (CuSe) и берцелианит (Cu_{2-x}Se). Селениты (Se^{4+}) и селенаты (Se^{6+}) не образуют очень стабильных форм и преимущественно абсорбируются минералами, в особенности глинистыми минералами, оксидами железа и гидроксидами [11].

2. Педогеохимия селена

Селен, присутствующий в почвах, происходит из следующих источников:

- литогенный - родительский материал является высоко вариабильным по содержанию Se;
- педогенный – увеличивающееся содержание в горизонтах А и В почв вследствие их фиксации органическим веществом, гидроксидами (в основном Fe и Mn), и глинистыми минералами (в основном монтмориллонит);
- атмосферный – откладывается дождевыми осадками, особенно вблизи океана и морей. Селен присутствует в атмосфере вследствие вулканических выделений, промышленной эмиссии, метилирования и улетучивания из морей и с поверхности почв;
- фитогенный – улетучивание из растений и почвенных микроорганизмов и сжигание селеновой растительности;
- антропогенный: сельскохозяйственный – Se вносимый в почвы, при опрыскивании листы, при обработке семян и при внесении фосфатных удобрений и индустриальный – перенос золы, переработка руд и некоторых осадков сточных вод [11, 26].

Подвижность селена в почвенно-растительном комплексе определенным образом связана с водо-растворимыми или обменными формами этого микроэлемента (рис. 1). Коэффициент корреляции между концентрациями Se и гуминовых кислот в экстрактах из почв Подмоскovie равен 0,81. Существует определенная тенденция аккумуляции Se в железистых и обогащенных гумусом горизонтах дерново-глеевых почв. Это подтверждается в эксперименте.

В опытах по взаимодействию различных соединений селена с гуминовыми кислотами и гидроксидами железа и алюминия установлено, что взвесь гуматов слабо адсорбирует соединения селена. Более активно абсорбция происходит гуматом железа. Гидроксиды железа и алюминия адсорбируют различные соединения селена более эффективно [21].

Легкая летучесть, а также метилирование Se в различных соединениях или формах, значительно осложняет его поведение в почвах. Метилированные производные Se (в

основном, диметилселениды) часто улетучиваются из почв. С другой стороны, значительное поступление Se в почву имеет место через атмосферные осадки.

В лабораторном эксперименте легко убедиться в существовании этого процесса. Если внести в нестерильную влажную почву раствор биселенита натрия (0,1 мг/мл, 100 мл), а затем отбирать воздух с последующим определением Se, то уже через 15 минут после внесения можно зафиксировать процесс образования летучих соединений селена (рис. 2).

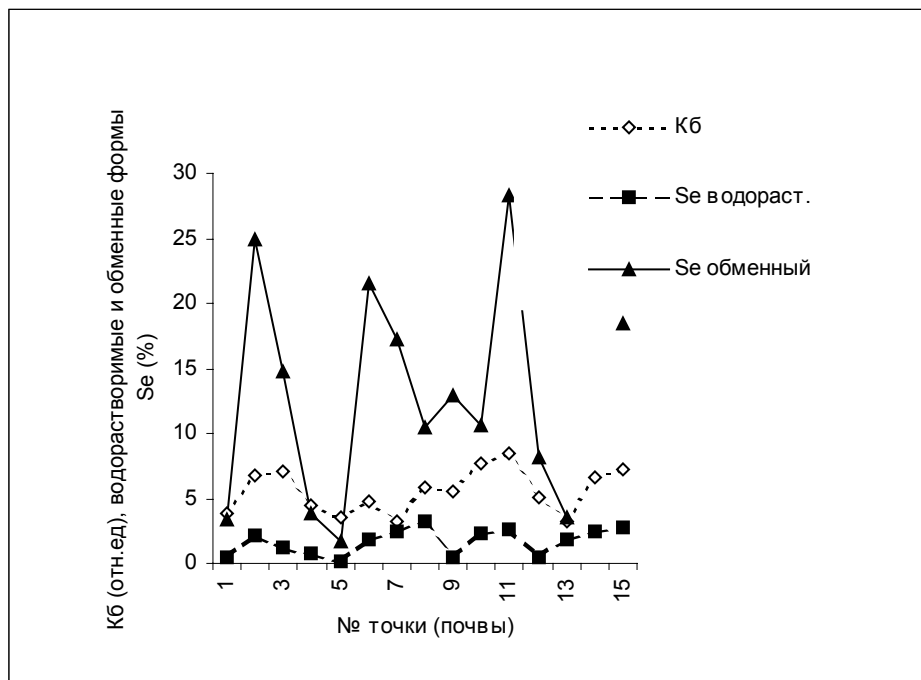


Рис. 1. Изменение коэффициента биологического поглощения (Кб) селена у растений и различных форм Se в почвах Восточной Мещеры.

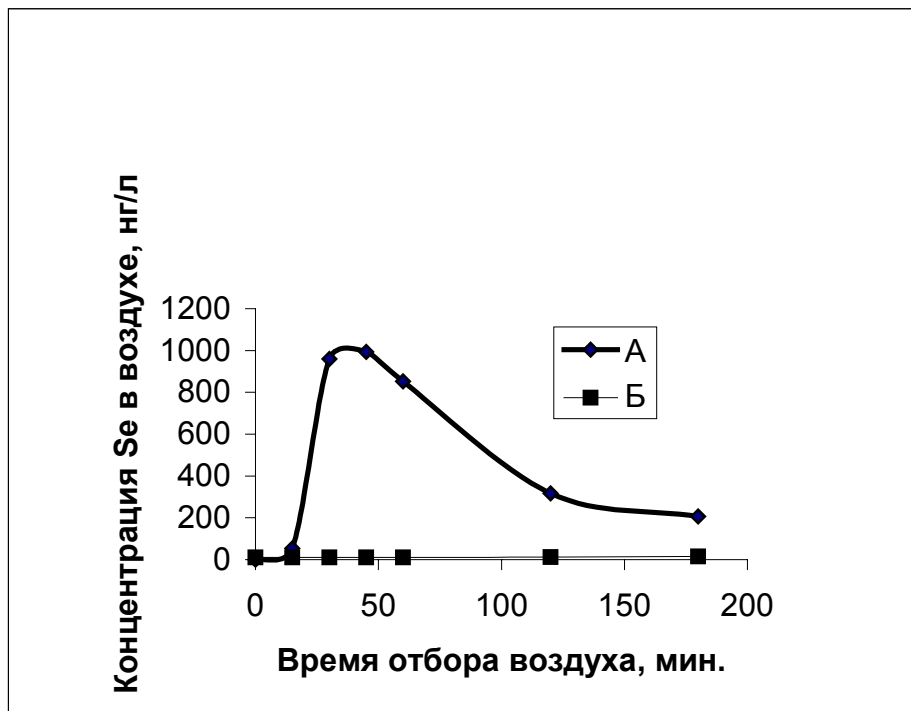


Рис.2. Выделение Se из почвы после внесения раствора NaHSeO_3 : А – нестерильная почва, Б – стерильная.

3. Региональные особенности аккумуляирования Se организмами

Существуют региональные особенности в биогеохимическом цикле селена. Нами установлено, что Средне-Азиатский и Европейский регионы биосферы, не отличаясь резко по содержанию селена в почвообразующих породах и почвах, заметно различаются по уровню элемента в природных водах и растениях (табл. 2).

Таблица 2

Содержание селена в основных звеньях биогеохимических пищевых цепей аридного и гумидного регионов биосферы [21]

Объект исследования	Содержание селена мкг/кг (л)	
	Аридный регион	Гумидный регион
Почвообразующие породы (32)	100 – 35 200	150 – 16 000
Почвы (165)	30 – 2 070	300 – 2190
Растения (512)	10 – 1 200	5 – 100
Речные воды (52)	0.20 – 4.0	0.04 – 1,6
Озерные воды (22)	1.6 – 3.6	0.06 – 1.7

Существует тенденция приуроченности Se-дефицитных провинций к зонам выхода кислых изверженных горных пород. В пределах Европейской части Нечерноземной зоны наблюдается дефицит Se, несмотря на нормальное его содержание в породах и почвах [18].

Это явление отнесено к слабой ассимиляции его растениями, произрастающими на подзолистых и торфяных почвах. Существенную роль играют и техногенные факторы (применение фосфорных и азотных удобрений, усиленная миграция металлов) [8, 9, 17, 18].

Средне-Азиатский и Европейский регионы биосферы отличаются не только содержанием Se в растениях, но и степенью аккумуляирования его другими организмами (табл. 3). Интервал коэффициента биологического накопления Se организмами в гумидных условиях более узок, а величина его в несколько раз ниже по сравнению с параметрами живого вещества аридных территорий.

Таблица 3

Аккумуляирование селена организмами в различных природных условиях

Организмы	Коэффициент биологического аккумуляирования (Кб)	
	Аридный регион	Гумидный регион
Насекомые	0.6 – 1.8	0,3 – 0,7
Амфибии	3.6 – 5.4	0,8 – 1,3
Рыбы	5.9 – 6.3	1,4 – 1,9
Почвенные микроорганизмы	0.4 – 5.3	0,4 – 2,8
Растения	0,5 – 4,4	0,1 – 0,7

Селективных аккумуляаторов Se среди растений пастбищ и лугов не выявлено. Грибы (трубчатые, дождевики и шампиньоны) концентрируют Se до 10 мг/кг на сырую массу. Определяющим в накоплении Se бактериями, грибами и растениями является экологический фактор.

Обнаружено, что в большинстве случаев ассимилирование селена растениями из органогенных почв чрезвычайно низкое. Но в аридных районах в зоне засоленных сероземов при содержании Se 2,2 мг/кг растения накапливают его до 70 мг/кг. При этом

выявлена определенная связь между мобильными формами Se в почвах и уровнем Se в растениях.

Принимая во внимание биомассу растений регионов, ее интегрированное значение, распределение и определение средних концентраций селена в укосах растений, было рассчитано годовое вовлечение селена в биогенный цикл (захват элемента растительной биомассой). Среднее значение массопереноса для аридного и гумидного регионов практически равноценно: 1 и 0,85 г/га/год [21].

Обнаружена также положительная корреляция между концентрациями Se в поверхностных водах и дождевых осадках. Около 70% селена в дождевых водах представляет собой селен именно атмосферного происхождения. Это исключительно интересное явление. Можно полагать, что оно связано не только с атмосферным переносом, но и, по-видимому, с выделением селена из почвы в атмосферу, потому что локальное выделение алкильных соединений селена зарегистрировано из некоторых типов почв. Коэффициент распределения газообразных форм селена между атмосферным воздухом и почвой, равен 0,7.

Расчеты, проведенные за последние годы, показывают, что на почвенный покров планеты выпадает с атмосферными осадками различного генезиса около 400 мкг Se/м²/год, а выделяется в атмосферу около 310 мкг Se/м²/год. Этот баланс попадает в границы теоретических оценок Хагэрса и других [25]. Таким образом, несмотря на то, что почвенный покров в настоящее время захватывает Se из атмосферы, современная скорость его аккумуляции уменьшается по сравнению с другими геологическими периодами. Что же касается утверждения о глобальном рассеянии селена в связи с сжиганием топлива [4], то представляется мало вероятным увеличение уровня селена в биосфере, особенно в регионах России, так как концентрации селена в углях и нефти весьма низкие.

4. Биологические функции соединений селена

Селен - жизненно важный микроэлемент с уникальными биологическими функциями и широким спектром биологического действия его соединений (рис. 3). Он играет важную антиоксидантную роль в биосфере. Заключение об антиоксидантной роли селена, впервые представленное английским биохимиком А. Дипломом в 1970 г. [16], до настоящего времени остается основополагающим в метаболических функциях соединений селена. В организмах существует целый класс Se-содержащих и Se-зависимых ферментов (глутатионпероксидаза, GPx; фосфолипидгидропероксид-GPx, глицинредуктаза, 5,5'-дейодиназа, форматдегидрогеназа и др.), синтез которых у организмов регулируется генетически единым механизмом с участием цис-факторов (UGA кодона, тРНК) и транс-действующих элементов (моноселенофосфатсинтетаза, селеноцистеин-синтетаза, тРНК) (табл. 4). Во всех известных Se-содержащих ферментах селен присутствует в форме селеноцистеина [13, 27, 30].

Особый интерес представляют биогеохимические и метаболические взаимоотношения между йодом и селеном. Так, эндемический зоб и кретинизм практически невозможно профилактировать одними добавками йода в рацион на фоне недостаточности селена. В этом случае дефицит селена обуславливает снижение синтеза 5,5'-дейодиназы и коррекция йодом оказывается малоэффективной [19].

Чрезвычайно важным является связь недостатка микроэлементов с этиологией вирусных заболеваний. Речь идет о трансформации невирулентного РНК-ового вируса коксаки типа В3 (CVB3/0) в вирулентный у мышей при содержании их на рационе с недостатком селена в результате необратимой мутации, связанной с видоизменением структуры генома [15]. Это имеет непосредственное отношение к миопатии - эндемической кешанской болезни, распространенной в районах КНР с недостатком селена в среде [3]. Остается неясным отношение дефицита селена с проявлениями урской Кашина-Бека болезни [20].

Селеносодержащие ферменты [13]

Наименование фермента	Шифры OMIM EC	Символ	Генный locus	Функция
Глутатионпероксидаза цитозольная или классическая	*138320 1.11.1.9	GPX1 cGPx	3p21.3	Защита от H ₂ O ₂ и растворимых органических перекисей в цитозоле
Глутатионпероксидаза желудочно-кишечного тракта	*138319 1.11.1.9	GI-GPX GPX2	14q24.1	Защита от перекисей липидов, поступающих с пищей и рака толстых кишок?
Глутатионпероксидаза плазмы крови	*13821 1.11.1.9	pGPX GPX3	5q32-q33	Функция окончательно не установлена
Глутатионпероксидаза гидроперекисей фосфолипидов	*13822 1.11.1.12	PHGPX GPX4	19p13.3	Компонент антиоксидантной системы биомембран
Дейодиназа йодтиронинов тип 1	*147892 3.8.1.4	DIO1, DI, 5'DI, TXDI1	1p33-p32	Деиодирование иодотиронинов в 5' -положении фенольного и 5-положении тирозинового циклов. Образование T ₃ и rT ₃
Дейодиназа йодтиронинов тип 2	*601413	DIO2, D2, 5'DII, TXDI2	Не установлен	5'-дейодирование и превращение T ₄ в T ₃ и rT ₃ в T ₂ .
Дейодиназа йодтиронинов тип 3	*601038 3.8.1.4	DIO3, D3, 5'DIII, TXDI3	14q32	Инактивация тиреоидных гормонов, образование rT ₃ из T ₄ и T ₂ из T ₃ .
Редуктаза тиоредоксина 1	*601339	TXNRD 1 TrxR1	Не установлен	Катализ NADPH-зависимого восстановления окисленного тиоредоксина в цитозоле.
Редуктаза тиоредоксина 2	*601112 1.6.4.5	TXNRD 2 TrxR2	12q23-q24.1	Катализ NADPH-зависимого восстановления окисленного тиоредоксина в митохондриях
Редуктаза тиоредоксина 3		TrxR3		Выделена из семенников мыши
Синтетаза селенофосфата	*600902 2.7.9.3	SPS2	Не установлен	Синтез селенофосфата из селенида и АМФ



Рис. 3. Реакции организмов на недостаток Se в среде обитания, кормах и продуктах питания. В скобках указаны химические элементы, связанные с метаболизмом Se.

5. Проблема дефицита селена и ее коррекция

Недостаток селена в среде, кормах и продуктах питания обуславливает распространение беломышечной болезни сельскохозяйственных животных, ряда других сердечно-сосудистых и опухолевых заболеваний человека, эндемического нефрита.

Коррекция Se-статуса осуществляется посредством микроудобрений и пищевых добавок [5]. Но, по-видимому, наиболее эффективен поиск технологий земледелия, способствующих нормальному усвоению селена растениями. Одним из первых попыток коррекции селенового статуса посредством внесения соединений селена в почвы принадлежит ученым из Новой Зеландии [24]. Однако в пределах каждого региона существуют территории, как с дефицитом, так и с нормальным и даже с повышенным содержанием селена в среде. При этом существенную роль играет уровень ряда металлов в рационах (рис.4).

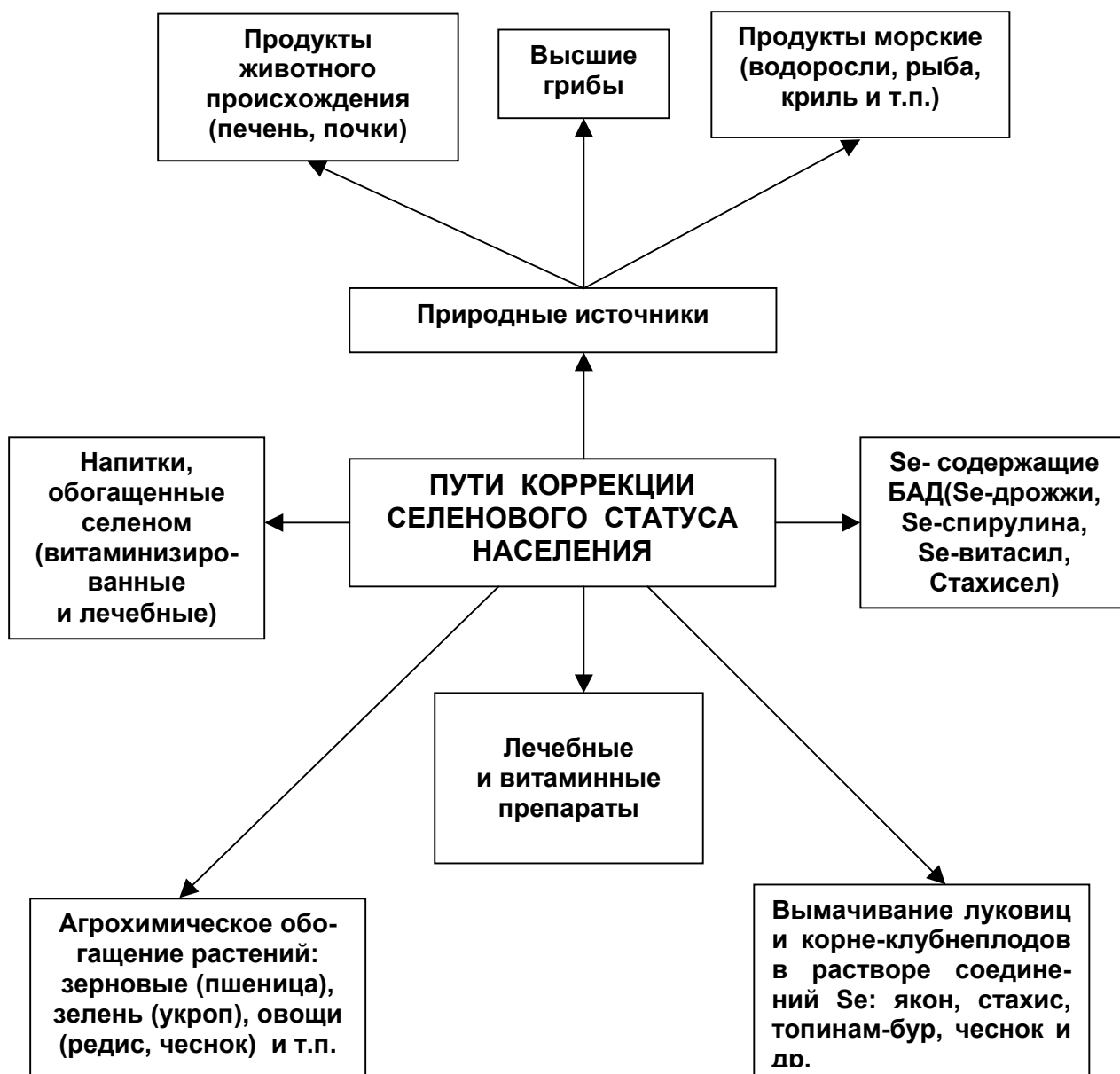


Рис. 4. Пищевая коррекция селенодефицита [5].

В настоящее время существуют рекомендации по суточному потреблению Se [1, 5, 14, 17]. Для России установлена потребность в селене для взрослого человека, равная 63 мкг в сутки (табл. 5). Эффективность применения препаратов селена определяется уровнем содержания селена в кормах и продуктах питания и контролируется по концентрации микроэлемента в крови. Средняя нормальная концентрация селена в крови у жителей России приближается к 100 мкг/л [5].

6. Селен в макромицетах и роль грибов в преодолении его недостаточности

Среди высших грибов концентраторами селена являются белый гриб, гриб-зонтик, шампиньоны, красный мухомор, дождевики. Из большинства свежих плодовых тел со-

единения селена легко экстрагируются водой, а при высушивании основная часть селена улетучивается [1, 22].

Грибы вносят значительный вклад в биогеохимический цикл микроэлемента. Предполагается, что они содержат диметилселенон (рис.5). Опыты с потреблением грибного бульона из свежих шампиньонов показали, что соединения селена из грибов легко всасываются, быстро поступают в кровь, активируют гемопоэз и активность глутатионпероксидазы [23].

Таблица 5

Рекомендуемые количества суточного потребления селена (мкг/сутки) [2, 5, 14]

Страна	Рекомендации	Женщины	Мужчины
Все страны	WHO, 1992	30	40
Австралия	RDI	70	85
Великобритания	LNRI (RNI)	40(60)	40(75)
Европа	PRI	55	55
Канада	RDA	50	50
Россия	MЗ РФ	63	63
США	RDA	55	70

WHO – Рекомендации Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ);

RDI – Рекомендуемое ежедневное потребление;

LNRI – Предельное пищевое рекомендуемое потребление;

RNI – Рекомендуемое пищевое потребление;

PRI – Рекомендуемое потребление населением;

RDA – Рекомендуемое дневное потребление;

MЗ РФ – Рекомендации Министерства Здравоохранения РФ.

7. Оценка селенового статуса территорий

В зоне Нечерноземья, простирающейся от северо-восточных границ США, через всю Европу - север Германии, Голландию, Данию, Польшу, через Прибалтийские страны, Центральную Россию - на Урал, далее через всю Сибирь до восточных границ России (участки распространения подзолистых, дерново-подзолистых и некоторых болотных почв) наиболее часто встречаются биогеохимические провинции с недостатком селена [8, 18].

На основании общих региональных закономерностей биогеохимии селена, сопоставлении концентраций селена в растениях, водах и степени распространения беломышечной болезни сельскохозяйственных животных сделана попытка составления картосхемы экологического статуса России [18] (рис.6), учитывающая биогеохимические критерии оценки экологического состояния территорий (рис.7). При этом использовалась суммарная балльная оценка территорий. На карто-схеме обозначены территории как с дефицитом, так и с возможным избытком селена в биогеохимических пищевых цепях. Это согласуется с данными по уровню Se в крови жителей РФ [5,14]. Подобное районирование экологического статуса селена проведено в Кыргызстане [6, 7,12].

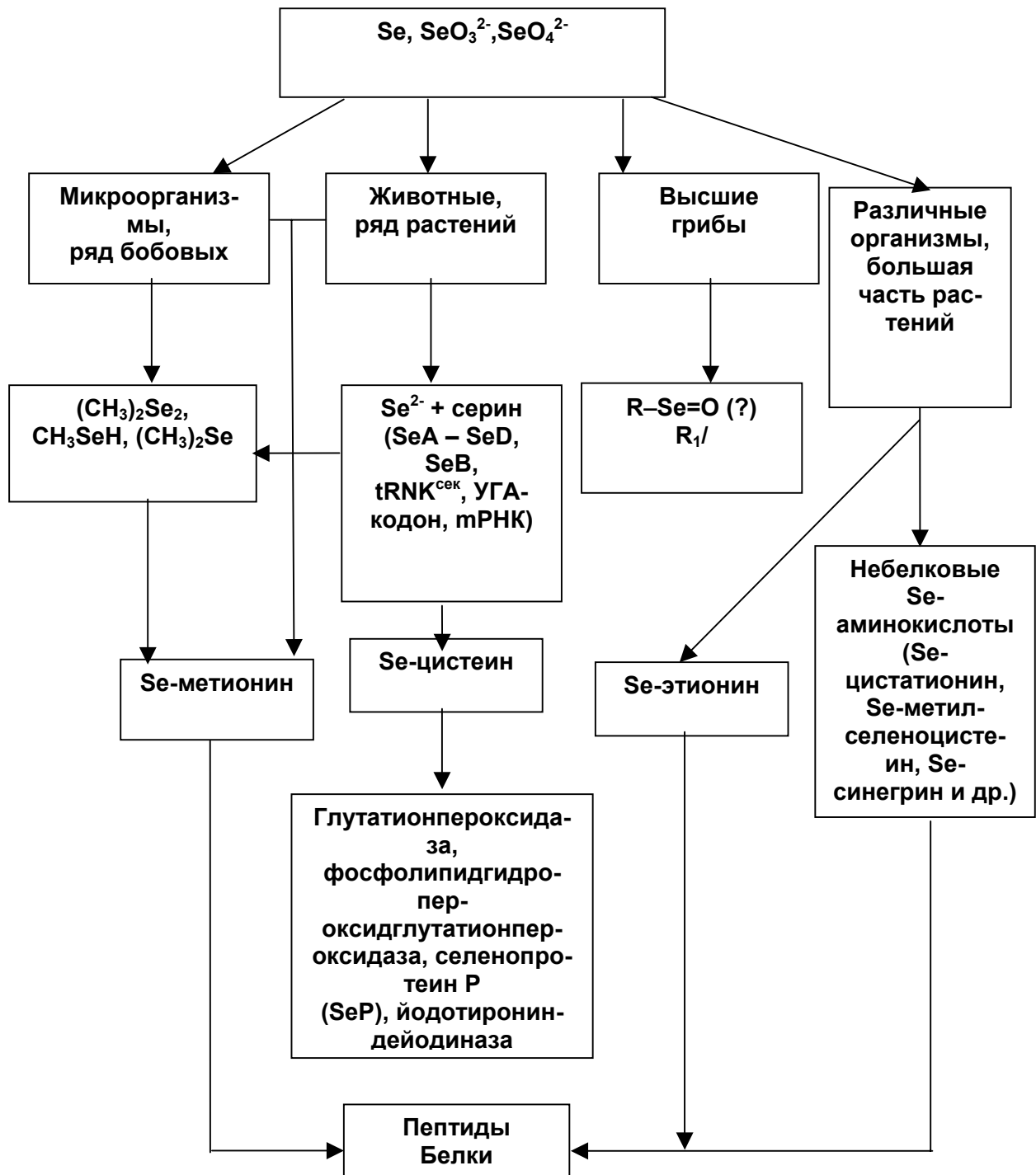
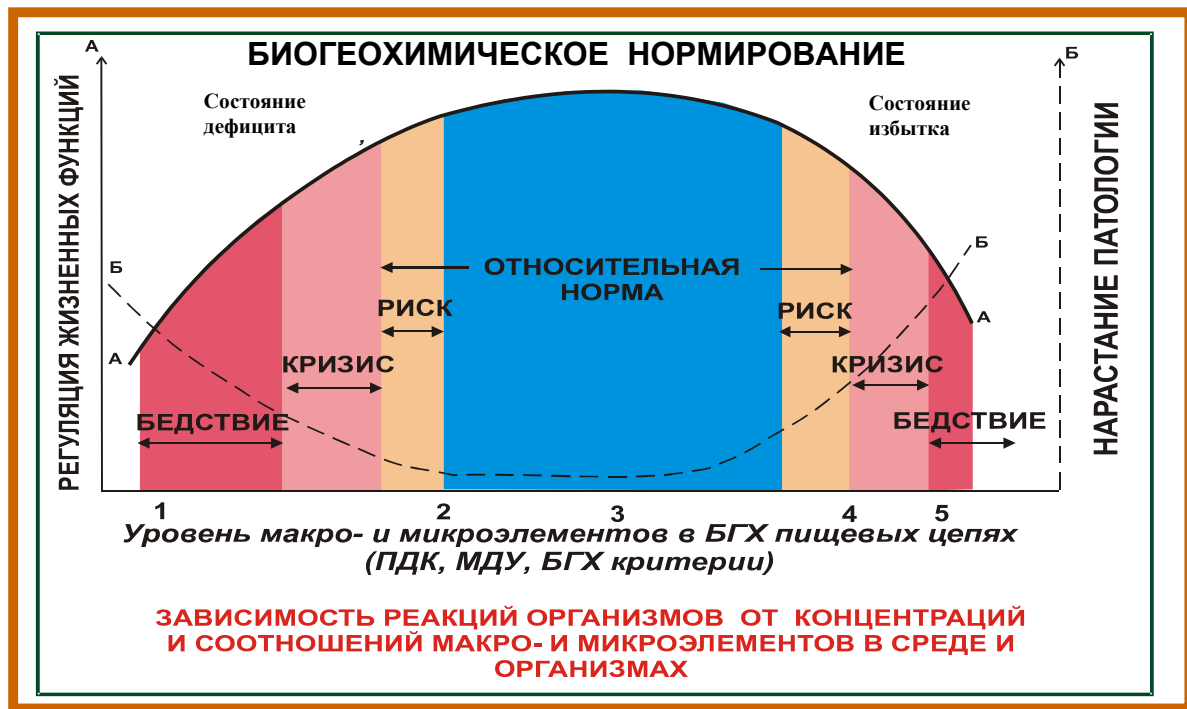


Рис. 5. Биологическая трансформация селена в организмах.



Рис. 6. Карто-схема экологического статуса России [19].



**Биогеохимические критерии: критические концентрации
микроэлементов в растениях**

Zn	< 2	2-10	10-20	20-60	60-100	100-500	> 500
Cu	< 1	0,5-2	2-5	5-20	20-80	80-100	> 100
Co	< 0,01	0,01 - 0,05	0,05 - 0,2	0,2-1,0	5-10	5-50	> 50
Mo	< 0,2	0,2-0,5	0,5-1,0	1-3	3-10	10-50	> 50
B	< 1	1-3	3-5	5-30	30-100	100-200	> 200
F	< 1	1-3	3-5	5-30	30-100	100-200	> 200
I	< 0,05	0,05 - 0,1	0,1 - 0,2	0,2-2,0	2-5	5-20	> 20
Se	< 0,01	0,01 - 0,03	0,03 - 0,05	0,05-1,0	1-10	10-50	> 50

Рис. 7. Ранжирование уровней содержания селена в кормах и продуктах питания в зависимости от проявления Se-зависимых патологий человека и животных [8, 19].

Заключение

Селен является высоко рассеянным (дисперсным) в литосфере и его среднее содержание в земной коре составляет 100 мкг/кг. Однако в некоторых специфических отложениях (например, в окисленных урановых рудах и битуминозных сланцах) селен может достигать намного больших уровней, до 0,1%.

Основные факторы, определяющие геохимию селена: окислительное состояние, pH, содержание железа, серы, органического вещества.

Основные факторы, которые определяют педогеохимию селена: окислительное состояние, pH, содержание серы, фосфатов, полуторных оксидов, глины и органического вещества и техногенные факторы.

Процессы биометилирования, фиксации почвенными частицами и потери вследствие улетучивания играют очень важную роль в поведении селена в почве.

Избыточные количества Se, поступающего в трофические цепи, можно ожидать в почвах: произошедших в основном из сланцев Мелового периода, сформировавшихся в условиях полу-аридного и аридного климата, и в некоторых регионах, тесно прилегающих к океану или морям.

Ассимилирование селена организмами происходит активно в связи с существованием класса селенсодержащих белков, выполняющих антиоксидантные функции. Определяющую роль в накоплении селена организмами играют экологические факторы.

Дефицитные количества селена (касающиеся питания животных и человека) можно ожидать в основном в заболоченных почвах, почвах, произошедших из различных песчаных отложений (постледниковые процессы) и изверженных пород, в почвах, сформировавшихся в условиях умеренного климата и высоко орошаемых почв.

Баланс избытка селена в среде контролируется природными геохимическими и в меньшей степени антропогенными факторами. Риск загрязнения окружающей среды селеном довольно низок, хотя из-за очень высокого фактора биоконцентрирования любые повышенные уровни Se в почве могут приобретать токсикологическое значение.

Современный период техногенного развития биосферы характеризуется широким использованием соединений селена в питании животных и человека. Это явление можно оценивать как пример антропогенного рассеивания селена в биосфере.

В целом, оценивая поведение селена в биосфере, необходимо подчеркнуть важность эволюционной оценки миграции селена при формировании таксонов биосферы, приуроченность элемента к определенным геологическим формациям, существенную роль атмосферной составляющей в биогеохимическом цикле селена, выраженную геохимическую связь Se и железа, селена и органического вещества. В экологическом аспекте исключительно важны знания о взаимодействии селена с другими макро- и микроэлементами в различных организмах, как и генетические факторы, обуславливающие характер его метаболизма, а также роль дефицита селена в возникновении вирусных патологий. Указанные фундаментальные проблемы заслуживают более пристального внимания специалистов и требуют своего решения.

Литература

1. Алексеева С.А., Ермаков В.В. Селен в макромицетах Восточной Мещеры// Материалы 3-й Российской биогеохимической школы «Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы». Новосибирск: изд-во СО РАН. 2000. С. 235-236.
2. Аникина Л.В., Никитина Л.П. Se. Экология, патология, коррекция. Чита, 2002. 400 с.
3. Вощенко А.В. Алиментарная селенодефицитная эндемическая дисталационная кардиомиопатия (кешанская болезнь). Чита, 1998. 96 с.
4. Глазовская М.А. Глобальное рассеяние природного и техногенного селена и его накопление в почвах России// Почвоведение, 1995. № 10. С. 1215-1225.

5. Голубкина Н.А., Скальный А.В., Соколов Я.А. и др. Селен в медицине и экологии. М.: «КМК», 2002. 134 с.
6. Дженбаев Б.М., Мурсалиев А.М., Ермаков В.В., Аденов Ж.А. Биогенность химических элементов и селеновый статус. Бишкек: НАН РК, 1999. 89 с.
7. Дженбаев Б.М., Шамшиев А.Б., Ермаков В.В. Биогеохимическое районирование природно-техногенных территорий (Кыргызстан)/ Современные проблемы геохимической экологии и сохранения биоразнообразия: материалы международной конференции, Бишкек, 9-10 октября 2003 г. Бишкек, 2003. С. 68-71.
8. Ермаков В.В. Геохимическая экология как следствие системного изучения биосферы// Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. (Труды Биогеохим. Лаб., т. 23). М.: Наука, 1999. С. 152-183.
9. Ермаков В.В. Биогеохимическая эволюция таксонов биосферы в условиях техногенеза// Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Труды Биогеохим. Лаб. Т. 24). М.: Наука, 2003. С. 5-22.
10. Ермаков В.В., Бронников И.С. Содержание селена в пастбищной растительности и кормах Улетовского района Читинской области// Записки Забайкальского отдела Всес. Географического общества. Чита, 1962. Вып. 18. С. 86-94.
11. Ермаков В.В. Ковальский В.В. Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 300 с.
12. Луганова С.Г., Ермаков В.В., Гиреев Г.И. Биогеохимические провинции с различным уровнем селена и серы в Дагестане и экологическая роль селена// Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы: Материалы четвертой Российской биогеохимической школы (3-6 сентября 2003 г.)/ Отв.ред. В.В. Ермаков. – М.: Наука, 2003. С. 285-287.
13. Риш М.А. Наследственные микроэлементозы// Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Тр. Биогеохим. Лаборатории. Т. 24). М.: Наука, 2003. С. 301-348.
14. Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А., Голубкина Н.А., Кушлинский Н.Е., Соколов Я.А. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. М.: Издательство РАМН, 2002. 224 с.
15. Beck M.A., Shi Q., Morris V.C., Levander O.A. Rapid genomic evolution of a non-virulent Coxsackievirus B3 in selenium-deficient mice results in selection of indetical virulent isolates// Nature Med., 1995. Vol. 1. No. 5. P. 433-436.
16. Diplock A.T. Recent studies on the interaction between vitamin E and selenium// Trace element metabolism in animals. Ed. by C.F. Mills. Edinburgh and L.: E. and S. Livingstone, 1970. P. 190-203.
17. Djuric I.S., Josanov-Stankov O.N., Milovac M. Преимущества использования пшеницы при природном обогащении ее селеном// Сибирский экологический журнал. 2001. Т. 8. № 2. С. 153-166.
18. Ermakov V.V. Biogeochemical regioning problems and the biogeochemical selenium provinces in the former USSR// Biol.Trace Element Res. 1992. Vol.33. N 3. P.171-185.
19. Ermakov V.V. Problems of extremal geochemical ecology and biogeochemical study of the biosphere// Biogeochemistry and Geochemical Ecology. M.:Publ. GUN NPC TMG MZ RF, 2001. P. 98-144.
20. Ermakov V.V. Urov Kashin-Beck disease: ecological and environmental aspects//Mengen- und Spurenelemente.21, Leipzig:Schubert-Verlag, 2002.S. 899-909.
21. Ermakov V., Alekseeva S., Krechetova E. Regional and local aspects of Se-migration in the biogeochemical food chains// Mengen und Spurenelemente. 19. Arbeitstagung. Leipzig: Verlag Harald Schubert, 1999. S.406-417.
22. Ermakov V., Alekseeva S.A. Selenium in macromycetes of East Meschera // Mengen- und Spurenelemente. 20. Leipzig: Schubert-Verlag, 2000. S. 719-727.
23. Ermakov V.V., Alekseeva S.A. Mushrooms as source of selenium consumption// Proceedings of 3rd Int. Symposium on Trace Elements in Human: New Perspectives. Athens, Greece, 2001. P. 384-392.
24. Grant A.B. Pasture top-dressing with selenium// New Zealand J. of Agric. Res., 1965. Vol. 8. No. 3. P. 681-690.

25. *Haygarth P.M., Harrison A.F., Jones K.C.* Geographical and seasonal variation in deposition of Se to vegetation// *Env. Sci. Tech.* 1993. Vol. 27. P. 2878-2884.
26. *Kabata-Pendias A.* Geochemistry of selenium// *J. of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 1998. Vol. 17. No. 3-4. P. 137-177.
27. *Patching S.G., Gardiner P.H.E.* Recent developments in selenium metabolism and chemical speciation: a review// *J. Trace Elements Med. Biol.*, 1999. Vol. 13. P. 193-214.
28. *Rosenfeld I., Beath O.A.* Selenium (Geobotany, biochemistry, toxicity, and Nutrition). N.-Y.-L.: Academic Press, 1964. 500 ps.
29. *Rotruck J.T., Pope A.L., Ganther H., Hoekstra H.G.* Prevention of oxidative damage to rat erythrocytes by dietary selenium// *J. of Nutrition*, 1972. Vol. 102. No. 5. P. 689-696.
30. *Shchrauser H.W.* Selenium// *Elements and their Compounds in the Environment*. Vol.3. Nonmetals. Ed. Merian et al. Wiley-VCH Verlag, 2003. P. 100-106.
31. *Schwarz R., Foltz C.M.* Selenium as an integral part of Factor 3 against dietary necrotic liver degeneration// *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957. Vol. 79. P. 3293.

Об авторе

Ермаков Вадим Викторович - родился 3 сентября 1939 г. в г. Иркутске. Закончил физико-математический факультет Читинского государственного педагогического института по специальности – физика, химия. Доктор биологических наук (биохимия). В 1966 г. закончил очную аспирантуру в ГЕОХИ РАН по специальности «биогеохимия»; с 1966 по 1989 гг. работал с.н.с. и в.н.с. в лаборатории токсикологии ВНИИВС.

С 1989 г. и по настоящее время работает в лаборатории биогеохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН в должности зав. лабораторией, главного научного сотрудника.

В.В. Ермаков развивает эколого-биогеохимическое направление института. Наиболее известны его работы по биогеохимии и биологической роли селена, ртути и рения. На основании биогеохимических параметров локальных и региональных циклов макро- и микроэлементов В.В. Ермаковым и сотрудниками лаборатории предложены биогеохимические критерии оценки зон экологического бедствия и кризиса при реализации государственной программы «Экологическая безопасность России». Кроме того, им предложена новая концепция экологической оценки наземных экосистем по биогеохимическим критериям и осуществлена классификация биогеохимических провинций. Круг научных интересов: проблемы биогеохимии, экотоксикологии и геохимической экологии, биогеохимического нормирования.

Имеет 250 публикаций, включая 6 монографий. Наиболее известные из них: Биологическое значение селена (М., Наука, 1974. 300 с), Газохроматографические методы определения пестицидов в биологических объектах (М., Наука, 1972. 180 с.), Биогеохимические основы экологического нормирования (колл. монография. М., Наука, 1993. 350 с.).

В.В. Ермаков является редактором четырех томов трудов БИОГЕЛ, членом нескольких спецсоветов и проблемных научных советов по экологии биосистем, геохимии и биохимии. Он поддерживает научные связи с учеными различных регионов России, стран СНГ, Польши, Норвегии, Индии, Америки, Германии, Испании, является организатором 4-х Российских Школ «Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы» (Архангельск, Москва, Горно-Алтайск).

Гранты: «Экологическая безопасность России» (130.93.К), «Химия и технология чистой воды» № 421, РФФИ № 97-05-65503, РФФИ-99-05-74007, РФФИ 00-05-64290, 03-05-64547, ФЦП «Интеграция» №№ 199 и СО167, МНТЦ № 2046.

Тел. (095) 1374773, факс (095) 9382054, E-mail: ermakov@geokhi.ru