

УДК 543.06

## К ВОПРОСУ О ПРОБЛЕМАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Третьяк Л.Н., Талипова И.Ф.

ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», Оренбург,  
e-mail: talipova\_ilida@mail.ru; tretyak\_ln@mail.ru

В статье обоснована роль селеновых соединений органического происхождения для восполнения дефицита селена путем обогащения ими пищевых, в частности кисломолочных, продуктов. Выполнен сравнительный анализ свойств, действия и применения в качестве обогащающих добавок форм органического и неорганического селена с учетом их класса опасности (ГОСТ 12.1.007) и валентности. Анализ показал, что неорганические формы селена в основном применяются в химической и металлургической промышленности, а органические – в фармацевтике, ветеринарии и в пищевой промышленности. Обоснована необходимость применения стандартизованных методов и средств измерений и контроля, позволяющих определять содержание селена и селеновых соединений в пищевом продукте с учетом его формы. Изучены метрологические характеристики средств измерений и показатели точности стандартизованных методик измерений: пределы обнаружения, повторяемости и воспроизводимости, погрешность.

**Ключевые слова:** валентность, метод, обогащенные продукты, показатели точности, селен, форма соединения, химическая форма, чувствительность

## TO THE QUESTION ABOUT THE PROBLEMS OF DETERMINATION OF SELENIUM COMPOUNDS IN FOODS. METROLOGICAL ASPECTS

Tretyak L.N., Talipova I.F.

Orenburg State University, Orenburg, e-mail: talipova\_ilida@mail.ru; tretyak\_ln@mail.ru

The article substantiates the role of selenium compounds of organic origin to compensate for selenium deficiency through the fortification of their food, particularly dairy products. Comparative analysis of the properties, actions and uses as enriching additives of organic and inorganic forms of selenium given hazard class (GOST 12.1.007) and valence. The analysis showed that inorganic forms of selenium mostly used in chemical and metallurgical industries, and organic – pharmaceuticals, veterinary and food industries. The necessity of application of standardized methods and tools for measurement and monitoring in order to determine the content of selenium and selenium compounds in the food product, its shape. The studied metrological characteristics of measuring instruments and indicators of precision of standardized measurement methods: detection limits, repeatability and reproducibility of the inaccuracy.

**Keywords:** valence, a method of enriched products, in terms of accuracy, selenium, connection form, chemical form, the sensitivity

Селен – необходимый компонент ряда основных процессов метаболизма, включая систему антиоксидантной защиты, синтеза гормонов щитовидной железы. Кроме того, селен стимулирует иммунитет и обладает выраженным антиканцерогенным действием [9].

Известно, что Оренбургская область, как и многие регионы России, принадлежит к селенодефицитным территориям (В.А. Коныхов, 2007). По результатам исследований [1] состава почвы на содержание селена в Оренбургской области установлены административные районы, в которых концентрация этого микроэлемента в почве колеблется в наибольшей степени. Из 34 районов максимальный разброс по содержанию селена характерен для Октябрьского (426–546 мкг/кг), Гайского (201–730 мкг/кг), Абдулинского (212–734 мкг/кг) и Кувандыкского (256–743 мкг/кг). Приведенные цифры не отражают фактического содержания селена в продуктах питания, так как известно, что его поступление в них обеспечивает цепочка: «растения, способные накапливать

селен, – корма – животные – мясо, молоко и т.д.». Известно, что селен, как любой микроэлемент, поступает в растения из почвы. Животные и человек получают его с пищей (примерно 90% селена поступает в организм с пищей). С учетом усвояемости селена (составляет 50%) растениями выше перечисленных районов Оренбургской области, можно констатировать, что ни один из них не обеспечивает счет творога хотя бы 15% суточных потребностей населения в селене. Этот факт свидетельствует об актуальности производства молочных продуктов, обогащенных селеном, в формах приемлемых для организма потребителей.

Директива Европейского парламента и Совета ЕС 2002/46/ЕС допускает при изготовлении пищевых добавок применение селена, как в форме минерала, так и форме минеральных веществ и относит селен к питательным веществам. Согласно этой Директиве применимы как органические формы: L-селенометионин и обогащенные селеном дрожжи, так и неорганические: селенистая кислота, селенаты и селениты на-

трия, а также натрия гидроселенит. Причем, в Директиве не комментируются случаи их применения, хотя известно, что неорганические (минеральные) формы соединений селена токсичны и хуже усваиваются. Например, селениты и селенаты натрия метаболизируются в организме всего лишь на 10%.

Проблемы определения селеновых соединений в пищевых продуктах рассмотрены нами применительно к кисломолочным продуктам. Известна практика обогащения этой группы молочных продуктов сертифицированными добавками растительного происхождения: L-селенметионин (таблетированная форма) – источник L-селенметионина, кальция и фосфора (производитель США,

импортер: ООО «СОЛГАР»); в сочетании с сиропом солодки – иммуномодулятор – заменитель сладости, одновременно используемый как натуральный корректор вкуса (производитель ТАТХИМФАРМПРЕПАРАТЫ, Республика Татарстан, г. Казань (apteka.ru)).

На сегодняшний день определена значимость различных биоформ селена для организма (табл. 1, 2). Как видно из табл. 1, в фармацевтической промышленности применяются селениты и селенаты натрия. Их применение оправдано в случае доказанного у пациентов дефицита селена, причем коротким курсом приема и только под контролем содержания селена в крови.

Таблица 1

Химические формы неорганического селена [3, 5]

Химическая форма селена, класс опасности (ГОСТ 12.1.007)	Валентность селена	Описание свойств и действие на организм	Применение
Натрия селенит, натрия селенат 1 кл. (чрезвычайно опасные)	VI	Бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 711^{\circ}\text{C}$ . Гигроскопичен, хорошо растворим в воде. При нагревании в инертной атмосфере разлагается на оксиды. При нагревании на воздухе селенит окисляется до селената: $2\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SeO}_4$	Фармацевтика, агрономия, ветеринария, пищевое производство
Селеновая кислота ( $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ) 2 кл. (высокоопасные)	VI	Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Ядовита, гигроскопична, является сильным окислителем. Одно из немногих соединений, при нагревании растворяющих золото, образуя красно-желтый раствор селената золота (III). $2\text{Au} + 6\text{H}_2\text{SeO}_4 = \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Воздействие: Покраснение, сильные глубокие ожоги, затрудненное дыхание, тошнота, коллапс	Химическая промышленность (часто – для растворения золота)
Селенистая кислота, $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 2 кл. (высокоопасные)	IV	Белые ромбические кристаллы. Обладает большой гигроскопичностью. Хорошо растворима в воде. Неустойчива, при нагревании выше $70^{\circ}\text{C}$ распадается на воду и оксид селена(IV). Соли – селениты. Воздействие: вызывает раздражение и химические ожоги	Металлургия, химическая промышленность
Селеноводород 3 кл. (умеренно опасные)	II	Бесцветный горючий газ с неприятным запахом. Самое токсичное соединение селена. На воздухе легко окисляется при обычной температуре до свободного селена. При горении в воздухе или кислороде образуется оксид селена (IV) и вода. Более сильная кислота, чем $\text{H}_2\text{S}$ Воздействие: острое отравление организма (отёк лёгких, судороги, паралич нервов), притупляет обонятельный нерв.	Органический синтез, полупроводниковая промышленность.

В пищевой промышленности, т.е. в продуктах питания, обогащенных селеном, оправдано применение только органических форм (табл. 2). Двухвалентный селен в противоположность четырех- и шестивалентному селену быстро всасывается в кишечнике (резорбция составляет 83%) и быстро распределяется в тканях организма. Из этого следует, что биоформа селена должна обеспечивать его двухвалентное состояние, при всех биотрансформациях и, конечно, хорошую доступность для всех органов и тканей [6].

С учетом распространенности применения различных форм селена становится необходимым создание новых и адаптация существующих методов контроля, предназначенных для определения содержания селена в пищевых продуктах. Причем, методы контроля содержания селена, на наш взгляд, должны позволять определять форму селена и его валентность, определяющую токсичность. Такие методы контроля должны найти применение на этапе оценки соот-

ветствия обогащенной продукции. Их применение наиболее актуально для продукции детского питания и во всех случаях, когда применяют обогащающие добавки неорганического происхождения. Необходимость контроля не только валового объема (как, правило, в виде массы ионов этого микроэлемента), но и его содержания с учетом валентности, объясняется переменной валентностью селена. Эта физико-химическая особенность селена (см. табл. 1, 2) обуславливает двойственную роль селена в организме: он не только необходим организму, но может быть и весьма токсичен.

Анализ показал, что в настоящее время широко применимы методы для определения микроколичеств селена в биоматериалах: спектрофлуориметрия, нейтроноактивационный анализ, атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, газовая и жидкостная хроматография, рентгенофлуоресцентный анализ и другие.

Таблица 2

Химические формы органического селена [3, 5]

Химическая форма селена, класс опасности (ГОСТ 12.1.007)	Валентность селена	Описание свойств и действие на организм	Применение
Селенсодержащие аминокислоты (селенметионин, селенистеин) 3 кл. (умеренно опасные)	IV	Твердые кристаллические вещества с высокой т.пл., при плавлении разлагаются. Хорошо растворимы в воде. Воздействие: антиоксидантная защита организма.	Фармацевтика
Диацетофенонилселенид 3 кл. (умеренно опасные)	II	Воздействие: позволяет нормализовать деятельность иммунной, антиоксидантной и детоксицирующей систем организма.	Фармацевтика, ветеринария
2-фенил-октагидроселеноксантен (Селенопиран) 3 кл. (умеренно опасные)	II	Воздействие: антиоксидантное, детоксицирующее, гиполиподемическое, антиатеросклеротическое, антиагерогенное, иммуномодулирующее.	Фармацевтика, ветеринария, пищевое производство
2-фенил-1,2-бензиселенонозол-3 (Эбселен) 4 кл. (малоопасные)	II	Воздействие: антиоксидантное, противовирусное.	Медицина, фармацевтика
Диметил-дипиразолилселенид (Селекор) 4 кл. (малоопасные)	II	Воздействие: антиоксидантное, антикахетическое и ростостимулирующее.	Фармацевтика, ветеринария, пищевое производство
Se- в комплексе с дрожжами 2 кл. (высокоопасные)	IV	Таблетированный вид. Воздействие: Формируют антиоксидантную защиту, нейтрализуют негативное воздействие ультрафиолета на кожу, помогают избавиться от пигментации, снижают риск развития кожных онкологических заболеваний.	Фармацевтика, пищевая производство

Однако, несмотря на прогресс в химической аналитике, применение методов ионного анализа химического состава продукта не позволяет однозначно ответить на вопрос: «какому соединению – органическому (свойственному по форме организму потребителя) принадлежит обнаруженный ион селена или он принадлежит его токсичным минеральным солям». Определение общего (валового) содержания микроэлементов характерно для контроля их содержания в биоматериалах, а также в целях санитарно-эпидемиологического контроля, когда ставится задача по определению микроэлемента на уровне «не более» и предполагается, что ион данного микроэлемента принадлежит, например, антропогенному загрязнителю. Необходимость перехода с ионного определения состава продукта на методы, позволяющие определять вещества с учетом их валентности, обоснована на примере пива [7]. Причем в этой статье показано, что поиск токсикантов в составе пищевых продуктов должен вестись целенаправленно по возможным источникам и цепям их проникновения в готовый продукт. Поэтому при наличии опасений загрязнения продукта, например, селенитами натрия или металлическими ядами автор рекомендует использовать методы скрининговых исследований и дробного анализа на металлические яды, разработанные отечественными токсикологами (Швайковой М.Д., Крамаренко В.Ф. и др.). В другой работе этого автора показано [8], что проведение скрининговых анализов существенно сокращает общий объем исследований при подозрении на наличие фальсифицированных проб или токсичных (неорганических) форм микроэлементов. Высокая лабильность качественных показателей сырья и продукции требует проведения жесткого их контроля в режиме «реального времени» с последующим принятием оперативных мер по корректировке технологических процессов. Источники и факторы такой нестабильности хорошо изучены [8] на примере контроля качества пива с заданными свойствами.

Анализ стандартизованных методик определения селена в БАД и различных пищевых продуктах (табл. 3) показал, что только вольтамперометрический метод позволяет определять селен (IV). Методика определения селена в пищевых продуктах, продовольственном сырье, БАДах методом катодной инверсионной вольтамперометрии (КатИВ). Метод адаптирован и применительно к определению массовых концен-

траций селена в специализированных продуктах на молочной основе. Метод обладает удовлетворительными метрологическими характеристиками. Однако в этом методе все формы селена переводят в селен (VI) на начальной стадии минерализации пробы, после чего проводят или кислотную минерализацию, или фотоминерализацию пробы. Селен (VI) восстанавливают до селена (IV) в растворе минерализованной пробы путем его нагревания с соляной кислотой или при его ультрафиолетовом облучении с добавлением гидроокиси натрия до pH 8–10. Другие существующие методики не дают ответа на вопрос: в какой форме – эссенциального (II) или токсичного (неорганический – минеральный) микроэлемента присутствует селен в обогащающей добавке или пищевом продукте. Применение таких методов оправдано для контроля БАД в фармацевтической или пищевой промышленности – если есть уверенность, что селен присутствует в них в растительной органической форме.

Однако известен способ (патент РФ 2618396 «Способ определения концентрации селеноорганических соединений в биологически активных добавках»), который позволяет проводить селективное определение концентрации диметилдипиразоллилселенида (селекора) в поваренной соли, в биологической активной добавке к пище «Селекор макси». Он позволяет получать непосредственно данные о концентрации диметилдипиразоллилселенида. Метод основан на высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием (УД) с применением особой подвижной фазы и детектированием при длине волны 200–250 нм. Особо следует отметить, что способ может быть использован в качестве стандартного теста при сертификации качества биологических добавок, поступающих в продажу. Разработан новый способ разделения форм селена на природных сорбентах («Полифепан», «Энтеросорбент ЭСТ-1» и активированный уголь) и методика КХА кормов и кормовых добавок на общее содержание селена, его органических и неорганических форм методом вольтамперометрии [2].

Таким образом, для определения органических форм селена мы рекомендуем развитие и апробацию высокоэффективной жидкостной хроматографии с УД и вольтамперометрии с разделением форм селена на природных сорбентах. Стандартизация таких методов играет большую роль в оценке безопасности обогащенных пищевых продуктов при их декларировании.

**Таблица 3**

Метрологические характеристики применяемых методов контроля селена в пищевых продуктах

Рекомендуемый метод (нормативный документ)	Метрологические характеристики		
	Пределы обнаружения	Средство измерений (ИК), показатели качества	
Спектрофотометрический метод определения селена в БАД (Р 4.1.1672–03 «Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище»)	1–600 мкг/кг	СИ: Спектрофотометр ПЭ-54009Ф Относительное стандартное отклонение не более 10%	
Флуоресцентный метод определения селена в продуктах питания (МУК 4.1.033–95 «Методы контроля. Химические факторы. Определение селена в продуктах питания»)	0,08–600 мкг/кг	СИ: Алюминиевый блок сжигания Относительное стандартное отклонение – 10%	
Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации селена в продовольственном сырье и пищевых продуктах (МУ 08–47/132 «Продовольственное сырье и пищевые продукты. Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации селена»)	0,01–0,03 мг/кг	СИ: Вольтамперометрический анализатор ТА-Lab Предел повторяемости – 14% Предел воспроизводимости – 17% Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики) – 35%	
	0,03–1,0 мг/кг	СИ: Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА или полярограф Предел повторяемости – 9% Предел воспроизводимости – 13% Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики) – 26%	
Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и селена в воде (МУ 08–47/305 «Вода питьевая, природная и минеральная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и селена»)	Неорганическая форма: 0,05–80 мг/кг	СИ: Вольтамперометрический анализатор Погрешность ≤25%	
	Органическая форма: 0,05–25 мг/кг	СИ: Вольтамперометрический анализатор Погрешность ≤22%	
Вольтамперометрический метод определения содержания селена в продуктах специализированных на молочной основе. (ГОСТ Р 56415–2015)	0,005–1,0 мг/дм <sup>3</sup>	СИ: анализатор вольтамперометрический Предел повторяемости – 19% Предел воспроизводимости – 35% Границы отн. погрешности – 25%	
Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой для определения содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках (МУК 4.1.1483–03)	0,0005–0,005 мг/кг	Относительная погрешность – 40%	СИ: Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой. Спектральное разрешение = 0,7 а.е.м. ± 5%
	0,005–0,05 мг/кг	Относительная погрешность – 30%	
	0,05–2,0 мг/кг	Относительная погрешность – 25%	

**Список литературы**

1. Бурцева Т.И. Совершенствование системы экологического мониторинга селенового статуса населения (на примере Оренбургской области): Дисс. ... д-ра биол. наук. – М., 2016. – 86 с.
2. Дерябина, В.И. Вольтамперометрическое определение форм селена в кормах с использованием природных сорбентов / В.И. Дерябина [и др.] // Достижения науки и техники АПК. – 2012. – № 11. – С. 31–34.
3. Карты химической безопасности [Электронный ресурс] // Институт промышленной безопасности, охраны труда и социального партнёрства – официальный сайт. Режим доступа: <https://www.safework.ru> – 11.01.2018.
4. Органический селен или селенометионин [Электронный ресурс] // Биомедиа. РФ – научно-популярный портал. Режим доступа: <http://xn--80abjdczr.xn--p1ai> – 11.01.2018.
5. Саноцкий И.В. Методы определения токсичности и опасности химических веществ – М.: Медицина, 1970. – 342 с.
6. Селен & Селекор [Электронный ресурс] // MAGERIC- Журнал. – 2013. – № 2. – Режим доступа: <http://jurnal.mageric.net> – 11.01.2018.
7. Третьяк Л.Н. Новые подходы к методам контроля содержания потенциальных токсикантов в пиве [Электронный ресурс] / Л.Н. Третьяк // Известия Оренбургского государственного аграрного университета, 2011. – Т. 1, № 29–1. – С. 216–219.
8. Третьяк Л.Н. Проблемы контроля качества пива / Л.Н. Третьяк // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012. – № 9. – С. 197–203.
9. Тутельян В.А. Селен в организме человека. Метаболизм. Антиоксидантные свойства. Роль в канцерогенезе / В.А. Тутельян, [и др.] – М.: Изд-во РАМН, 2002. – 201 с.