# Koncentracije selena u vodi, zemlji i povrću i biološkim uzorcima stanovništva na području istočne Hrvatske

**Živković, Stjepan**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:666220

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Department of Chemistry, Osijek









Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Stjepan Živković

# Koncentracije selena u vodi, zemlji, povrću i biološkim uzorcima stanovništva na području istočne Hrvatske

Završni rad

Mentor:

doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2018.

**Sažetak**

Cilj ovoga rada bio je odrediti koncentraciju selena u uzorcima bioloških materijala (urin, kosa, serum 500 stanovnika s područja istočne Hrvatske. Koncentracije selena određene su na nekim lokacijama i u uzorcima vode, biljaka i tla. Vrijednosti medijana kretale su se u sljedećim rasponima vrijednosti: serum od 80,75 µg $L^{-1}$ do 113,92 µg $L^{-1}$, urin od 12,44 µg $L^{-1}$ do 36,31 µg $L^{-1}$, kosa od 0,20 µg $g^{-1}$ do 0,60 µg g-$^{1}$ . Prosječne vrijednosti : voda 1,95 µg $L^{-1}$, zemlja od 0,02 do 0,36 µg $g^{-1}$ , povrće (kupus) od 22,61 do 201 µg $kg^{-1}$, maslačak od 18,30 do 133,4 µg $kg^{-1}$. Istraživanje je provedeno na velikom broju uzoraka, stoga rezultati ovoga rada služe doprinose značajno proširenju baze referentnih podataka za područje Hrvatske.

**Ključne riječi:** selen, biološki uzorci, voda, tlo, povrće, Hrvatska

**Abstract**

The goal of this work was to determine the concentration of selenium in biological materials samples (urine, hair, and serum) of 500 residents from 5 towns and 3 villages in eastern Croatia. Selenium concentrations were also determined in some of the collected samples of water, plants, and soil. The analyzed results for the median span: serum from 80,75 µg $L^{-1}$ till 113,92 µg $L^{-1}$, urine from 12,44 µg $L^{-1}$ till 36,31 µg $L^{-1}$, hair from 0,20 µg $g^{-1}$ till 0,60 µg $g^{-1}$. Mean: water 1,95 µg $L^{-}1$, soil from 0,02 till 0,36 µg $g^{-1}$, vegetables (Cabbage) from 22,61 till 201 µg $kg^{-1}$, Dandelion from 18,30 till 133,4 µg $kg^{-1}$. The research was carried out on a large number of samples, therefore the results of this paper contribute to the significant expansion of the reference database for Croatia.

**Keywords:** Selenium, biological samples, water, soil, vegetables, Croatia

# Sadržaj

1. Uvod ..... 4

2. Ispitanici i metode ..... 6

2.1. Prikupljanje, obrada i analize uzoraka ..... 6

2.2. Statistička obrada podataka ..... 10

3. Rezultati ..... 12

3.1 Osnovna statistika ..... 12

3.2 Klaster Analiza ..... 14

4. Rasprava ..... 17

5. Zaključak ..... 18

6. Literatura ..... 19

# 1. Uvod

Selen (Se) je jedan od esencijalnih elemenata za ljudsko tijelo, a nedavna istraživanja dokazuju da bi dovoljne količina selena u organizmu mogle smanjiti rizik od nekih vrsta kancerogenih oboljenja, virusnih infekcija, muške neplodnosti, promjena raspoloženja, i kardiovaskularnih bolesti.

Ljudskom organizmu selen je potreban prvenstveno za sintezu sa selenocistein koji su potrebni za sintezu selenoproteina, grupi proteina koji imaju važnu ulogu u regulaciji imunog sistema, obrani od antioksidansa i detoksifikaciji teških metala [1]. Manjak selena povećava rizik dobivanja raka, kardiovaskularnih, neuroloških, imunih i endokrinih poremećaja. Suprotno, previsoka koncentracija selena u ljudskom tijelu uzrokuje gastrointestinalne poremećaje, a stanje je praćeno i prepoznatljivo po jakom mirisu češnjaka. Glavni izvor selena je hrana.

Serum, kosa i urin su odabrani kao biološki uzorci jer su dobri pokazatelji nivoa selena u tijelu. Urin je dobar pokazatelj selena u kraćem vremenskom periodu jer u tijelo dolazi unosom vode i hrane, dok je serum bolji pokazatelj dugotrajnije izloženosti selena unesenog u tijelo. Kosa je najbolji pokazatelj izloženosti selenu tijekom dužeg vremenskog perioda. U Indiji je objavljeno da vegetarijanci imaju niže razine selena nego ljudi s normalnom prehranom. Žene koje su uzimale selen kao dodatak prehrani imale su povećanu koncentraciju selena u kosi. Kod vegetarijanaca u Belgiji je prijavljen nizak unos selena prehranom. Izloženost selenu iz okoliša, prehrana i selen kao dodatak prehrani mogu utjecati na razinu selena u kosi. Naročito šamponi i drugi proizvodi za kosu koji sadrže selen. Kada se iz analize isključe potencijalna zagađenja iz zraka, iz šampona te selen kao prehrambeni dodatak, očekivano je da kosa pokazuje unos selena prehranom [2].

Prijašnja istraživanja koncentracija selena u istočnoj Hrvatskoj otkrila su manjak selena u mesu domaćih životinja kao i manjak selena u tlu i žitaricama [3][4][5]. Koncentracije selena određivane su u različitim namirnicama u dvjema regijama istočne Hrvatske. Uzorci su dobiveni iz dva sela (Ivanovci i Zelčin) u sjevernom dijelu istočne Hrvatske (korito rijeke Drave), a iz sela (Berbina i Slavonski Kobaš) iz južnog dijela. Očekivano, riba, meso i jaja (hrana bogata proteinima) bili su bogati selenom, dok su najniže koncentracije selena pronađene u voću i povrću. Koncentracije selena u analiziranoj hrani ( mlijeko, brašno, kukuruz, jaja, meso, riba, voće i kupljeno povrće) bile se u rasponu koncentracija objavljenih u radovima autora iz drugih zemalja Europe [4][5]. Značajne razlike u koncentracijama

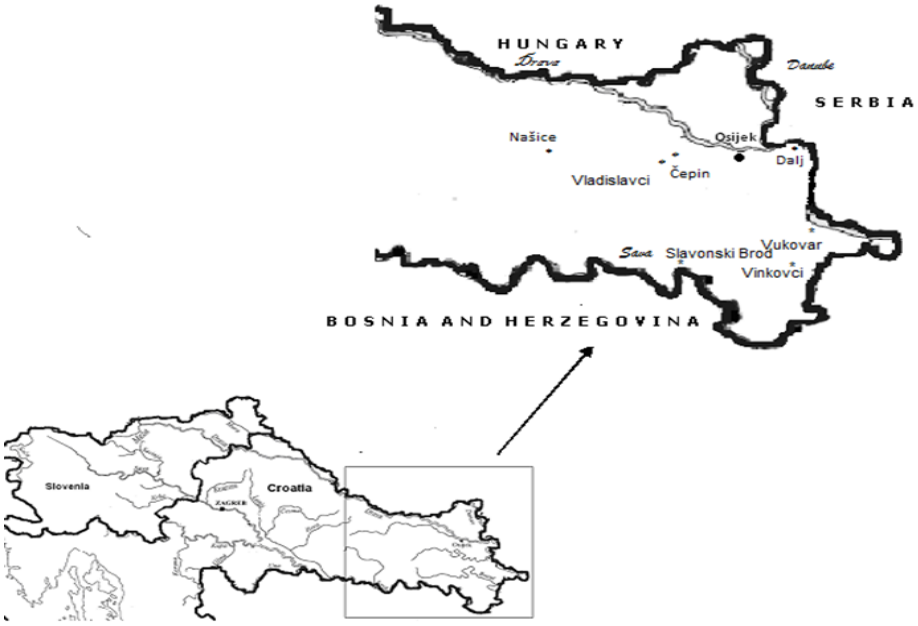
selena su uočene u hrani uzgajanoj u dvjema različitim lokacijama, prvoj , oko rijeke Drave i drugoj, oko rijeke Save u istočnoj Hrvatskoj. U uzorcima hrane uzgajane uz korito rijeke Save utvrđene su veće koncentracije selena. Dosadašnji rijetki radovi objavljeni na manjem broju ispitanika pokazali su da su prosječne koncentracije selena u serumu zdravih odraslih osoba s područja grada Zagreba iznosile 66,8±14,43 μg $L^{-1}$ [5]. U usporedbi s kontrolnom skupinom , manje su koncentracije selena pronađene i kod pacijenata s kolorektalnim adenom i kolorektalnim karcinomom [3].

Sustavno istraživanje koncentracija selena u biološkim materijalima, vodi, tlu i biljkama na području istočne Hrvatske do sada nije provedeno. Cilj ovoga rada je odrediti koncentraciju selena u biološkim materijalima (urinu, serumu i kosi) stanovnika istočne Hrvatske a gdje je to moguće, odrediti i koncentracije selena u vodi, tlu i biljkama.

# 2. Ispitanici i metode

## 2.1. Prikupljanje, obrada i analize uzoraka

Prikupljanje uzoraka izvršeno je u 8 naselja, pet gradova (Osijek, Vukovar, Vinkovci, Čepin, Slavonski Brod) i tri sela (Dalj, Vladislavci i Našice). Uzorci urina, seruma i kose prikupljeni su od 500 ispitanika. Na nekim od istraživanih lokacija prikupljeni su uzorci vode, tla, povrća (kupus) i samoniklog bilja maslačka (*Taraxacum officinale* ).




Slika 1.Karta naselja u kojima su prikupljeni uzorci

Uzorak kose je uzet od ispitanika sa zatiljka. Nakon toga je prošao kroz pripremu za ICP-MS metodu. Opran je vodom,zatim sat vremena namočen u aceton pa ponovno opran deioniziranom vodom. Nakon toga na 0,1g uzorka dodano je 1ml 65% $HNO_3$ na 2 sata poslije čega je slijedilo grijanje uzorka, hlađenje te razrjeđenje do 12 ml. Nakon toga uzorak je analiziran pomoću ICP-MS metode.

Uzorci urina su bili prvi jutarnji uzorci urina prikupljeni u polietilenske bočice za urin od 100 ml.

Uzorak krvi je prikupljen tako da se od ispitanika izvadilo dovoljno krvi za jednu epruvetu. Pomoću centrifugiranja izdvojen je serum koji je pohranjen na -30°C.

Uzorci tla su prikupljeni sondom za analizu, poslije čega su prikupljeni očišćeni od primjesa, sušeni na temperaturii od 40°C i prosijani kroz sito promjera 2 mm.

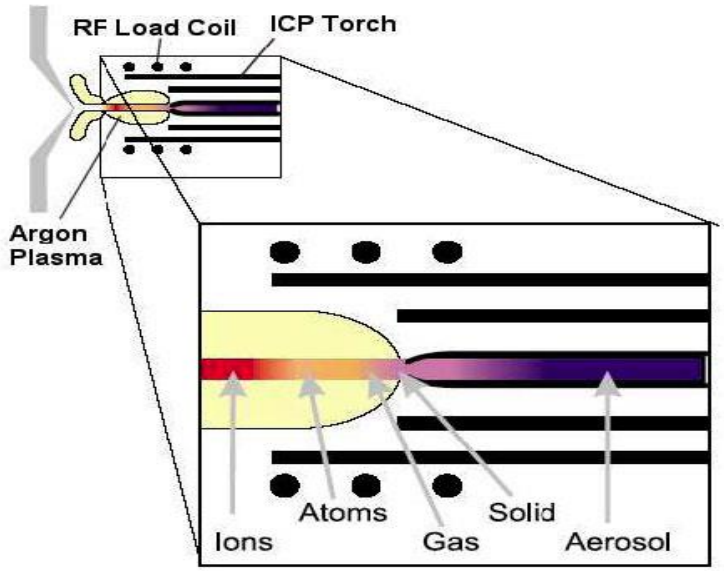
Uzorci vode za piće pohranjeni su u polietilenske bočice za uzimanje uzoraka vode volumena 250 ml, koje su prethodno pripremljene 24-satnim namakanjem u 10%-tnoj dušičnoj kiselini na sobnoj temperaturi. Nakon toga dodano je 10mL/L koncentrirane otopine $HNO_3$ (65%) nakon čega s uzorci čuvani na temperaturi od $-30^0$C do analize.

Za maslačak i kupus uzeti su listovi za analizu. Listovi su isprani destiliranom vodom, 1 g uzorka je odvojen u kivetu i dodano je 9ml $HNO_3$ i 3ml $H_2O_2$.

Posuđe korišteno u analizama prvo je oprano i namakano tjedan dana u 10%-tnoj $HNO_3$ te nakon toga isprano deioniziranom vodom prije korištenja. Svi uzorci su analizirani pomoću ICP-MS metode. Uzorke za analizu instrument (ICP-MS) je uzimao uz pomoć automatskog uzorkivača iz polipropilenskih kiveta volumena 15mL.

**Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom**

Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom ili ICP-MS je analitička metoda korištena za određivanje elemenata. U stanju je detektirati metale i nekoliko nemetala u koncentracijama malim i do jednog dijela u 1015 (part per quadrillion, ppq). ICP-MS kombinira visoko temperaturni ICP (induktivno spregnuta plazma) izvor s masenim spektrometrom. ICP izvor pretvara atome elemenata u uzorku u ione. Ti ioni se odvajaju i detektiraju u masenom spektrofotometru.




Slika 2. ICP plamenik [5]

Uzorak se uvodi kao aerosol u ICP plazmu. Kada je uvedena aerosol u ICP plamenik, ona se kompletno desolvatizira i elementi u aerosolu se pretvaraju prvo u plinovite atome onda u ione. Plazma korištena u ICP-MS se dobiva parcijalnim ioniziranjem plina argona. Energija potrebna za tu reakciju dobiva se puštanjem izmjenične električne struje kroz žice koje okružuju plinoviti argon. Argon ima nekoliko prednosti umjesto drugih plinova. Argona ima u izobilju i time je jeftinije već drugi plemeniti plinovi. Također ima i veći ionizacijski potencijal već drugi elementi osim helijuma, floura i neona. To osigurava da uzorak ostane ioniziran da ga maseni spektrometar može detektirati.

U usporedbi s atomskim apsorpcijskoj spektroskopiji, ICP-MS ima bolju brzinu, preciznost, senzitivnost, izuzetno niske granice detekcije, veliki linearni raspon i mogućnost otkrivanja

izotopa [6][7]. U usporedbi s atomskim apsorpcijskoj spektroskopiji, ICP-MS ima bolju brzinu, preciznost, senzitivnost, izuzetno niske granice detekcije, veliki linearni raspon i mogućnost otkrivanja izotopa [6][7].




Slika 3. ICP-MS instrument [8]

## 2.2. Statistička obrada podataka

Osim metode osnovne statistike u ovom je radu korištena i jedna od metoda multivarijatne analize podataka, klaster analiza.

Klaster analiza je metoda multivarijatne obrade podataka čiji je glavni cilj klasificirati objekte u klastere, skupine ili grupe na takav način da objekti u istoj grupi su sličniji jedan drugom već objektu u drugoj grupi. To znači da su objekti u jednoj grupi slični jedni drugima i da se opažanja u jednoj grupi moraju razlikovati od opažanja u drugoj.

Svaki objekt se može prikazati kao točka u *x* dimenzionalnom prostoru gdje *x* predstavlja broj varijabli koji opisuju objekt. Analizu započinjemo tako što prvo izabiremo mjerila sličnosti. Mjerilo sličnosti je udaljenost između dvije točke u dvodimenzionalnom prostoru. Sijedeći korak je određivanje metode klaster analize. Dvije osnovne metode klaster analize su hijerarhijska klaster analiza i ne hijerarhijska klaster analiza.

Hijerarhijska klaster analiza formira klastere po hijerarhiji tako da svaka sljedeća razina ima jedan klaster manje. Rezultati se najčešće prikazuju grafički pomoću dendrograma. Dva su osnovna tipa ove metode aglomerativna i divizivna.

Postoji nekoliko metoda za razvoj klastera:

1. Metoda centroida – svaki klaster predstavlja prosječni objekt tzv. centroid, a udaljenost između klastera je euklidska ili kvadrat euklidske udaljenosti
2. Prosječna vezanost – prosječna udaljenost između svih mogućih parova objekata u dva klastera
3. Metoda najdaljeg susjeda – maksimalna udaljenost između svih mogućih parova objekata u dva klastera
4. Metoda najbližeg susjeda - minimalna udaljenost između svih mogućih parova objekata u dva klastera
5. Wardova metoda – jedina ne računa udaljenost između klastera

U nehijerarhijskoj klaster analizi broj klastera ($k$) i njihovi centroidi moraju biti poznati tzv. a priori. Početni klaster se formira tako da se ukapaju svi preostali $n - k$ objekata najbliskijem centroidu [9]. Za obradu podataka korišten je program Statistica (TIBCO Software Inc, verzija 13.3).

# 3. Rezultati

## 3.1 Osnovna statistika

U tablicama 1 do 3 prikazani su rezultati osnovne statistike: srednja vrijednost, medijan i standardno odstupanje za koncentraciju selena u kosi, urinu i serumu. Tablica 4 prikazuje srednje vrijednosti koncentracije selena u vodi, tlu, kupusu i maslačku.

Tablica 1. Srednja vrijednost, Medijan i SD za koncetraciju selena u kosi

| | *KOSA (mg $kg^{-1}$)* | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Lokacija* | N | Srednja vrijednost | Medijan | SD |
| *Vladislavci* | 87 | 73,12 | 0,60 | 238,83 |
| *Čepin* | 52 | 39,54 | 0,44 | 229,20 |
| *Dalj* | 106 | 0,25 | 0,20 | 0,15 |
| *Osijek* | 64 | 0,38 | 0,34 | 0,26 |
| *Našice* | 81 | 0,43 | 0,31 | 0,58 |
| *Vinkovici* | 27 | 0,30 | 0,32 | 0,11 |
| *Vukovar* | 56 | 0,28 | 0,27 | 0,12 |
| *Slavonski Brod* | 31 | 0,35 | 0,38 | 0,13 |

*Referentne vrijednosti:*

*Kosa: 0,48-1,84 mg $kg^{-1}$ [10]*

*Kosa: 0,268 mg $kg^{-1}$ [11]*

*Kosa(kod Žena): 0,08-0,63 mg $kg^{-1}$ [12]*

Tablica 2. Srednja vrijednost, Medijan i SD za koncetraciju selena u urinu

| | *URIN (µg $L^{-1}$)* | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Lokacija* | N | Srednja vrijednost | Medijan | SD |
| *Vladislavci* | 87 | 34,62 | 22,64 | 33,80 |
| *Čepin* | 52 | 85,35 | 36,31 | 151,84 |
| *Dalj* | 106 | 39,10 | 12,44 | 104,92 |
| *Osijek* | 64 | 34,74 | 24,81 | 71,44 |
| *Našice* | 81 | 19,85 | 15,70 | 14,45 |
| *Vinkovici* | 27 | 20,34 | 18,52 | 10,43 |
| *Vukovar* | 56 | 16,76 | 14,77 | 10,46 |
| *Slavonski Brod* | 31 | 21,68 | 21,25 | 8,98 |

*Referentne vrijednosti:*

*Urin: 12 µg $L^{-1}$ [11]*

*Urin: 31,1 µg $L^{-1}$ [13]*

Tablica 3. Srednja vrijednost, Medijan i SD za koncetracije selena u serumu

| | *SERUM (µg $L^{-1}$)* | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Lokacija* | N | Srednja vrijednost | Medijan | SD |
| *Vladislavci* | 87 | 100,32 | 91,52 | 121,63 |
| *Čepin* | 52 | 115,36 | 113,92 | 35,14 |
| *Dalj* | 106 | 133,67 | 97,12 | 177,25 |
| *Osijek* | 64 | 116,30 | 111,60 | 44,89 |
| *Našice* | 81 | 99,78 | 100,30 | 28,20 |
| *Vinkovici* | 27 | 82,93 | 80,75 | 10,30 |
| *Vukovar* | 56 | 87,44 | 86,95 | 11,36 |
| *Slavonski Brod* | 31 | 83,95 | 81,96 | 11,91 |

*Referentne vrijednosti:*

*Serum: 55-70 µg $L^{-1}$ [11]*

*Serum: 74-90 µg $L^{-1}$ [14]*

Tablica 4. Srednje vrijednosti za koncetraciju selena u tlu, vodi, kupusu i maslačku

| Selen | Vuvkovar | Vinkovci | Slavonski Brod | Skupina naselja* |
|---|---|---|---|---|
| Tlo | 0,32 mg $kg^{-1}$ | 0,36 mg $kg^{-1}$ | 0,34 mg $kg^{-1}$ | 0,07-0,18 mg $kg^{-1}$** |
| Voda | - | - | - | 1,95 µg $L^{-1}$ |
| Kupus | 201 µg $kg^{-1}$ | - | - | 22,61 µg $kg^{-1}$ |
| Maslačak | 50,2 µg $kg^{-1}$ | 133,4 µg $kg^{-1}$ | 88,8 µg $kg^{-1}$ | 18,30 µg $kg^{-1}$ |

*Skupina naselja:Osijek, Našice, Dalj, Čepin i Vladislavci

**Podaci preuzeti iz [15]

*Referentne vrijednosti:*

*Tlo(prosječna koncentracija selena u tlu računato za uzorke dobivene iz cijeloga svijeta): 0.44 mg/kg [16]*

*Tlo: 0,23 mg $kg^{-1}$ [16,17]*

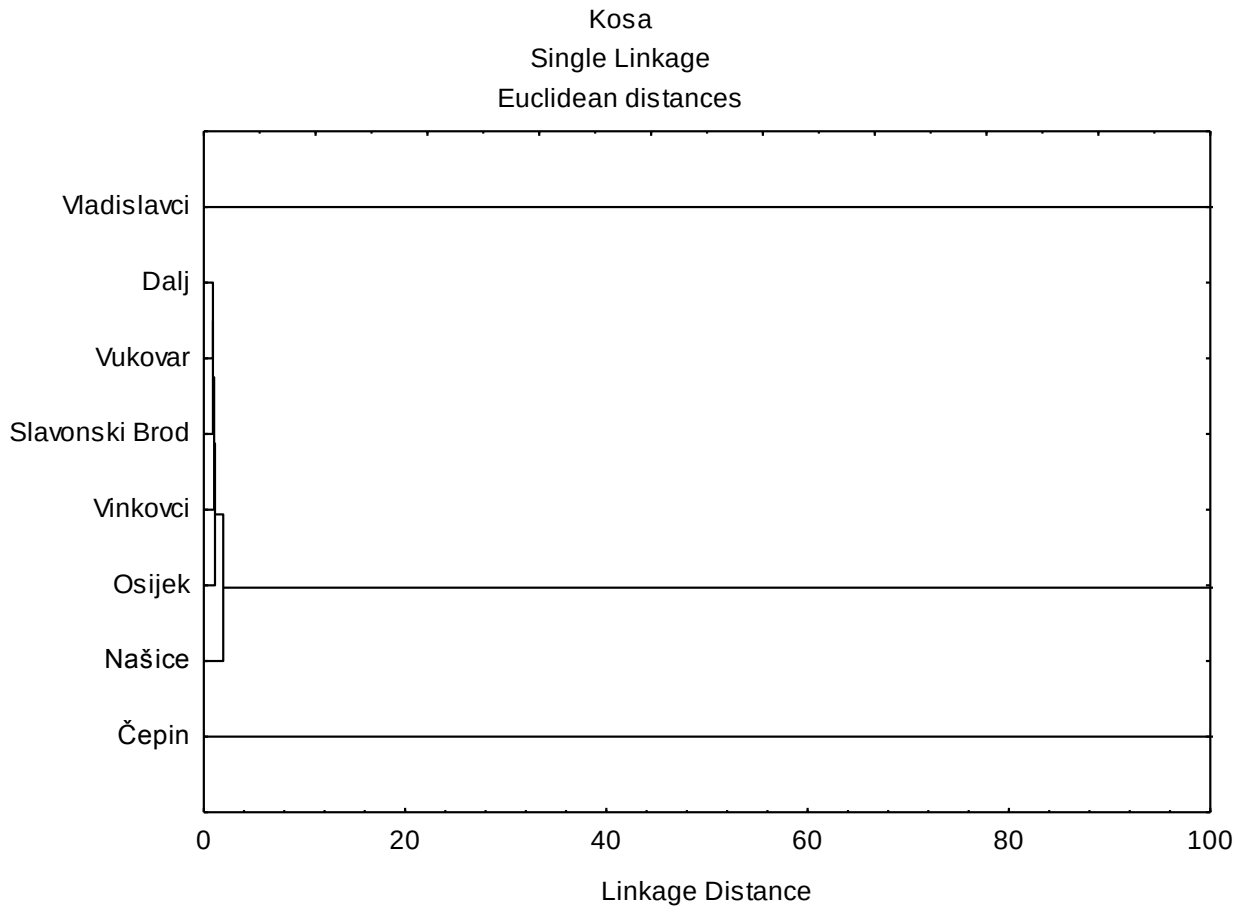
*Kupus: 66,1 µg $kg^{-1}$ [18]*

*Voda 1.16 µg $L^{-1}$ [19]*

*Maslačak: 0.3–77 µg $kg^{-1}$ [20]*

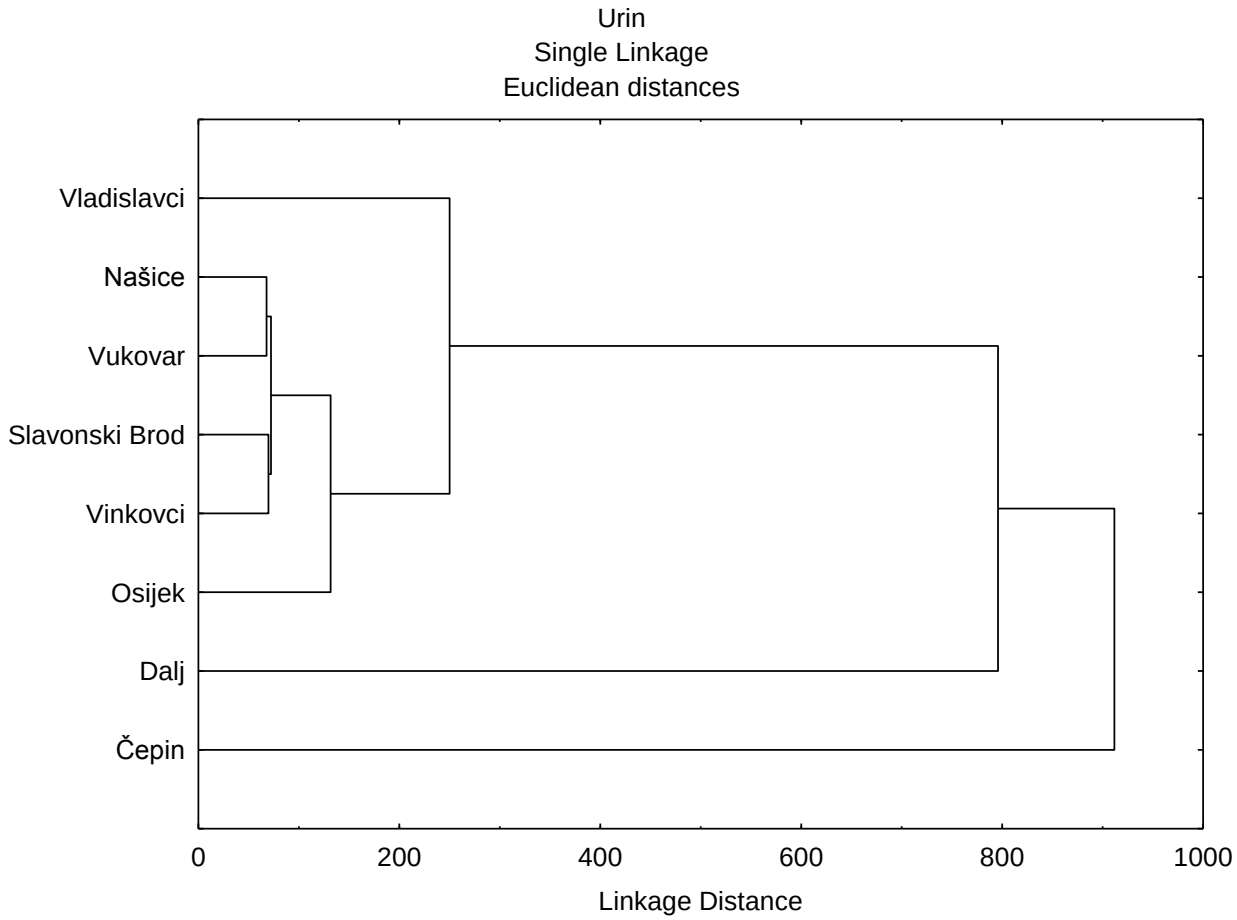
## 3.2 Klaster Analiza

Na slikama 4 do 6 prikazani su rezultati klaster analize u obliku dendrograma.



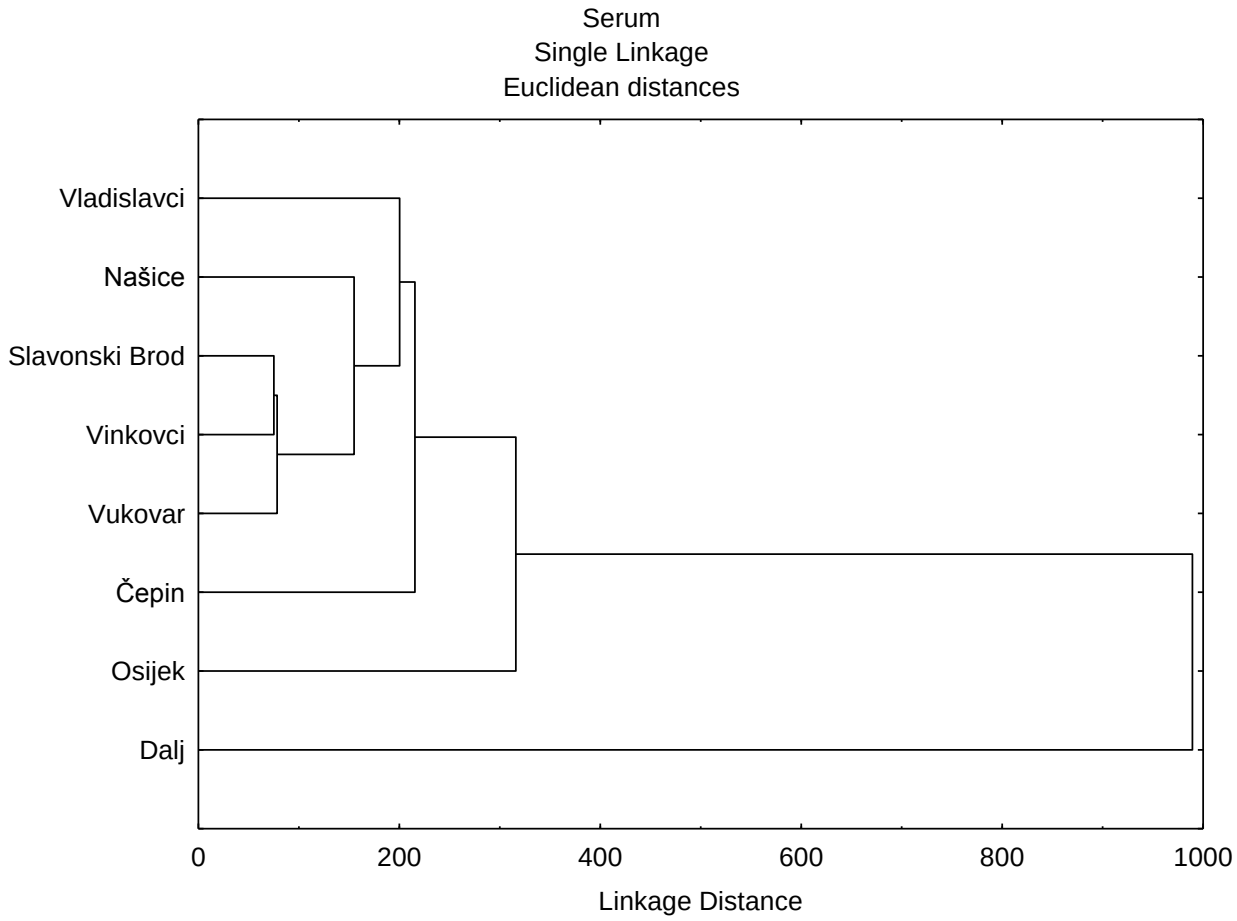

Slika 4. Rezultat provedene klaster analize (koncentracije selena u kosi)

Rezultat klaster analize na podatcima koncentracija selena u kosi prikazan na slici 4, prikazan je u obliku dendrograma. Sastoji se od kompleksnog klastera u koji su se svrstali : Dalj, Vukovar, Slavonski Brod, Vinkovci, Osijek i Našice.Vladislavci i Čepin čine jednočlane zasebne klastere. Razlog razlikovanja te dvije od preostalih ispitivanih lokacija leži u činjenici da ta dva naselja imaju standardno odstupanje i srednju vrijednost koja se znatno razlikuje od ostalih naselja.




Slika 5. Rezultat provedene klaster analize (koncentracije selena u urinu)

Dendrogram dobiven klaster analizom za koncentracije selena u urinu sastoji se od kompleksnog klastera (svi gradovi) i dva zasebna klastera Čepin, Dalj, a djelomično i Vladislavci (manja naselja). Klaster analizom potvrđene su različitosti proizašle iz razlika u srednjim vrijednostima i standardnim odstupanjima.




Slika 6. Rezultat provedene klaster analize (koncentracije selena u serumu)

Dendrogram dobiven nakon provedene klaster analize za podatke koncentracija selena u serumu sastoji se od kompleksnog klastera i jednočlanog klastera u koji se svrstao Dalj.

# 4. Rasprava

Iako se prosječne koncentracije selena u naseljima Vladislavci i Čepin razlikuju značajno od referentnih vrijednosti pronađenih u literaturi, vrijednosti medijana nalaze se u rasponu literaturnih vrijednosti, a bliske su vrijednostima medijana izračunatim za ostale istraživane lokacije (Tablica 1). Visoke vrijednosti standardnih odstupanja u slučaju Vladislavaca i Čepina u odnosu na ostale lokacije govore u prilog tome da su koncentracije selena u kosi nekih ispitanika bile znatno više od uobičajenih (Vladislavci 12%) , Čepin (10%) što se u konačnici odrazilo i na srednju vrijednost. Međutim , vrijednosti medijana kao predstavnika „centralnih vrijednosti u podatcima " koji je sličan ostalim vrijednostima medijana kao i koncentracije selena i urinu i serumu slične onima na preostalim lokacijama govore u prilog tome da je uzrok povećanim koncentracijama selena u kosi manjeg broja ispitanika (10-12%), vanjski. Iako su prosječne vrijednosti selena u uzorcima urina i seruma više na širem području grada Osijeka, na nivou ($p<0,05$) nisu pronađene statistički značajne korelacije između koncentracija selena u kosi, urinu i serumu. Dodatno, utvrđeno je da su osobe s povišenim koncentracijama selena u kosi istovremeno imale i povišene koncentracije As, B, Sb kao i još nekih drugih elemenata, dok kod ispitanika s niskim koncentracijama selena povećane koncentracije tih elemenata nisu zabilježene. Uvidom u anketne listove utvrđeno je da se radilo većinom o osobama muškog spola koje su svakodnevno bile izložene utjecaju/utjecajima: rada u metalnoj industriji, pesticidima, gnojivima, radu na velikim prometnicama, radu na deponiji smeća, radu u poljoprivredi i sl.

Izmjerene koncentracije selena u vodi, zemlji i biljkama u rasponu su koncentracija pronađenih u literaturi, pri čemu su analize vršene na uzorcima prikupljanih sa područja koja nisu bila izložena antropogenim utjecajima [16][17]. Rezultati klaster analize u suglasju su s rezultatima osnovne statistike, vidljivo je određeno grupiranje gradova (Vinkovci, Vukovar, Slavonski Brod) s jedne strane i stvaranje samostalnih jednočlanih klastera vezano za sela Vladislavce, Čepin i Dalj. Vrijednosti medijana koncentracija selena u kosi na području istočne Slavonije određene u ovom radu bliske su onima u uzorcima kose stanovništva Bangladeša, Nepala , Kine , Kanade i SAD-a (0,27-0,60 $\mu g\ g^{-1}$) [2], ali i onima određenima na području Baranje [21].

# 5.Zaključak

Cilj ovoga rada bio je odrediti koncentraciju selena u vodi, tlu, povrću i biološkim (uzorcima serumu, urinu i kosi) stanovnika istočne Slavonije. Većina vrijednosti medijana za sve analizirane medije unutar je raspona referentnih literaturnih vrijednosti. Srednje vrijednosti koncentracija selenija za uzorke kose prikupljenih na području sela razlikuju se od onih prikupljenim na područjima gradova. Rezultati provedenog istraživanja daju kompletan uvid u koncentracije selena u biološkim uzorcima vodi, tlu i povrću na ovim prostorima, te mogu poslužiti kao referentne vrijednosti za usporedbu sa vrijednostima dobivenim istraživanjima na drugim prostorima, ne samo u Hrvatskoj već diljem svijeta.

# 6. Literatura


1. I.B.G. Martens, B.R. Cardoso, d.J. Hare, M.M. Niedzwiecki, F.M.Lajolo, A.Martens, S.M.F. Cozzolino, Selenium status in preschool children receiving a Brazil nut-eenrichted diet, Nutrition 31(2015) 1339-1343.
2. Julian E. Spallholz, L. Mallory Boylan, Vince Palace, Junsi Chen, Linda Smith, M. M. Rahman and J. David Robertson; Arsenic and Selenium in Human Hair (2005), pp 2
3. H.Kršnjavi, D.Beker, Selenium in serum as possible parameter for assessment of breast disease, Breast cancer research and treatment, 16 (1990)1, 57-61
4. Klapec, Tomislav; Mandić, Milena L.; Grgić, Jerica; Primorac, Ljiljana; Ikić, Marija; Lovrić, Tomislav; Grgić, Zdravko; Herceg, Zoran. Daily dietary intake of selenium in eastern Croatia, Science of the total environment. 217 (1998) , 1/2; 127-136
5. D.Beker, Z.Romić, H.Kršnjavi, Z.Zima, A contribution to the world selenium map, Biological Trace Element Research 33 (1992) (1-3),43-49.
6. https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html (13.10.2018)
7. https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-ms/ (13.10.2018)
8. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/47/ICP-MS.jpg (13.10.2018)
9. Prof. dr. sc. Marija Pecina, Metode multivarijantne analize Zagreb (2006),str. 31-33
10. Rodushkin I., Axelsson M.D., Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterizationof human hair and nails. Part II. A study of the inhabitants of northern Sweden, Sci. Tot.Environ. 2000, 262/1-2, 21-36.
11. Jan Kvicala, Vaclav Zamrazil and Vaclav Jiranek; Characterization of Selenium Statusof Inhabitants in the Region Usti nadOrlici, Czech Republic by INAAof Blood Serum and Hairand Fluorimetric Analysis of Urine; pp 31
12. B. Momčilović, J. Prejac, V. Višnjević, S. Brundić, A.A. Skalny, N. Mimica; High Hair selenium mother to fetus transfer after the brazl nuts consumption (2016)
13. A Review of Dietary Selenium Intake and Selenium Status in Europe and the Middle East, Rita Stoffaneller and Nancy L.Morse, http://www.mdpi.com/2072-6643/7/3/1494/htm 15.09.2018
14. Rodushkin I. et al., Multi-element analysis of body fluids by double-focusing ICP-MS, Transworld Res. Network. Recent Res. Devel. Pure & Applied Chem., 2001, 5, pp 51-66

15. Antunović Z. Steiner Zd. Vegara M. Šperanda Marcela, Steiner Zv. And Novoselec J.; Concentration of selenium in soil, pasture, blood and wool of sheep; 2010
16. Alina Kabata-Pendias, Henryk Pendias; Trace Elements in Soils and Plants (FourthEdition) (2011), pp 367-377
17. Alina Kabata-Pendias, Henryk Pendias; Trace Elements in Soils and Plants (Third Edition) (2001), pp 254-265
18. T. Klapec, M.L. Mandić, J. Grgić, Lj. Primorac, A. Perl, V. Krstanović; Selenium in selected foods grown or purchased in eastern Croatia (2003)
19. Gordana Medunić, Željka Kuharić, Željka Fiket, Mladen Bajramović, Asha Lata Singh, Adela Krivohlavek, Goran Kniewalkd, Lucija Dujmović; Selenium and other potentially toxic elements in vegetables and tissues of three non-migratory birds exposed to soil, water, and aquatic sediment contaminated with seleniferous Raša coal
20. P. Smrkolj, V Stibilj; Determination of selenium in vegetables by hydride generation atomic fluorescence spectrometry (2004).
21. Mario Ćurković, Laszlo Sipos, Dinko Puntarić, Katarina Dodig-Ćurković, Nela Pivac, Kristina Kralik; Arsenic, Copper, Molybdenum, and Selenium Exposure through Drinking Water in Rural Eastern Croatia (2016)