

# Selen (Se) u ekosustavu

---

**Vujnović, Ana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:006698>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-21**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
Agronomski fakultet

University of Zagreb  
Faculty of Agriculture



# **SELEN (Se) U EKOSUSTAVU**

**DIPLOMSKI RAD**

Ana Vujnović

Zagreb, rujan, 2021.



Sveučilište u Zagrebu  
Agronomski fakultet

University of Zagreb  
Faculty of Agriculture



Diplomski studij:

Mikrobna biotehnologija u poljoprivredi

# **SELEN (Se) U EKOSUSTAVU**

DIPLOMSKI RAD

Ana Vujnović

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec

Zagreb, rujan, 2021.



Sveučilište u Zagrebu  
Agronomski fakultet

University of Zagreb  
Faculty of Agriculture



## **IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Ana Vujnović**, JMBAG 0178098013, rođen/a 25.10.1994. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

### **SELEN (Se) U EKOSUSTAVU**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
*Potpis studenta / studentice*



Sveučilište u Zagrebu  
Agronomski fakultet

University of Zagreb  
Faculty of Agriculture



## IZVJEŠĆE

### O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Ana Vujnović**, JMBAG 0178098013, naslova

#### SELEN (Se) U EKOSUSTAVU

obranjen je i ocijenjen ocjenom \_\_\_\_\_, dana \_\_\_\_\_.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec mentor \_\_\_\_\_
2. prof. dr. sc. Andreja Prevendar Crnić, Veterinarski fakultet, Zavod za farmakologiju i toksikologiju komentator \_\_\_\_\_
3. prof. dr. sc. Gordana Medunić, PMF, Geološki odsjek član \_\_\_\_\_
4. doc. dr. sc. Aleksandra Perčin član \_\_\_\_\_

# Sadržaj

<b>Uvod</b> .....	<b>1</b>
1.1. Cilj rada .....	1
<b>Selen</b> .....	<b>2</b>
1.2. Izvori selena u okolišu .....	2
1.2.1. Geološki materijal .....	2
1.2.2. Poljoprivredna praksa.....	3
1.2.3. Izgaranje ugljena i njegovi ostaci .....	3
1.2.4. Atmosfersko taloženje.....	4
1.3. Proizvodnja i upotreba selena.....	4
1.4. Selen u tlu .....	5
1.5. Selen u vodi .....	8
1.6. Selen u biljkama .....	10
1.7. Utjecaj selena na životinje .....	12
1.7.1. Selen u proizvodima životinjskog podrijetla.....	13
1.8. Utjecaj selena na ljude .....	15
<b>Selen u Hrvatskoj</b> .....	<b>18</b>
1.9. Analiza tla u Koprivnici .....	18
1.10. Selen u namirnicama uzgajanim ili kupljenim u istočnoj Hrvatskoj.....	19
1.11. Prosječni dnevni unos Se u istočnoj Hrvatskoj .....	23
1.12. Agrofortifikacija selenom u Banovcima.....	25
1.13. Povišenje koncentracije selena u Raškom zaljevu .....	27
<b>4. Zaključak:</b> .....	<b>31</b>
<b>5. Literatura:</b> .....	<b>32</b>
<b>Životopis</b> .....	<b>42</b>

# Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice **Ana Vujnović**, naslova

## SELEN (Se) U EKOSUSTAVU

Selen je esencijalni mikroelement u tragovima, neophodan organizmu u malim količinama, ali toksičan u većim. Možemo ga naći u vodi, tlu i namirnicama životinjskog i biljnog podrijetla jer kao i ostali elementi kruži u ekosustavu. Raspon poželjnih koncentracija selena u ekosustavu je vrlo uzak, a geokemijski se ponaša slično sumporu. Većina biljaka sadrži poprilično nisku koncentraciju Se i dok on nije esencijalan element za biljke, dodavanjem selena u tlo osigurava se da prehrambeni proizvodi sadrže odgovarajuće količine za potrebe ljudi i životinja.

Hrana je primarni izvor Se za ljude i zbog razlika u prehrambenim navikama, njegov unos znatno varira. Identificirano je preko 20 strukturnih selenoproteina i katalitičkih selenoenzima u ljudskom metabolizmu. Oni sudjeluju u antioksidacijskim i protuupalnim procesima, te u proizvodnji hormona štitnjače. Selen je važan sastojak glutation peroksidaze, glavnog staničnog antioksidativnog enzima, koji može pretvoriti slobodne radikale u perokside, dok vitamin E uklanja slobodne radikale i neutralizira njihove potencijalne štetne učinke. Prisutan je u organskoj formi kao Se-aminokiselina, pri čemu su najčešći organski spojevi selenometionin (SeMet), selenocistein (SeCy), dimetilselenid (DMSe), dimetildiselenid (DMDSe), selenometiltransferaza (SMT), Se-metilmetionin (SeMM), glutation peroksidaza (GSH-Px).

U ljudskom organizmu nedostatak selena može dovest do bolesti endokrinog, koštano-mišićnog, kardiovaskularnog, imunološkog, reproduktivnog i živčanog sustava. Dok prekomjerne količine selena u ljudskoj prehrani djeluju toksično i mogu uzrokovati oštećenje jetre i bubrega, zgušnjavanje krvi, nekrozu srca i jetre, kožne lezije, mučninu, povraćanje, gubitak kose i noktiju. Istraživanja provedena u istočnoj Hrvatskoj su pokazala nedostatak selena u tlu, mesu domaćih životinja i žitaricama. Dok su istraživanja provedena u Istri na području Labinštine zbog višestoljetne rudarske tradicije i termoelektrane Plomin pokazala povišene koncentracije selena u ekosustavu.

Prvi dio ovog preglednog rada opisuje i proučava koncentracije selena u tlu, vodi i biljkama, definira i interpretira njegov esencijalni i toksikološki utjecaj na životinje i ljude, dok se drugi dio rada fokusira na analizu i usporedbu dostupne literature o istraživanjima selena provedenim u RH.

**Ključne riječi:** toksičnost selena, nedostatak selena, seleniferna tla, selenometionin

## Summary

Of the master's thesis – student **Ana Vujnović**, entitled

### **SELENIUM (Se) IN THE ECOSYSTEM**

Selenium is an essential trace microelement, that is necessary for organisms in small quantities, but toxic in larger ones. It can be found in water, soil and foods of animal and plant origin because like other elements it circulates throughout the ecosystem. The range of desirable selenium concentrations in the ecosystem is narrow and the microelement behaves geochemically similar to sulfur. Most plants contain a fairly low concentration of Se and while it is not an essential element for plants, adding selenium to the soil ensures that food products contain adequate amounts for human nutritional needs.

Food is the primary source of Se for humans and due to differences in eating habits, its intake varies considerably. Over 20 structural selenoproteins and catalytic selenoenzymes have been identified in the human metabolism. They participate in antioxidant and antiinflammatory processes and also in the production of thyroid hormones. In the human body, selenium deficiency can lead to diseases of the endocrine, musculoskeletal, cardiovascular, reproductive, nervous and immune systems. Selenium is an important ingredient in glutathione peroxidase and it is considered the main cellular antioxidant enzyme, which can convert free radicals into peroxides, while vitamin E removes free radicals and neutralizes their potential harmful effects. It is present in organic form as a Se-amino acid, with the most common organic compounds being selenomethionine (SeMet), selenocysteine (SeCy), dimethyl selenide (DMSe), dimethyldiselenide (DMDSe), selenomethyltransferase (SMT), Se-methylmethionine (SeMM), glutathione peroxidase (GSH-Px).

While excessive amounts of selenium in the human diet are considered toxic and can cause liver and kidney damage, blood clotting, heart and liver necrosis, skin lesions, nausea, vomiting, loss of hair and nails. Research conducted in eastern Croatia has shown a lack of selenium in the soil, meat of domestic animals and cereals. While research conducted in Istria in the Labinštine region has shown that due to centuries of mining tradition and the Plomin thermal power plant there are elevated concentrations of selenium in the ecosystem.

The first part of this review paper describes and studies selenium concentrations in soil, water and plants, defines and interprets its essential and toxicological effects on animals and humans, while the second part focuses on the analysis and comparison of available literature on selenium research conducted in Croatia.

**Keywords:** selenium toxicity, selenium deficiency, selenifer soil, selenomethionine



## **Zahvala**

*Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Željka Zgorelec na svim savjetima, konstruktivnim kritikama, nesebičnoj pomoći i dragocjenom vremenu koje je utrošila na mene i ovaj diplomski rad.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima i sestri koji su vjerovali u mene i bili mi podrška tijekom cijelog mog školovanja.*

# Uvod

Selen je esencijalan element potreban za ljudsko zdravlje u malim količinama, a toksičan u prekomjernim. Hrana je primarni izvor selena za ljude i zbog razlika u prehrabnim navikama, njegov unos znatno varira. Zbog svoje značajne uloge u brojnim organskim sustavima, prekomjerna prisutnost ili odsutnost može rezultirati različitim poremećajima. Koncentracija Se u hrani ovisi o količini Se prisutnog u tlu. Trenutno je nedostatak Se u dnevnoj prehrani ljudi značajan problem koji obuhvaća oko 1 – 1,5 milijardi ljudi diljem svijeta (Holben i Smith 1999.). Iako je prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije preporučeni dnevni unos Se oko 70 µg stanovnici mnogih Europskih država unose prosječno 30 µg dnevno (Kieliszek i Blazejak 2013.). Međutim, treba napomenuti da će unošenje dnevne doze Se od 400 µg ili više imati negativan učinak i smatra se toksičnim (LIT).

U ljudskom organizmu nedostatak selena može dovest do bolesti endokrinog, koštano-mišićnog, kardiovaskularnog, imunološkog, reproduktivnog i živčanog sustava. Stoga se Se smatra ključnim elementom za normalno funkcioniranje imunološkog sustava, metabolizam, rast i razvoj. Dok prekomjerne koncentracije Se u ljudskoj prehrani uzrokuju gastrointestinalne poremećaje. Nova istraživanja provedena u svijetu ukazuju da dovoljne količine Se u organizmu mogu minimalizirati rizik od pojedinih vrsta kancerogenih oboljenja, moguće muške neplodnosti, virusnih infekcija, promjene u raspoloženju i kardiovaskularnih bolesti. U ljudskom organizmu je prvenstveno potreban za sintezu selenoproteina, grupe proteina čija je uloga regulirati imunološki sustav i obrana od antioksidansa, te detoksikacija teških metala (Martens i sur. 2015.).

Prethodna istraživanja koncentracije Se provedena u istočnoj Hrvatskoj su determinirala manjak Se u mesu životinja, te manjak Se u tlu i žitaricama (Kršnjavi i sur. 1990., Klapac i sur. 1998., Beker i sur. 1992.). Dok su istraživanja provedena u Istri na području Labinštine i termoelektrane Plomin zbog višestoljetne rudarske tradicije utvrđene povišene koncentracije Se u ekosustavu (Medunić i sur. 2021.).

## 1.1. Cilj rada

Cilj ovog preglednog rada je opisati i istražiti koncentraciju selena u tlu, vodi i biljkama, definirati i objasniti njegov esencijalni i toksikološki utjecaj na životinje i ljude, te analizirati i usporediti dostupnu literatu o istraživanjima selena u Svijetu sa onima u RH.

## Selen

Selen (Se) je nemetal, kemijski element sa atomskim brojem 34, atomskom masom 78,96 i talištem od 220,5 °C, te točkom vrelišta 684,9 °C (Adriano 2001.). Pripada 4. periodi i 16. skupini u periodnom sustavu elemenata. Švedski liječnik i kemičar Jons Jakobs Berzelius (1779. – 1848.) je otkrio Se 1817. godine, nakon čega su krenula brojna istraživanja kako bi se utvrdila važnost anorganskog selena i njegov utjecaj na žive organizme. Marko Polo je prvi priopćio o toksičnosti Se, koju je uočio u 13. stoljeću tijekom svojih putovanja kroz zapadnu Kinu. Isprva se selen smatrao toksičnim za ljude, sve do 1950-ih kada su Schwarz i Foltz (1957.) opisali povezanost između unosa Se hranom i prevencije nekroze jetre kod štakora. Značajnost kod unosa Se za ljude je primijećena 1970-ih, kada je utvrđena kardiomiopatija u pojedinim područjima Kine koja je bila povezana s nedostatkom Se u prehrani. Ovaj poremećaj se zove Keshanova bolest i endemičan je za područja Kine koja imaju neke od najsiromašnijih tla na svijetu (Ge i sur. 1983.). Ovim istraživanjima je utvrđeno da se selen ubraja u elemente koje u živim organizmima nalazimo u tragovima, a njegov nedostatak može uzrokovati brojne bolesti kod ljudi i životinja (Kieliszek i Blazejak 2013.).

U prirodi ima šest stabilnih izotopa koji su  $^{74}\text{Se}$  (0,87%),  $^{76}\text{Se}$  (9,02%),  $^{77}\text{Se}$  (7,58%),  $^{78}\text{Se}$  (23,52%),  $^{80}\text{Se}$  (49,82%) i  $^{82}\text{Se}$  (9,19%). Selen u prirodi možemo pronaći u četiri oksidacijska stanja: VI (selenat), IV (selenit), 0 (elementarni Se) i -II (selenid). Elementarni Se ( $\text{Se}^0$ ) je često povezan sa S u spojevima kao što su selenov sulfid ( $\text{Se}_2\text{S}_2$ ) i polisulfidi. Selenit ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) i selenat ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) su ioni koji se često nalaze u tlu i prirodnim vodama, te su vrlo topljivi u vodi. Za usporedbu elementarni Se je puno manje topljiv u vodi. Selen se lako može oksidirati od elementarnog Se ( $\text{Se}^0$ ), do  $\text{SeO}_3^{2-}$  ( $\text{Se}^{4+}$ ) i  $\text{SeO}_4^{2-}$  ( $\text{Se}^{6+}$ ) (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

U prirodi ga možemo pronaći u organskom i anorganskom obliku. Anorganski oblik možemo pronaći u raznim mineralima poput selenida, selenita i selenata. U žitaricama je selen sastavni dio organske komponente koja sadrži SeMet (aminokiselina selenometionin), dok SeCys (selenocistein) možemo naći u prehrambenim namirnicama životinjskog podrijetla. Stoga se hranom unosi selen u obliku selenometionina i ono se smatra najučinkovitijim oblikom za prehranu ljudi i životinja (Adriano 2001.).

### 1.2. Izvori selena u okolišu

#### 1.2.1. Geološki materijal

Područja koja sadrže visoke koncentracije selena i uzrokuju kronično trovanje selenom ili selenozu kod životinja dobivaju selen iz geoloških formacija. Najčešći izvori su škriljevci (npr. Kredni škriljevci) koji u sebi sadrže visoku razinu selena. U nizinskim područjima dolazi do velike akumulacije Se s vremenom ili na područjima koja imaju sloj gline koja prima Se iz drenažne vode sa povišenih područja. Dobar primjer takvog fenomena je rezervoar Kesterson u Kaliforniji koji je dobivao drenažne vode s povišenih obradivih polja u zapadnoj dolini San

Joaquin. Visoke stope isparavanja su također pridonijele stvaranju selenifernih tala na takvim područjima (Adriano 2001.).

### 1.2.2. Poljoprivredna praksa

Tla koja sadrže nisku koncentraciju Se mogu proizvesti krmu s nedovoljnim sadržajem Se za prehrambene potrebe stoke (0,03 do 0,10 mg kg<sup>-1</sup> u prehrani, ovisno o vitaminu E i ostalim čimbenicima), te se u takva tla ili biljke mogu dodavati spojevi Se. Postoje tri uobičajena načina povećanja koncentracije Se u biljkama, to su primjena Se gnojiva na tlo, folijarno prskanje i tretiranje sjemena. Kod primjene Se gnojiva na tlo, primijenjene količine mogu varirati od svega desetak grama do nekoliko kilograma po hektaru, ovisno o vrsti tla, vrsti usjeva i drugim čimbenicima (Adriano 2001.). U Novom Zelandu prihranjivanje pašnjaka s oko 70 g Se ha<sup>-1</sup> kao Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ili Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> je uzrokovalo povišene koncentracije Se koje su otrovne za stoku tijekom razdoblja duljeg od godinu dana nakon primjene (Grant 1965.). Visoke razine Se pronađene u biljnom tkivu su pripisane folijarnoj apsorpciji i rezultirale su unosu koji je bio veći nego da je Se primijenjen izravno na tlo (Adriano 2001.).

Lucerna uzgajana u polju na kiselim tlama s primijenjenih 1,12 kg Se ha<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> je sadržavala do 2,7 mg kg<sup>-1</sup>, unutar razmatranih sigurnosnih granica za stoku (Allaway i sur. 1966.). U drugom pokusu ječam uzgojen na kiselom tlu tretiranim do 2,24 kg Se ha<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> je stekao optimalnu razinu Se za sljedećih 5 godina (Gupta i Winter 1981.). Primjena elementarnog Se u razinama od 0,25 do 0,5 kg ha<sup>-1</sup> može pridonijeti adekvatnoj koncentraciji Se za dva usjeva lucerne (Carter i sur. 1969.).

Folijarna primjena Se je potencijalno učinkovita i sigurna metoda za povećanje koncentracije Se u krmi za ishranu stoke (Cary i Rutzke 1981., Gupta i sur. 1983a.). Jedna od glavnih prednosti kod folijarne primjene Se u odnosu na primjenu direktno na tlo je u tome da se izbjegava utjecaj koji bi uvjeti tla mogli imati na usvajanje biljaka. Također tretiranje sjemena sa Se se pokazalo učinkovitim kod povećanja koncentracije Se u biljkama (Gupta i sur. 1983b.). Primjenom otopine Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> na sjeme od 50 do 200 g ha<sup>-1</sup> proizvedena je krma koja sadrži više od 0,10 mg kg<sup>-1</sup> Se u trajanju od najmanje tri žetve (Adriano 2001.).

Gnojiva koja sadrže makronutrijente su drugi izvor Se u poljoprivredi, posebno fosfatna gnojiva. Koncentracija Se pronađena u fosfatnim stijenama u Floridi se kreće od 0,70 do 7,00 mg kg<sup>-1</sup> (Robbins i Carter 1970.), dok su uzorci fosfatnog gnojiva proizvedenog iz rudnika fosfata na zapadu Sjedinjenih Država iznosili od 1,4 do 178 mg kg<sup>-1</sup>. Stoga je razumno očekivati da se gnojidbom fosfatima može osigurati potrebna količina Se za stoku ako to gnojivo sadrži dovoljnu količinu Se (Adriano 2001.).

### 1.2.3. Izgaranje ugljena i njegovi ostaci

Izgaranje fosilnih goriva, uključujući ugljen, može predstavljati važan izvor Se u atmosferi (Hashimoto i sur. 1970.). Budući da se u termoelektranama godišnje proizvode velike količine ostataka ugljena (>100·10<sup>6</sup> tona godišnje), ovaj kruti otpad postaje potencijalno izvor Se u

okolišu. Selen iz letećeg pepela poprilično je dostupan biljkama, te bi trebala biti postavljena određena ograničenja u primjeni ovog nusproizvoda na tlo (Adriano i sur. 1980., Adriano i Weber 1998., Carlson i Adriano 1993.). Topljivost i ispiranje Se iz pepela ugljena može rezultirati toksičnim povišenjima Se u vodenom mediju. Na jezeru Belews u Sjevernoj Karolini kasnih 1970-ih došlo je do teškog trovanja ribe selenom u umjetnom jezeru koje je bilo onečišćeno letećim pepelom ugljena (Skorupa 1998.). Efluenti pepela koji su završili u jezeru sadrže 150 do 200  $\mu\text{g Se l}^{-1}$ . Iako je zabilježena prosječna vrijednost od 10  $\mu\text{g Se l}^{-1}$  jezerske vode, sa rasponom od 8 do 22  $\mu\text{g l}^{-1}$ , primijećene su visoke stope teratogenih riba koje se prvenstveno pripisuju toksičnom djelovanju Se. Do 1978. godine ostalo je samo četiri od prvobitno zabilježenih vrsta ribe koje su bili prisutne u jezeru (Adriano 2001.).

#### 1.2.4. Atmosfersko taloženje

Prirodni i antropogeni izvori Se doprinose oslobađanju ovog elementa u atmosferu, te on na kraju pada na površinu tla. Signifikantnost taloženja elemenata u tragovima, uključujući Se za obogaćenje tla i vegetacije je procijenjena u Ujedinjenom Kraljevstvu (Haygarth 1994.). Rezultati provedenih istraživanja su sažeti kao (Adriano 2001.):

1. Talozjenje je pridonijelo povećanju koncentracije Se u tlu za 15 % u prošlom stoljeću.
2. Talozjenje doprinosi između 33 i 82 % apsorbiranog Se u listovima biljke.
3. Na talozjenje utječe geografska blizina izvoru emisije, a najviše razine su povezane s industrijskim i obalnim zonama.
4. Tijekom zimskih mjeseci mokra depozicija je znatno veća, što vjerojatno odražava pretežnost procesa vlažnog uklanjanja u kombinaciji s klimatskim prilikama, temperaturnim inverzijama i okultnim taloženjem s višim stopama izgaranja i emisije.

### 1.3. Proizvodnja i upotreba selena

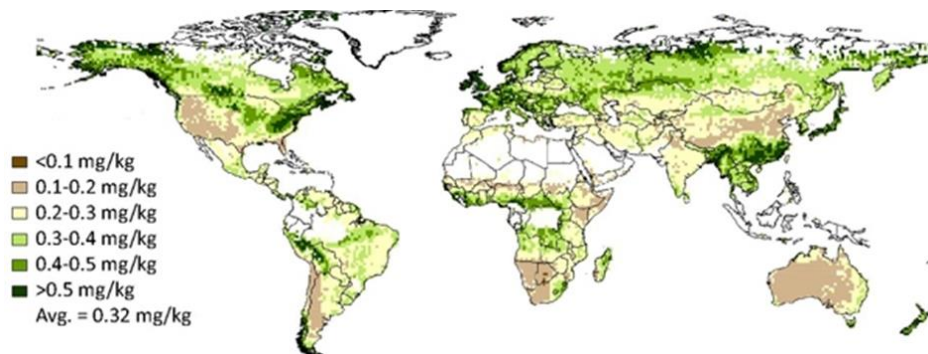
Primarna proizvodnja Se u 1995. godini je bila izračunata na 2,31 kt (Reimann i Caritat 1998.). On se komercijalno dobiva kao nusproizvod elektrolitskog rafiniranja Cu. U svijetu vodeći proizvođači Se uključuju Kanadu, Belgiju, Švedsku, Japan, Sjedinjene Države i Meksiko, oni daju zajedničku proizvodnju od preko 1600 tona Se godišnje. Dobiveni spojevi Se koriste se u uređajima s fotonaponskim pločama, kao svjetlomjer, fotometar, uređaj za brojanje, kontrolirani prekidači za svjetlo, kao i u kserografiji. Primjenjuje se kao bordo i narančasti pigment, u kombinaciji sa Cd sulfidom, za plastiku i keramiku. U povećanju otpornosti gume na toplinu, oksidaciju i abrazije, te u izradi stakla i kao mazivo za povećanje obradivosti nehrđajućeg čelika. Selen je antioksidans, što ga čini korisnim za uključiti u mineralna i biljna ulja, maziva i tinte (Adriano 2001.).

Relativno visoki udio Se (oko 20 % ukupne proizvodnje) se koristi kao dodatak prehrani za ljude i životinje. Selen je relativno česta komponenta brojnih kozmetičkih proizvoda i lijekova kao terapijsko sredstvo, a od nedavno se koristi u kardiologiji kao glavni antioksidans. U

poljoprivredi se Se koristi kao dodatak (uglavnom kao natrijev selenit,  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) insekticidima, gnojivima i folijarnim raspršivačima (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

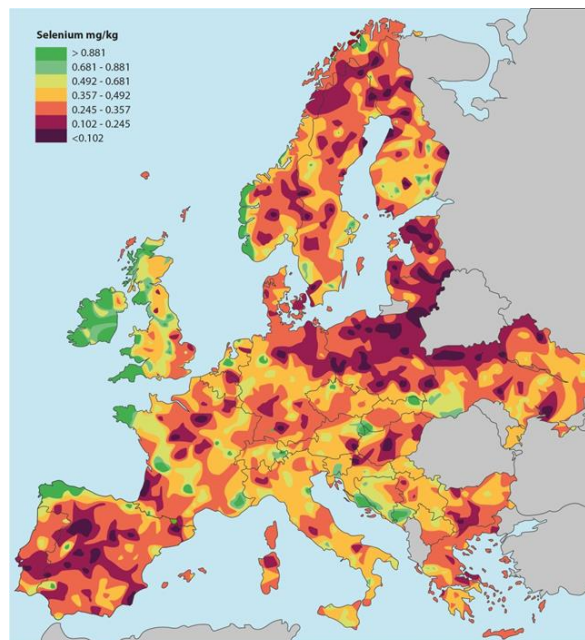
## 1.4. Selen u tlu

Količina Se prisutnog u tlu nam može dati naznake za količinu Se u biljkama i prehrani životinja. Sadržaj Se u tlu ovisi o njegovom matičnom supstratu (Wells 1967.). Prosječni sadržaj Se u tlu je oko  $0,33 \text{ mg kg}^{-1}$ , ali raspon njegovih koncentracija vrlo je širok, od  $0,005$  do  $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Druga istraživanja ukazuju na raspon od  $0,03$  do  $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti od  $0,40 \text{ mg kg}^{-1}$  (Slika 2.3.1. i Slika 2.3.2.) (Adriano 2001.).



Slika 2.3.1. Globalna distribucija selena

Izvor: <https://www.supporthealth.com.au/health/selenium/>



Slika 2.3.2. Distribucija selena u Europi

Izvor: <https://www.pharmanord.com/history-of-selenium-research>

Sadržaj Se u tlu i njegova pokretljivost je privukla veliku pažnju u svijetu, posebno u zemljama u kojima je prepoznat njegov nedostatak u ljudima i životinjama. Međutim, povišenje koncentracije Se u tlu nekih regija, što zbog geokemijskih, što zbog antropogenih čimbenika,

također je zabrinjavajući. Tla koja su razvijena na seleniferanom matičnom supstratu (npr. Kredni vapnenac) i tla kontaminirana selenom iz vode za navodnjavanje i/ili industrijskih postrojenja stvaraju zabrinutost za okoliš (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Raspon od 1 do 6 mg kg<sup>-1</sup> je poprilično normalan za seleniferna tla (Byers i sur. 1938.). Tlo Velike nizine (Great Plains) je uglavnom alkalno i sadrži Se u rasponu od 6 do 28 mg kg<sup>-1</sup>, te je ono uzrokovalo otrovanje stoke selenom. Seleniferna tla u tri Kanadske provincije su pokazala koncentracije Se od 0,10 do 6 mg kg<sup>-1</sup> (Byers i Lakin 1939.). Dok neka tla u Ujedinjenom Kraljevstvu imaju koncentraciju Se od 0,90 do 91,4 mg kg<sup>-1</sup> (Nye i Peterson 1975.). Međutim, normalna tla u Ujedinjenom Kraljevstvu prosječno sadrže samo 0,60 mg kg<sup>-1</sup>, s rasponom od 0,20 do 1,8 mg kg<sup>-1</sup> (Archer 1980.). U Novom Zelandu je predloženo rangiranje Se u tlu kako je prikazano u Tablici 2.3.1.

Tablica 2.3.1. Predloženo rangiranje Se u tlu Novog Zelanda

<0,30 mg kg <sup>-1</sup>	Vrlo nisko
0,30 – 0,50 mg kg <sup>-1</sup>	Nisko
0,50 – 0,90 mg kg <sup>-1</sup>	Prosječno
0,90 – 1,5 mg kg <sup>-1</sup>	Visoko
>1,5 mg kg <sup>-1</sup>	Vrlo visoko

Izvor: Wells 1967.

Pjeskovita tla razvijena u vlažnoj klimi imaju najmanju koncentraciju Se, posebno u podzolima. Prosječna koncentracija Se zabilježena u pjeskovitim tlima nekih zemalja je iznosila: 0,14 mg kg<sup>-1</sup> u Poljskoj, 0,14 mg kg<sup>-1</sup> u Litvi, 0,18 mg kg<sup>-1</sup> u Rusiji, 0,21 mg kg<sup>-1</sup> u Finskoj i 0,27 mg kg<sup>-1</sup> u Kanadi (Antapaitis i sur. 2004., Eurola i sur. 2003., Kabata-Pendias i Pendias 2001.). Obradiva tla u Švedskoj sadrže Se u rasponu od 0,11 – 0,53 mg kg<sup>-1</sup>, srednje vrijednosti 0,23 mg kg<sup>-1</sup> (Eriksson 2001). Uobičajeni raspon Se u tlu Novog Zelanda iznosi 0,3 - 0,9 mg kg<sup>-1</sup>, a u površinskim slojevima 0,1 - 4,0 mg kg<sup>-1</sup>. Veći sadržaj Se uočava se u površinskom sloju šumskog tla, organskim tlima bogatim vapnencima i vulkanskim tlima (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Glavni čimbenici koji kontroliraju oblik Se i njegovo ponašanje u tlu su redoks potencijal (Eh) i pH. Međutim, nekoliko drugih parametara poput liganada, gline i hidroksida također igraju vrlo značajnu ulogu (Tablica 2.3.2. i 2.3.3.) (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.). Nakamaru i sur. (2005.) su priopćili da su glavni čimbenik kod adsorpcije Se u Japanskim poljoprivrednim tlima aktivni Al i Fe.

Tablica 2.3.2. Čimbenici tla koji utječu na mobilnost selena

<b>Parametar tla</b>	<b>Oblik Se</b>	<b>Mobilnost</b>
<b>pH</b>		
Visoki	Selenati	Visoka
Neutralan	Seleniti	Umjerena
Niski	Selenidi	Niska
<b>Eh</b>		
Visoka oksidacija	Seleniti	Visoka
Niska oksidacija	Selenidi	Niska
<b>Hidroksidi (Fe, Mn)</b>		
Visok sadržaj	Apsorbirani svi Se oblici	Niska
Nizak sadržaj	Lagana apsorpcija	Visoka
<b>Organska tvar</b>		
Nerazgrađena	Apsorbirani svi Se oblici	Niska
Razgrađena	Složeni	Visoka
Pojačana biometilacija	Hlapljiv	Visoka
<b>Glina</b>		
Visok sadržaj	Apsorbirani svi Se oblici	Niska
Nizak sadržaj	Topivi su svi Se oblici	Visoka
<b>Interakcije sa</b>		
S, P i N	Antagonistički učinci	Poprilično niska

Izvor: Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.

Tablica 2.3.3. Utjecaj pH tla na dobivanje topivih oblika selena

<b>Redoks potencijal (Eh, mV)</b>	<b>pH</b>	<b>Oksidacijsko stanje Se</b>	<b>Glavni oblici Se u otopini tla</b>
Visoki, >400	7	+6	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> selenati
	<2	+6	SeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Srednji, 200 - 400	>7	+4	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> seleniti
	<7,3	+4	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Niski, <200	>3,8	-2	HSe <sup>-</sup> selenidi
	<3,8	-2	H <sub>2</sub> Se <sup>0</sup>

Izvor: Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.



Oblik Se u tlu određuje njegovu pokretljivost i bioraspoloživost biljkama i životinjama. Selen u prirodi možemo pronaći u četiri oksidacijska stanja: VI (selenat), IV (selenit), 0 (elementarni Se) i -II (selenid). U otopini tla su prisutna prvenstveno tri oksidacijska stanja:

1. Selenati (VI):  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$
2. Seleniti (IV):  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$
3. Selenidi (-II):  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{HSe}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{R}_2\text{Se}$

Selenati ( $\text{Se}^{6+}$ ) su pokretni u anorganskim oblicima, posebice u neutralnim i alkalnim tlima i ne apsorbiraju se na seskviokside, posebno  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Seleniti ( $\text{Se}^{4+}$ ) su slabo pokretni u neutralnim i kiselim tlima vlažnih umjerenih područja i lako se apsorbiraju na seskviokside i organske tvari. Selenidi ( $\text{Se}^{2-}$ ) su poprilično nepokretni u kiselim tlima zbog stvaranja stabilnih mineralnih i organskih spojeva (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Akumulacija Se u površinskom horizontu tla najčešće je rezultat njegove adsorpcije organskom tvari. Apsorbirani oblici Se u tlu iznose 15 do 40 %, a Se organski spojevi od 4 do 22 % ukupnog Se (Kabata-Pendias 1998.). Nakamaru i sur. (2005.) su otkrili da je 80 do 100 % apsorbiranog Se bilo u frakcijama vezanim za Al (28 – 78 %) i Fe (14 – 53 %). Koncentracija i oblik Se u otopini tla je određen raznim fizikalno-kemijskim i biološkim čimbenicima, a uobičajeni anorganski anioni prisutni su  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_4^-$ ,  $\text{HSeO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4^-$  (Haygarth 1994., Kabata-Pendias i Sadurski 2004.).

U uvjetima visoke oksidacije  $\text{SeO}_4^{2-}$  je prevladavajuća vrsta u otopini i u kiselim i alkalnim tlima (Elrashidi i sur. 1987., Elrashidi i sur. 1989.).  $\text{HSeO}_3^-$  je pretežito u kiselim tlima, a  $\text{SeO}_3^{2-}$  je glavna vrsta u alkalnim tlima. Anion  $\text{SeO}_3^{2-}$  se lako adsorbira na oksidima i taloži se poput  $\text{Fe}(\text{SeO}_3)_3$ , dok se  $\text{SeO}_4^{2-}$  vrlo slabo adsorbira, posebno pri visokom pH. Stoga se pokretni i lako raspoloživi Se nalazi u alkalnim dobro prozračenim tlima, najčešće u aridnim i semiaridnim regijama (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Može se očekivati visoka pokretljivost Se u tlima s visokim pH i Eh, a niska pokretljivost u tlima s visokim sadržajem hidroksida, organskih tvari i frakcija gline. U kiselim tlima Se će se pojaviti kao  $\text{Se}^{4+}$ , jako apsorbiran od strane Fe oksida kako bi se dobio željezni selenit ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3$ ) i željezni selenid ( $\text{FeSe}$ ). Maksimalna adsorpcija Se se odvija pri pH 3 – 5 i smanjuje se kako pH raste. U alkalnim tlima prevladava  $\text{Se}^{6+}$  oblik koji je vrlo slabo adsorbiran. Stoga se selenati ( $\text{Se}^{6+}$ ) javljaju u topivom obliku u tlima aridnih i semiaridnih područja (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

## 1.5. Selen u vodi

Prirodne izvorske vode obično sadrže  $<1 \mu\text{g l}^{-1}$  Se. Procijenjeno je da se u more godišnje unosi 7,7 – 8,0 kt Se (Schrauzer 2004.). Organski selenid, dimetil selenid,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ , čini oko 80 % ukupnog otopljenog Se u površinskoj vodi oceana (Steinnes 2003.). Koncentracija Se u morskoj vodi varira između 0,1 i 0,35  $\mu\text{g l}^{-1}$ , dok je u oceanima 0,2  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Reimann i Caritat 1998.). Prema drugim izvorima, prosječna razina Se u oceanima je 0,09  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Schutz i

Turekiam 1965., Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.), a u Tihom oceanu oko  $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Nozaki 2005.).

Procijenjeno je da se u rijeke godišnje unosi 2,6 kt Se (Gaillardet i sur. 2003.), a oko 150 000 – 460 000 t se taloži u obliku letećeg pepela od ugljena (Andren i Klein 1975., Doran 1982.). Prosječna globalna koncentracija Se u riječnim vodama je  $0,07 \mu\text{g l}^{-1}$ , s rasponom od  $0,02 - 0,5 \mu\text{g l}^{-1}$  (Gaillardet i sur. 2003.). Međutim, neke rijeke kao Colorado rijeka sadrže Se u rasponu od  $1 - 4 \mu\text{g l}^{-1}$ , iako su zabilježene i mnogo veće vrijednosti kao  $400 \mu\text{g l}^{-1}$  (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.). Smatra se da je najveći dio ovog Se iz industrijskih postrojenja. Rafinerije nafte doprinose do 75 % ukupnog Se koje ulazi u zaljev San Francisco (Plant i sur. 2004.). Provedena su istraživanja na otpadne vode ispuštene iz rafinerija nafte u zaljevu San Francisco, te je utvrđena prosječna koncentracija selena od  $67 \mu\text{g l}^{-1}$  u rasponu od  $6,6 - 156 \mu\text{g l}^{-1}$  (Barceloux 1999., Cutter 1989.).

Uobičajeni raspon Se u kišnicama je  $0,04 - 1,4 \mu\text{g l}^{-1}$ , a u polarnom ledu iznosi  $0,02 \mu\text{g l}^{-1}$  (Plant i sur. 2004.). Koncentracija Se u kišnici poluotoka Kola u Rusiji iznosi  $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$  i povećava se do  $0,9 \mu\text{g l}^{-1}$  u onečišćenom području (Reimann i Caritat 1998.). Kišnica prikupljena tijekom istraživanja 1999. godine u Švedskoj sadržavala je prosječno  $0,15 \mu\text{g l}^{-1}$  Se i maksimalnu vrijednost od  $0,26 \mu\text{g l}^{-1}$  (Eriksson 2001.).

Podzemne vode obično sadrže više koncentracije Se nego površinske vode. Izrazito visoke razine Se, do  $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ , nalaze se u podzemnim vodama nekih regija Kine. Također vode slanih, selenifernih područja u nekim aridnim dijelovima pojedinih zemalja (SAD, Kina, Pakistan, Venezuela) mogu sadržavati Se  $> 2000 \mu\text{g l}^{-1}$  (Plant i sur. 2004.). Obično se labilni Se u tlu i atmosferski Se talože na površinu tla brzo ispiru u podzemne vode (Haygarth 1994.). Wang i sur. (1994.) su utvrdili da su se razine Se u potocima i riječnim vodama Finske povećale do  $180 \mu\text{g l}^{-1}$ , a u sedimentu do  $4 \text{mg kg}^{-1}$  nakon programa gnojidbe Se.

Dopuštenu količinu Se u vodi namijenjenoj za piće je utvrdilo World Health Organization (Svjetska zdravstvena organizacija) kao  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ , dok se u SAD-u kreće između  $10$  i  $45 \mu\text{g l}^{-1}$ . Maksimalna dopuštena razina onečišćenja vode Se u državama SAD-a iznosi  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ , a granična vrijednost Se u vodi za navodnjavanje je  $20 \mu\text{g l}^{-1}$  (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.). U Hrvatskoj maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) Se u vodi za piće iznosi  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  (Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 26/2020). Utvrđena je prosječna koncentracija selena od  $280 \mu\text{g l}^{-1}$  u kanalizaciji,  $45 \mu\text{g l}^{-1}$  u primarnoj otpadnoj vodi i  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  u sekundarnoj otpadnoj vodi (Baird i sur. 1972.). U tablici 2.4.1. su prikazane Granične vrijednosti u Hrvatskoj za emisiju Se u otpadnoj vodi (Narodne novine, 26/2020.).

Tablica 2.4.1. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama

	<b>Površinske vode</b>	<b>Sustav javne odvodnje</b>
<b>Selen</b>	$20 \mu\text{g l}^{-1}$	$100 \mu\text{g l}^{-1}$

Izvor: Narodne novine, 26/2020.

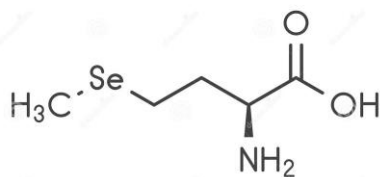
## 1.6. Selen u biljkama

Iako Se nije esencijalan element za biljke (Whanger 2002.), on se dodaje u tlo kako bi osigurali da prehrambeni proizvodi sadrže odgovarajuće količine Se za prehrambene potrebe. Biljke usvajaju Se te ga ugrađuju u svoje proteine i aminokiseline (Shrift 1973.). Mogu akumulirati velike količine Se koje mogu djelovati toksično na ljude i životinje (Ellis i Salt 2004.). Većina biljaka sadrži poprilično nisku koncentraciju Se, oko  $25 \mu\text{g kg}^{-1}$  i rijetko prelazi  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Dok su neke biljke pokazale sposobnost akumulacije preko  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Bioraspoloživost selena ovisi o njegovoj koncentraciji u tlu, gnojivu, klimi (oborinama), aeraciji, pH tla itd. (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Biljke prvenstveno selen uzimaju iz tla kao selenat,  $\text{SeO}_4^{2-}$  ili selenit,  $\text{SeO}_3^{2-}$  (Ellis i Salt 2003.). Selenat nalazimo u alkalnom tlu, dok selenit nalazimo u tlu s neutralnim pH (Goh i sur. 2004.). Ukoliko je kiselo tlo ili slabije aerirano, selen može stvarati netopive komplekse sa  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  i postati teško raspoloživ. Prema ispitivanjima biljke koje su rasle u tlu čiji pH iznosi 6 apsorbirale su 47 % Se u lišće raži, a povećanjem pH na 7 apsorpcija je porasla na 70 % u odnosu na prije (Haygarth i sur. 1995.). Selenat se lakše transportira iz korijena u nadzemne dijelove biljke nego organski oblik selena ili selenit (Terry i sur. 2000.). Distribucija selena u biljci nakon apsorpcije ovisi o vrsti, fiziološkom stanju biljke i fazi razvoja.

Sadržaj Se u usjevu je nedavno dobio veliku pažnju zbog njegove važnosti u prehrambenoj industriji. Stoga se najviše raspoloživih podataka odnosi na prehrambene kulture i krmne biljke. Žitarice kao najveći izvor Se u prehrani se najviše analiziraju. Općenito, prosječne koncentracije Se u zrnju veće su u zemljama s aridnom klimom nego u zemljama s vlažnom klimom (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.). Izuzetak je Finska koja je primijenila program dodavanja Se gnojivima. Prosječni sadržaj Se u nekim prehrambenim kulturama u Finskoj, nakon programa suplementacije Se, varirao je u razdoblju od 1989. do 2001., krumpir  $31 - 110 \mu\text{g kg}^{-1}$ , mrkva  $20 - 40 \mu\text{g kg}^{-1}$ , kupus  $160 - 580 \mu\text{g kg}^{-1}$  i jagode  $10 - 11 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Euroła i sur. 2003.). Sve prehrambene biljke koje su se kultivirale u seleniferim ili Se kontaminiranim tlima sadrže mnogo više Se nego biljke koje su se uzgajale na tlima s niskim Se.

Biljke putem selenometionina (Slika 2.5.1.) sintetiziraju aminokiseline koje čine preko 50 % ukupnog Se u žitaricama, ali i većini krme (Olson i sur. 1976., Olson i Palmer 1976.). Najveće se koncentracije selenometionina skladište u korijenju i sjemenu, dok se niže koncentracije ove aminokiseline skladište u stabljici i listovima (Schrauzer 2003.). Najbogatiji izvor Se za ljude su brazilski oraščići, u kojima se selenometionin javlja kao najzastupljenija aminokiselina (Vonderheide i sur. 2002.).



Slika 2.5.1. Kemijska struktura selenometionina (SeMet)

Izvor: <https://www.dreamstime.com/selenomethionine-amino-acid-molecule-selenium-containing-natural-analog-methionine-skeletal-formula-image187168121>

Pšenica koja je proizvedena u Sjevernoj ili Južnog Dakoti u SAD-u sadrži  $> 2 \text{ mg Se kg}^{-1}$ , u Novom Zelandu  $0,11 \text{ mg Se kg}^{-1}$ , a na tlima siromašnim selenom u Kini samo  $0,005 \text{ mg Se kg}^{-1}$  (Combs i Combs 1986.). Količina Se prisutnog u žitaricama na svjetskoj razini se procjenjuje oko  $100 - 800 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  (Fordyce 2005.). Prosječna vrijednost Se kreće se od  $142$  do  $970 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  za zemlje s visokim razinama Se u zrnu i od  $14$  do  $90 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  za zemlje s niskom razinom Se u zrnu. Međutim dodavanjem Se u tlo (oko  $10 \text{ g ha}^{-1}$ ) utjecalo je na njegov sadržaj u zrnu ječma i zobi, i kretao se od  $19$  do  $260 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  ili od  $32$  do  $440 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  (Gupta i Gupta 2000.). Prehrambene kulture u SAD-u sadrže  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ . Njegova je prosječna koncentracija veća u korijenju i gomoljima ( $13 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  u krumpiru i  $17 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  u mrkvi) nego u voću (od  $1 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  u naranči do  $4 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  u jabukama) (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Mahunarke (djetelina i lucerna) obično sadrže više Se nego trave. Najviši prosjek Se kod mahunarki je zabilježen u Indiji i SAD-u, od  $320$  do  $672 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , dok za ostale zemlje varira od  $15$  (Kanada) do  $90 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  (Njemačka). Prosječne vrijednosti Se u travama variraju od  $13$  (u Kanadi) do  $352 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  (u Indiji). Kao što navodi Oldfield (2002.) ponekad trava (*Agrostis tenuis*) može nakupiti 2 do 7 puta više Se od bijele djeteline (*Trifolium repens*). Selen se lako apsorbira izravnim taloženjem iz atmosfere, što jasno pokazuje njegovo veliko nakupljanje u mahovinama i gljivama. Također trave, jednosupnice i dvosupnice apsorbiraju hlapljivi Se iz atmosfere preko površine lista. Haygarth (1994.) je utvrdio da apsorpcija Se u biljkama izravnim atmosferskim taloženjem doprinosi 33 do 82 % ukupne količine Se u biljkama. Mahovine iz Skandinavskih zemalja sadrže Se u prosjeku od  $390 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  do  $2900 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  (Berg i Steinnes 1997.). Mahovine uzorkovane u Njemačkoj od 1995. do 1996. sadržavale su Se u rasponu od  $<140$  do  $>560 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , a povećane koncentracije Se primijećene su u zapadnim i istočnim teško industrijskim regijama (Oldfield 2002.).

Biljke su podijeljene u tri kategorije: (i) biljke obligatne akumulatore koje sadrže velike količine Se i kojima je vjerojatno potreban ovaj element, (ii) biljke fakultativne akumulatore koje apsorbiraju oko  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , i (iii) biljke neakumulatore (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Biljke koje se smatraju obligatorni akumulatori i sadrže velike količine Se koji pohranjuju u listovima i stabljikama su *Astragalus*, *Oenopsis*, *Stanleya*, *Xylorhiza* i *Machaeranthera* (Terry i sur. 2000.). Ove biljke mogu akumulirati znatno više od  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  kada se uzgajaju na tlima bogatim Se, ali čak i kada se uzgajaju na tlima s malim i srednjim sadržajem Se, može akumulirati do  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ . Kod određenih vrsta *Astragalus* zabilježen je sadržaj Se  $> 5000 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  (Streit i Stumm 1993.), te one predstavljaju jedan od primarnih izvora mogućih otrovanja

Se kod životinja. Biljke koje spadaju pod fakultativne akumulatore također akumuliraju značajne količine Se čak i kad je u pitanju tlo koje nije bogato selenom. Najznačajniji rodovi su *Astragalus*, *Aster*, *Atriplex*, *Comandra*, *Castilleja*, *Brassica*, *Grazyia*, *Gutierrezia*, *Grindelia*, *Machaerantheran* (Terry i sur. 2000.). Biljke koje nisu akumulatori i sadrže obično ispod  $30 \mu\text{g kg}^{-1}$  u poljskim uvjetima smatramo biljke neakumulatore (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

## 1.7. Utjecaj selena na životinje

Značajnost Se u prehrani je prepoznata 1957. godine kada je utvrđeno da ima komplementarnu ulogu vitaminu E u prevenciji nekroze jetre i eksudativne dijateze kod pilića i štakora koje su posljedica pogrešaka u hranjenju (Mayland 1994.). Nedostatak kao i višak Se kod domaćih životinja je češće utvrđen nego kod ljudi, te većina vrsta treba 3 – 6 puta veći unos Se od ljudi. Stoga dodavanje selenometionina u hranu je postalo sve češće u prehrani životinja, naročito u područjima s niskom koncentracijom Se. Pripravci koji sadrže Se mogu se pronaći u prodaji, a samoliječenje je danas rašireno u mnogim zemljama. Međutim, zbog toksičnih svojstava Se, čak i u malim dozama, rizici povezani s uporabom ili zlouporabom ne smiju se podcjenjivati (Slika 2.6.1.).



Slika 2.6.1. Deformacija kopita uzrokovana otrovanjem selenom

Izvor: [https://www.vetfood.theclinics.com/article/S0749-0720\(20\)30057-8/abstract](https://www.vetfood.theclinics.com/article/S0749-0720(20)30057-8/abstract)

Prema Njemačkim propisima, optimalna koncentracija Se u serumu stoke se kreće od 80 do  $300 \mu\text{g l}^{-1}$ , dok prema odredbama Češke Republike između 40 do  $150 \mu\text{g l}^{-1}$  (Kvicala i sur. 2002.). Krma s koncentracijom Se iznad  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  zadovoljava potrebe većine životinja. Pri nižim koncentracijama Se u krmi, njegova razina u ovčjoj krvi se smanjuje ispod  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  (Kabata-Pendias i Pendias 1999.).

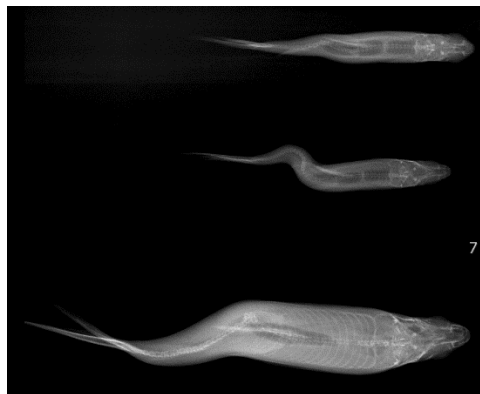
Se je važan sastojak glutation peroksidaze, glavnog staničnog antioksidativnog enzima, koji može pretvoriti slobodne radikale u perokside, dok vitamin E uklanja slobodne radikale i neutralizira njihove potencijalne štetne učinke. Prisutan je u organskoj formi u krmi kao selenoaminokiselina, pri čemu je SeMet (selenometionin) zastupljena s više od 50 % kao esencijalna aminokiselina (Schrauzer 2006., Schrauzer 2003.).

Prije se kao dodatak prehrani najviše koristio Se u obliku selenita ili selenata. Seleniti su lakše dostupni za životinje, te mogu biti toksičniji od selenida i selenata. Međutim, sada se sve više potiče primjena organskih spojeva selena. Jedan takav dodatak je u obliku gljivice obogaćene Se pod nazivom Sel-Plex tvrtke Alltech, SAD. Životinje koje su dobivale Se kao dodatak u prehrani proizvodile su mlijeko, jaja i meso koje sadrži odgovarajuće količine Se za prehrambene potrebe ljudi (Surai 2006.).

Prema istraživanjima provedenim u Kini, toksikoza Se kod životinja će se javljati u regijama s pretežito alkalnim tlama i Se obogaćenim tresetom, s visokim omjerom dostupnog Se. *Alkali disease* (alkaloza ili alkalna bolest) se javlja kada se stoka hrani žitaricama koje sadrže 3 – 20 mg Se kg<sup>-1</sup>. Schrauzer (2003.) je proučavao toksično djelovanje Se na makake, nakon 30 dana primanja maksimalne podnošljive doze Se, koja je iznosila 188 µg kg<sup>-1</sup> njihove tjelesne težine dnevno.

Moguće su pojave specifičnih poremećaja koji uključuju eksudativnu dijatezu i povećanu embrionalnu smrtnost kod peradi. Mišićna distrofija najviše pogađa ribe i ptice. Nedostatak Se kod krava može prouzročiti zaostajanje posteljice, dok kod svinja može izazvati *Mulberry* bolest srca (distrofija srca miokarda).

Simptome Se toksikoze kod životinja karakterizira tupost i nedostatak vitalnosti (alkaloza ili alkalna bolest), gubitak tjelesne težine, gubitak dlake, deformacija i neurednost kopita, deformacija kralježnice, hipotermija, dermatitis, suhoća kože (kseroza), upala usana (heilitis), ukočenost i hromost (Slika 2.6.2.). Iako za sada nema dokaza o toksičnosti selenometionina (SeMet) kod ljudi, primijećen je kod životinja, premda ne tako ozbiljno kao onaj od selenata.



Slika 2.6.2. Deformacije kralježnice u ribi uzrokovana otrovanjem selenom

Izvor: <https://www.fisheries.noaa.gov/feature-story/spinal-deformities-sacramento-san-joaquin-delta-fish-linked-toxic-mineral-selenium-new>

### 1.7.1. Selen u proizvodima životinjskog podrijetla

Meso se smatra važnim izvorom Se u prehrani ljudi naročito u područjima sa tлом koje je siromašno Se, tu se ubraja većina Europskih država kao i Hrvatska. Provedena istraživanja u

Hrvatskoj ukazuju kako je povrće siromašno Se, te su mesni proizvodi, meso i jaja primarni izvor ovog mikroelementa (Klapec i sur. 2004.).

Brojnim istraživanjima je potvrđeno kako primjena organskog selena doprinosi povećanju ukupne količine Se u mesu, te istovremeno povećanju preradbenih, prehrambenih i senzoričkih svojstava s ciljem očuvanja zdravstvene ispravnosti za vrijeme pohrane pri različitim vremenskim uvjetima i temperaturama. Međutim, dodavanjem Se u hranu u višim koncentracijama može imati toksično djelovanje i rezultirati toksikozom (Pušić i sur. 2011.). Dodavanje antioksidansa, poput vitamina E ili selena, tijekom tehnološke obrade ili direktno u hranu za životinje se smatra jednim od prihvatljivih metoda u očuvanju senzoričkih svojstava mesa. Iz tog razloga se preko tri desetljeća Se dodaje u hranu za životinje u anorganskom obliku kao selenit ili selenat. Međutim provedena su i brojna istraživanja učinka organskog selena na reproduktivna i proizvodna svojstva. Više se koristi anorganski oblik Se od organskog. Međutim, to je više iz financijskih razloga, ali i djelomično zbog manjka informacija o primjeni selenometionina. Javlja se sve veća potreba za unos Se, stoga se smatra da je hrana obogaćena Se izrazito vrijedna. Utjecaj dodatka Se očituje se višim pH i boljim zadržavanjem vode (Pušić i sur. 2011.).

Daun i Akesson (2004.) su istraživali koncentraciju Se prisutnu u prsnom i bedrenom mišiću brojnih vrsta janjaca i peradi. Istraživanje je utvrdilo da se više koncentracije Se nalaze u bedrenom mišiću kod janjaca, dok su u mesu peradi niže i poprilično ujednačene. Meso peradi je visokovrijedna hrana i smatra se važnim izvorom mikroelemenata i bjelančevina. Meso peradi s niskim pH ima malu sposobnost vezati vodu što rezultira povećanjem otpuštanja mesnog soka (Froning i sur. 1978., Barbut 1993., Northcutt i sur. 1994.). Edens (1997.) i Mahan i sur. (1999.) su utvrdili da dolazi do znatnog smanjenja otpuštanja mesnih sokova u mesu peradi hranjene s hranom kojoj je sadrži organski Se umjesto anorganskog. Ove rezultate potvrdili su i Choct i sur. (2004.), Downs i sur. (2000.) i Hess i sur. (2003.). Adler (1993.) je utvrdila da količine Se prisutne u mesu i jetri peradi čini tu hranu visokovrijednim izvorom Se za prehranu ljudi i da u usporedbi s ostalim Europskim državama svinjsko meso dobiveno u Hrvatskoj je znatno siromašnije Se. Radi izostanka kontroliranog dodavanja Se u prehrani goveda, meso junadi ima najnižu količinu selena. Wang i sur. (2009.) su utvrdili da hranjenje kokoši nesilica sa hranom koja je obogaćena metioninom i organskim Se, može do određene mjere popraviti sposobnost vezanja vode, oksidativnu stabilnost i boju mesa kod muških potomaka.

Avanzo i sur. (2001.) su otkrili da pilići hranjeni hranom koja je imala manjak Se i vitamina E su počeli postepeno razvijati simptome eksudativne dijateze. Prema Edens (1996.) dodatak organskog oblika Se može rezultirati nizom poboljšanja kod proizvodnje pilića pri čemu dolazi do smanjenja gubitka vode iz prsnih mišića, povećava se prinos bataka i bedrenog mišića, te poboljšava otpornost životinje na stres uzorkovan intenzivnom proizvodnjom. Također je Edens (2001.) potvrdio kako su pilići hranjeni s hranom obogaćenom organskim Se znatno otporniji na infekciju crijeva koja je uzrokovana enteropatogenim sojem *Escherichia coli*.

Mahan i sur. (1999.) su svinje hranili sa hranom u koju je dodan organski i anorganski Se, zatim su određivali koncentraciju Se prisutnu u mesu, a kvalitetu trupova su procjenjivali na osnovi boje mesa, pH i otpuštanju mesnog soka. Dodatak organskog i anorganskog Se nije imao utjecaj na rast i na karakteristike trupova svinja, međutim doveo je do povećanja količine Se u mesu, osobito kod primjene organskog Se. Međutim, pri dodatku anorganskog Se primijećeno je veće otpuštanje mesnog soka i pojava blijedog mesa.

Značajnost Se utvrđena je u akvakulturi i on se smatra esencijalnim mineralom potrebnim za uzgoj lososa u Čileu (DE Lyons 1998.). O njemu su ovisna tri čimbenika kakvoće: tekstura, boja mesa i taloženje pigmenta. Primjenom 0,25 mg Se kg<sup>-1</sup> hrane će rezultirati poboljšanjem teksture mesa i boje, a naročito je uvećano taloženje pigmenta.

Prema provedenim istraživanjima utvrđeno je da je biljna hrana znatno siromašnija Se, stoga se proizvodi životinjskog podrijetla smatraju primarnim izvorom ovog mikroelementa u ljudskoj prehrani (Pušić i sur. 2011.).

## **1.8. Utjecaj selena na ljude**

Prvobitna briga populacije za Se je njegov nedostatak u prehrani ljudi. Ovo je problem koji se javlja na područjima Sjeverne Amerike, Kine i Europe, posebno u Skandinaviji, gdje tlo sadrži premalo Se (Adriano 2001.). U Finskoj je sadržaj Se u obradivom tlu relativno nizak, od 0,20 do 0,30 mg kg<sup>-1</sup> (Aro i sur. 1998.). Klimatski uvjeti, nizak pH i visok sadržaj Fe u tlu pogoduju imobilizaciji Se, a time i niskom unosu Se u usjeve. Istraživanja mineralnog sastava finske hrane provedena krajem 1970-ih je utvrdila da svi poljoprivredni proizvodi iz Finske sadrže vrlo male količine Se. Iako u Finskoj nisu uočeni značajni poremećaji u populaciji koji bi bili uzrokovani nedostatkom Se, smatra se da njegov niski unos je jedan od uzroka povećanog rizika od smrti zbog kardiovaskularnih poremećaja i određenih vrsta karcinoma (Salonen i sur. 1982., 1984.).

Hrana je primarni izvor Se za ljude i zbog razlika u prehranbenim navikama, njegov unos znatno varira (Tablica 2.7.1.). Procijenjeni unos Se za američku populaciju kreće se od 71 do 152 µg dnevno (ATSDR 1989.). Međutim, za sjeveroistok SAD-a zabilježeno je 62 µg dnevno što je znatno niže (Schroeder i sur. 1970.). Dok su u Kanadi unosi od 113 do 220 µg, u Nizozemskoj 110 µg, Italiji 141 µg, Francuskoj 166 µg, Novom Zelandu 25 µg, Japanu 208 µg, Ujedinjenom Kraljevstvu 200 µg i Njemačkoj 60 µg Se dnevno. Američko Ministarstvo poljoprivrede preporučilo je dnevni unos od 100 do 200 µg Se (Shamberger 1981.).



Tablica 2.7.1. Vrijednosti Se u vodi za piće, hrani i krmi

	Nedostatak	Optimalno	Toksično
Stočna hrana ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	< 40	100 – 3000	>3000
Ljudska hrana ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	< 50	100 – 3000	>3000
Ljudska prehrana ( $\mu\text{g dan}^{-1}$ )	< 40	40 – 200	>400
Pitka voda ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	-	10	>10

Izvor: Kabata-Pendias i Pendias 1999., ATSDR 2002., Fordyce 2005.

Tkivo sisavaca sadrži Se u rasponu od  $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$  u srčanom tkivu do  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$  u mišićima. Prosječni sadržaj Se u ljudskom mekom tkivu procjenjuje se na  $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$  (Li 2000.). Prema Zduńska i sur. (1994.) koncentracija Se u bubrezima ljudi iz Europskih država je iznosila  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$  u Bugarskoj,  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$  u Njemačkoj i  $1,9 \text{ mg kg}^{-1}$  u Italiji. Determinirano je da prosječna koncentracija Se u ljudskoj krvi iznosi  $107 \mu\text{g l}^{-1}$ , serum  $80 \mu\text{g l}^{-1}$ , mokraća  $22 \mu\text{g l}^{-1}$  i mlijeko  $13 \mu\text{g l}^{-1}$ . Razina Se potrebna za optimalnu aktivnost glutacion peroksidaze iznosi  $100 \mu\text{g l}^{-1}$ . Europska populacija prema provedenim istraživanjima ima prosječnu koncentraciju Se u krvi od oko  $45 \mu\text{g l}^{-1}$  u Srbiji do  $90 \mu\text{g l}^{-1}$  u Francuskoj, Italiji i Švedskoj (Rayman 2000.). U Finskoj razina Se u serumu je bila od  $0,63$  do  $0,76 \mu\text{mol l}^{-1}$ , a nakon dodavanja Se gnojivima, povećao se na raspon od  $1,2$  do  $1,4 \mu\text{g l}^{-1}$  (Hartikainen 2005.).

Nedostatak Se kod ljudi je prvi put identificiran kao endemska kardiomiopatija, odnosno Keshan bolest u Kini i nekim dijelovima Rusije, a kasnije definirana kao Kashin-Beckova bolest. Identificirano je preko 20 strukturnih selenoproteina i katalitičkih selenoenzima u ljudskom metabolizmu, koji sudjeluju u antioksidacijskim i protuupalnim procesima, te u proizvodnji hormona štitnjače. Nedavno je prepoznata i njegova uloga u kemoprevenciji protiv HIV-a i AIDS-a (Clark i sur. 1996., Baum i sur. 2000.). Zabilježena je i korelacija manjka Se s kardiovaskularnim bolestima, cirozom i dijabetesom (Navarro-Alarcón i Lopez-Martinez 2000.).

Simptomi nedostatka Se kod ljudi su mišićna slabost i bol, upala mišića, krhke crvene krvne stanice, degeneracija gušterače, nenormalna obojenost kože, poremećaji rada srčanih mišića, produljeno stanje bolesti, podložnost raku, Keshanova bolest (KD, kardiomiopatija) i Kashin-Beckova bolest (KBD). Simptomi Se toksikoze kod ljudi karakterizira oštećenje jetre i bubrega, zgušnjavanje krvi, nekroza srca i jetre, kožne lezije, gubitak kose i noktiju, te mučnina i povraćanje (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Selen se smatra neophodnim za rad određenih enzima i proteina, posebno glutacion peroksidaze, enzim koji sprječava oksidativno oštećenje stanica različitim peroksidima. Rotruck i sur. (1973.) su prvi pokazali kako je Se obavezan sastojak ovog ključnog antioksidativnog enzima. U biološkim uzorcima identificirano je preko 100 Se-proteina, enzima i drugih spojeva. Najčešći organski spojevi su selenometionin (SeMet), selenocistein (SeCy), dimetilselenid (DMSe), dimetildiselenid (DMDS), selenometiltransferaza (SMT), Se-metilmetionin (SeMM), glutacion peroksidaza (GSH-Px) (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Prema Spallholz (2001.) selen i njegovi spojevi se odnedavno smatraju najučinkovitijim antioksidansima u prevenciji i liječenju raka. Selenometionin (SeMet) je uključen u oksidacijske procese kao promotor i inhibitor, a u suradnji s glutationom, SeMet djeluje katalitički kao stanični antioksidans (Schrauzer 2003.) i također pojačava antioksidativni učinak vitamina E. Smatra se da Se ima zaštitnu ulogu kod mnogih bolesti, kao srčana aritmija, ateroskleroza, ciroza jetre, rak (posebno debelog crijeva i prostate). Također služi kao učinkovit detoksifikator nekih metala, zbog njegove sposobnosti vezanja Cd, Pb, Hg i Ta što smanjuje njihovu toksičnost. Njegove imunološke funkcije povećavaju antibakterijsku i antivirusnu obranu organizma (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.).

Postoji interes za mjerenje raspoložive količina Se u hrani, zbog njegove važne uloge u prehrani ljudi i životinja. Najdostupniji su selenati ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) i Se-aminokiseline (selenocistein). Dostupnost Se je povećana u prehrani bogatoj metioninom i vitaminima E, A i C, dok dijeta obogaćena metalima i sumporom inhibira dostupnost Se (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007.). Suvišno unošenje As ubrzava izlučivanja Se, te rezultira smanjenju tjelesnog sadržaja ovog elementa. Prema Spallholz i sur. (2004.) primijećeno je da dodavanjem As krmivu za hranidbu životinja se suzbija toksičnost Se, dok su Wuyi i sur. (2003.) opisali mogućnost ublažavanja endemske arsenikoze dodavanjem Se.

Podnošljiva gornja razina unosa (TUL, *Tolerable upper intake level*) Se za odrasle iznosi  $400 \mu\text{g d}^{-1}$  i razina bez uočenih štetnih učinaka (NOAEL, *no-observed-adverse-effect level*) iznosi  $800 \mu\text{g d}^{-1}$  (Schrauzer 2004.). Preporučeni unos Se u velikoj mjeri ovisi o životnom stadiju čovjeka (Tablica 2.7.2.). Prema Combs (2001.) u svijetu postoji vrlo široki raspon unosa Se, između  $11$  i  $95 \mu\text{g osoba}^{-1} \text{d}^{-1}$  u većini Europskih zemalja i između  $60$  i  $350 \mu\text{g osoba}^{-1} \text{d}^{-1}$  u Kanadi, SAD-u, Venezueli, Japanu i Grčkoj. U Finskoj program dodavanjem Se gnojivima imao je primarni cilj povećati Se u žitaricama do  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , kako bi povećao unos Se na adekvatnu stopu od  $50$  do  $200 \mu\text{g osoba}^{-1} \text{d}^{-1}$  (Hartikainen 2005.).

Tablica 2.7.2. Preporučeni adekvatan unos (AI) Se i podnošljiva gornja razina unosa (TUL)

Dojenčad	AI	TUL
0 – 6 mjeseci	$2,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ (15 $\mu\text{g}$ dnevno)	45 $\mu\text{g}$ dnevno
7 – 12 mjeseci	$2,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ (20 $\mu\text{g}$ dnevno)	60 $\mu\text{g}$ dnevno
<b>Djeca</b>		
1 – 3 godine	20 $\mu\text{g}$ dnevno	90 $\mu\text{g}$ dnevno
4 – 8 godina	30 $\mu\text{g}$ dnevno	150 $\mu\text{g}$ dnevno
9 – 13 godina	40 $\mu\text{g}$ dnevno	280 $\mu\text{g}$ dnevno
<b>Adolescenti</b>		
14 – 18 godina	55 $\mu\text{g}$ dnevno	400 $\mu\text{g}$ dnevno
<b>Odrasli</b>		
19 godina i starije	55 $\mu\text{g}$ dnevno	400 $\mu\text{g}$ dnevno
Trudnoća	60 $\mu\text{g}$ dnevno	400 $\mu\text{g}$ dnevno
Dojenje	70 $\mu\text{g}$ dnevno	400 $\mu\text{g}$ dnevno

Izvor: Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes of the Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, The National Academies with Health Canada 2000.

## Selen u Hrvatskoj

Nekoliko studija u Hrvatskoj je istraživalo sadržaj Se u tlu, vodama, biljkama, životinjskim proizvodima, kao i razinu selena u ljudskom tijelu. Prema podacima dobivenim iz provedenih istraživanja, može se pretpostaviti da je unos Se u ljudskoj prehrani nedostatan (Zelić i Bilinski 1980., Popijač i Prpić-Majić 2002., Klačec i sur. 2004., Dodig i Čepelak 2004.).

Harapin i sur. (2000.) su utvrdili aktivnost selenoenzima glutathion peroksidaze ovisne o selenu (GSHPx) u krvi klinički zdrave goveđe teladi. Srednja vrijednost GSHPx aktivnosti u stadu koje nije dobilo dodatak Se u prehrani iznosilo je  $435,3 \pm 155,76$  mkat l<sup>-1</sup>. Dok se aktivnost GSHPX znatno povećala, na oko  $764,6 \pm 197,8$  mkat l<sup>-1</sup>, kod teladi hranjene krmnom smjesom koja sadrži 0,1 mg kg<sup>-1</sup> Se. Jurišić i sur. (2003.) su utvrdili da uzgojene biljke (vrste *Teucrium*) sadrže 0,020 – 0,055 mg kg<sup>-1</sup> Se, dok samonikli divlji primjerci sadrže više koncentracije Se, oko 0,030 – 0,095 mg kg<sup>-1</sup>.

Podaci o selenu u ljudskom serumu kao i u majčinom mlijeku u Hrvatskoj ukazuju na mogućnost neodgovarajućeg odnosno nedovoljnog unosa Se kod ljudi na tom području (Beker i sur. 1991., Beker i sur. 1992., Bačić Vrca i sur. 2004., Dodig i Čepelak 2004.). Prema istraživanjima Mandića i sur. (1995.) razina Se u majčinom mlijeku u zimskom razdoblju iznosi 5,3 – 23,8 µg l<sup>-1</sup>, srednje vrijednosti 11,00 µg l<sup>-1</sup>. Prosječni dnevni unos selena u istočnoj Hrvatskoj iznosi 27,3 µg, što je manje nego u ostalim Europskim državama i SAD-u.

Neoptimalni unos Se je odraz niskih razina Se u tlu istočne Hrvatske, stoga treba razmotriti dodatak Se gnojivom (Klačec i sur. 1998., Dodig i Čepelak 2004.). Ovaj problem je primijećen u nekim namirnicama (mlijeko, žitarice, meso) dobivenim na prostoru oko Save i Drave, posebno oko Drave (Klačec i sur. 2004.). Također je dokumentirano da je koncentracija Se u serumu zdrave odrasle osobe u Hrvatskoj  $66,8 \pm 14,43$  µg l<sup>-1</sup>, odnosno manje nego u drugim državama Europe (Beker i sur. 1991., Beker i sur. 1992., Bačić Vrca i sur. 2004.). Koncentracija Se u serumu je niža kod odraslih muškaraca s oligospermijom i azospermijom (Kršnjavi i sur. 1992.). Istodobno, hiposelenemija je pronađena kod oboljelih s kolorektalnim adenomom ( $59,05 \pm 15$  µg l<sup>-1</sup>) i kolorektalnim karcinomom ( $50,93 \pm 13,81$  µg l<sup>-1</sup>) (Vucelić i sur. 1994., Dodig i Čepelak 2004.).

### 1.9. Analiza tla u Koprivnici

Provedeno je mjerenje koncentracije Se u tri vrste tla (pseudoglej, semiglej i hipoglej) i u zrnu pšenice (Sana) koja se uzgajala u tri lokacije u okolici Koprivnice. Sve tri lokacije se nalaze udaljeno od gradskih, industrijskih i transportnih izvora onečišćenja okoliša. Svaka lokacija u kojoj se provodila analiza je podijeljena u 15 parcela, te se u svakoj od njih uzimalo 15 uzoraka tla od 0 – 25 cm ispod površine (ukupno 225 uzoraka). Svih 15 uzoraka iz pojedine parcele su pomiješani kako bi se dobilo 15 prosječnih uzoraka (1500 – 2000 g) po lokaciji. U istraživanju su ukupno imali 45 uzoraka tla sa sve tri lokacije. Na istom principu su dobiveni uzorci zrna pšenice kako bi na kraju imali 45 uzoraka sa sve tri lokacije. Uzorci tla su osušeni

na zraku i dvaput prosijani kroz sito od 1,2 i 0,8 mm. Ljuske su skinute sa zrna pšenice ručno, zatim su ih pohranili u polietilenske vrećice i smrznuli na -18 °C do analize. Prije analize su se uzorci sušili na 70 °C oko 60 minuta, te su bili samljeveni za analizu. Uzorci su analizirani metodom hidridne atomske apsorpcijske spektrometrije (Popijač i Prpić-Majić 2002.).

Tablica 3.1.1. prikazuje koncentraciju Se u tlu i zrnu pšenice kao i pedološka obilježja sve tri vrste uzorkovanog tla. Rezultati su pokazali relativno niske razine Se u sve tri vrste tla (145 – 333  $\mu\text{g Se kg}^{-1}$  suhe tvari) kao i u zrnu pšenice (22 – 62  $\mu\text{g Se kg}^{-1}$  suhe tvari). Pseudoglej je imao višu koncentraciju Se nego semiglej i hipoglej. Također, utvrđeno je da zrno pšenice koje je uzgojeno na pseudogleju sadržavalo više Se nego drugi tipovi tla (Popijač i Prpić-Majić 2002.). Možemo zaključiti da je sadržaj Se u tlu i zrnu pšenice u okolici Koprivnice relativno nizak. Njegove razine u tlu su usporedive s onima u blizini rijeke Drave (Beker 1993.), a veće od onih pronađenih u Požeškoj kotlini (Gavrilović i Matešić 1987.).

Tablica 3.1.1. Koncentracije Se u tlu i u zrnu pšenice s osnovnim pedološkim obilježjima u sve tri vrste ispitivanih tala

Parametar	Vrsta tla		
	Semiglej	Pseudoglej	Hipoglej
Selen u tlu ( $\mu\text{g / kg}$ )	219±44,11	257±51,53	210±34,57
Selen u zrnu pšenice ( $\mu\text{g / kg}$ )	30±4,54	43±8,09	33±10,38
pH u H <sub>2</sub> O	7,82±0,11	6,65±0,65	6,49±1,08
pH u KCl	7,07±0,16	5,38±0,68	5,67±0,69
K <sub>2</sub> O (mg/100g)	11,19±1,64	10,41±1,03	13,95±1,49
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/100g)	28,20±2,40	15,92±1,75	14,42±13,59
Humus (%)	1,31±0,15	4,41±2,01	4,42±0,47

Izvor: Popijač i Prpić-Majić 2002.

## 1.10. Selen u namirnicama uzgajanim ili kupljenim u istočnoj Hrvatskoj

U hrani se selen može naći u velikom rasponu koncentracija iz različitih geografskih regija, što je uglavnom radi promjena u sadržaju Se u tlu, ali također zbog njegove varijabilne dostupnosti biljkama ovisno o sastavu tla i pH (Fordyce i sur. 2000.). Prethodna istraživanja u istočnoj Hrvatskoj su otkrila deficit Se u domaćim životinjama i nedostatke koncentracije ovog elementa u tlu i žitaricama (Gavrilović i Matešić 1987., Matešić i sur. 1981.). Stoga su provedena istraživanja sa ciljem utvrditi ukupan iznos koncentracija Se u hrani koja se konzumira na dva različita ruralna područja istočne Hrvatske. Prikupljeni su uzorci hrane proizvedene u domaćoj proizvodnji s dvije lokacije, sela (Ivanovci, Zelčin) iz sjevernog dijela istočne Hrvatske (sliv rijeke Drave) i dva sela (Bebrina, Slavonski Kobaš) iz južnog dijela regije (Sliv rijeke Save). Kupljena hrana je iz lokalnih trgovina i tržnica s hranom. Kriteriji za odabir hrane koja se analizirala su njegova velika potrošnja ili njegov očekivan neophodan sadržaj Se (Klapec i sur. 2004.).

Koncentracija Se u većini svježeg voća je poprilično niska (Tablica 3.2.1.). Međutim, takve su vrijednosti već bile predviđene zbog visokog udjela vode i niskog udjela proteina u tim namirnicama (Klapec i sur. 2004.). Naime, Se u hrani je uglavnom prisutan u obliku selenoamino kiselina (Navarro-Alarcon i Lopez-Martinez 2000.). Povezanost između Se i proteina je potvrđena u ovom radu gdje su dobivene koncentracije ovog elementa više u orahu i kikiriki koji su bogati bjelančevinama. Proizvodi bogati bjelančevinama imaju veće razine Se. Kikiriki može akumulirati visoke koncentracije ovog elementa ovisno o dostupnosti i koncentraciji Se u tlu (Klapec i sur. 2004.).

Tablica 3.2.1. Sadržaj selena u voću i povrću proizvedenom u istočnoj Hrvatskoj

	Prosječna koncentracija Se (ng g <sup>-1</sup> )	
	Sliv rijeke Save	Sliv rijeke Drave
Jabuka	8,8 ± 1,6	7,8 ± 0,2
Šljiva	8,7 ± 0,9	8,9 ± 2,0
Grožđe	12,9 ± 3,6	8,9 ± 0,0
Breskva	11,0 ± 3,5	
Orah	46,1 ± 15,5	
Kikiriki	48,5 ± 14,9	33,7 ± 1,9
Grašak	13,4 ± 2,2	10,1 ± 0,6
Mahune	9,6 ± 0,3	7,1 ± 0,0
Karfiol	24,4 ± 5,6	24,9 ± 7,2
Kupus, svježi	66,1 ± 5,6	8,3 ± 0,5
Kiseli kupus	29,6 ± 6,3	10,2 ± 0,5
Paprika, svježa	9,1 ± 1,3	11,4 ± 2,1
Papar, ukiseljen	8,5 ± 1,7	6,5 ± 0,9
Krastavac, svježi	11,5 ± 2,7	6,3 ± 1,3
Krastavac, ukiseljen	9,4 ± 0,7	6,3 ± 1,0
Mrkva	19,6 ± 0,2	8,1 ± 1,2
Luk	15,3 ± 1,8	12,4 ± 0,7
Češnjak	34,2 ± 5,1	57,6
Peršin	17,6 ± 1,2	9,0 ± 0,4
Krumpir	9,5 ± 1,3	7,2 ± 0,8
Rajčica	7,9 ± 3,2	10,2 ± 0,1
Cikla	11,1 ± 1,2	8,6 ± 1,7
Celer	14,7 ± 0,7	

Izvor: Klapec i sur. 2004.

Slično voću, povrće predstavlja mali izvor Se, izuzetak su luk i češnjak koji imaju tendenciju da sadrže nešto višu koncentraciju Se. Zato što ove biljke imaju veći udio aminokiselina koje sadrže sumpor, njihove derivate i druge spojeve poput glukozinolata ili sulfoksidi koji sadrže sumpor. Ovo rezultira većim Se razinama radi supstitucije sumpora sa Se (Ip i Ganther 1994.). Također koncentracija Se u kupljenim gljivama je iznad prosječnog sadržaja za ostalo povrće

radi visokog udjela proteina (Tablica 3.2.2.). Međutim, gljive uglavnom nakupljaju anorganski oblik Se (Klapec i sur. 2004.).

Tablica 3.2.2. Sadržaj selena u hrani kupljenoj u istočnoj Hrvatskoj

<b>Prosječna koncentracija Se (ng g<sup>-1</sup>)</b>	
<b>Voće i povrće</b>	
Mandarina	9,6 ± 0,1
Naranča	7,6 ± 1,5
Banana	20,3 ± 0,6
Kiwi	11,4 ± 0,1
Kikiriki	610,7 ± 118,5
Šampinjoni	151,6 ± 6,8
Zelena salata	14,5 ± 1,2
Kelj	25,6 ± 0,6
<b>Mlijeko i mliječni proizvodi</b>	
Mlijeko, 1,0% m.f.	16,9 ± 1,1
Mlijeko, 2,8% m.f.	28,7 ± 1,0
Sir, Edam	72,6 ± 7,8
Sir, vrhnje	35,7 ± 6,7
Jogurt, 3,2% m.f.	29,9 ± 10,4
<b>Proizvodi od žitarica</b>	
Rezanci	43,8 ± 11,1
Krekeri	34,2 ± 14,7
Riža	40,5 ± 9,6
<b>Meso, riba i proizvodi</b>	
Šunka	106,5 ± 0,1
Salama	118,4 ± 8,8
Pašteta	94,4 ± 16,9
Meso za ručak	85,5 ± 23,8
Hot dog	68,7 ± 17,0
Sardina, konzervirana	571,0 ± 22,0
Tuna, konzervirana	859,2 ± 101,6
<b>Slatkiši</b>	
Čokolada mliječna	45,1 ± 7,5
<b>Juha</b>	
Piletina, rezanci i povrće	49,2
Govedina, rezanci i gljive	126,3
Šparoga, krem juha	27,7

Izvor: Klapec i sur. 2004.

Koncentracije Se u pšeničnom brašnu i domaćem kruhu su poprilično jednake u uzorcima uzetim s oba područja (Tablica 3.2.3.). Uzorci bijelog kruha iz Sliva rijeke Drave su izrađeni od kupljenog pšeničnog brašna. Sadržaj Se u kupljenom pšeničnom brašnu ne odražava njegov sadržaj i dostupnost u lokalnom tlu zbog proizvodne prakse miješanja uvoznog pšeničnog brašna s domaćim (Klapec i sur. 2004.). Utvrđene vrijednosti su dva puta više od onih u nekoliko drugih Europskih država, ali istovremeno znatno niže od koncentracija Se u pšenici SAD-a. Pšenica uglavnom sadrži Se u obliku selenometionina ugrađenog u proteine (Olson i

sur. 1970.). Stoga osim sadržaja i dostupnosti Se u tlu, udio bjelančevina u pšenici je još jedan važan čimbenik koji određuje njegovu konačnu razinu u pšenici i njenim proizvodima.

Tablica 3.2.3. Sadržaj selena u mlijeku i mliječnim proizvodima, jajima i žitaricama proizvedenim u istočnoj Hrvatskoj

	Prosječna koncentracija Se (ng g <sup>-1</sup> )	
	Sliv rijeke Save	Sliv rijeke Drave
Mlijeko	40,9 ± 22,9	18,9 ± 6,3
Sir, cottage	53,4 ± 2,5	39,9 ± 3,8
Jaje	177,3 ± 101,3	52,5 ± 9,7
Pšenično brašno	58,8 ± 5,1	56,3 ± 4,4,
Kruh, bijeli	47,7 ± 3,7	45,7 ± 5,3
Kukuruzna kaša	114,2 ± 80,0	38,1 ± 1,0

Izvor: Klačec i sur. 2004.

Uzorci od kukuruznog brašna su iz lokalno uzgojenog kukuruza, te ima prosječnu koncentraciju Se tri puta veću u uzorcima s slivu rijeke Save. Srednja vrijednost je posljedica dva uzorka koja imaju nekoliko puta višu koncentraciju Se nego ostala dva (183 ng g<sup>-1</sup> naspram 45 ng g<sup>-1</sup>). Razlika u dobivenim vrijednostima Se u kukuruzu mogu biti rezultat varijacija u sastavu tla unutar istog sela koji utječu na dostupnost ovog elementa biljkama (Klačec i sur. 2004.).

Punomasno mlijeko je još jedan proizvod sa značajnom varijacijom u razini Se. Prosječna koncentracija je gotovo dvostruko veća u uzorcima iz Sliva rijeke Save. Budući da se prehrana krave uglavnom bazira na pašu i silažu, dobivene koncentracije Se u mlijeku možemo pripisati količini dostupnog Se u tlu (Klačec i sur. 2004.).

Prosječne razine Se dobivene u uzorcima cijelog jaja su tri puta veće iz sliva rijeke Save. Jaja se smatraju dobrim akumulatorima Se, međutim, konačnu koncentraciju teško je predvidjeti ako nemamo dostupne detalje o prehrani kokoši nesilica (Beale i sur. 1990.).

U skladu sa svim dosad spomenutim rezultatima za hranu, razine Se pronađene u mesu i mesnim proizvodima su veće u uzorcima iz južnog dijela istočne Hrvatske (Tablica 3.2.4.). U prijašnjim istraživanjima provedenim u Hrvatskoj utvrđena je prosječna koncentracija Se u govedini od 50 ng g<sup>-1</sup>, što je slično srednjoj vrijednosti dobivenoj u uzorcima iz sliva rijeke Drave, a gotovo tri puta niže od uzoraka dobivenih iz sliva rijeke Save. Pretpostavljajući da se ishrana stoke uglavnom bazirala na paši i silaži, dobivena razlika mogla bi se pripisati sadržaju i raspoloživosti Se u tlu (Klačec i sur. 2004.).

Nisu pronađene značajne razlike između dobivenih koncentracija Se u uzorcima iz šarana sa obje lokacije. Analizirani uzorci konzerviranih srdela i tune su pokazali da je ta hrana značajno bogata Se, s razinama od 859,2 ± 101,6 ng g<sup>-1</sup> (Tablica 3.2.2.) u jednom uzorku konzervirane tune (Klačec i sur. 2004.). Međutim, treba napomenuti da je bioraspoloživost Se iz ribe ugrožena istodobnim visokim koncentracijama Hg i drugih teških metala koji se vežu za Se tvoreći netopive anorganske komplekse (Johnston i Savage 1991.).

Tablica 3.2.4. Sadržaj selena u mesu, ribi i mesnim proizvodima proizvedenim u istočnoj Hrvatskoj

	Prosječna koncentracija Se (ng g <sup>-1</sup> )	
	Sliv rijeke Save	Sliv rijeke Drave
Kobasica, svinjetina	198,7 ± 41,9	116,1 ± 17,7
Krvavica, svinjetina	154,4 ± 0,2	158,3
Šunka, svinjetina	183,5 ± 35,9	105,4 ± 11,3
Slanina, svinjetina	89,5 ± 46,0	52,9 ± 1,2
Čvarci, svinjetina	121,3 ± 64,3	129,6 ± 4,6
Govedina	131,1 ± 14,4	75,9 ± 6,1
Piletina	162,8 ± 20,3	115,3 ± 13,9
Puretina	218,1 ± 10,8	150,7 ± 18,8
Svinjetina	158,1 ± 15,3	129,9 ± 2,6
Srce, piletina	254,9 ± 71,6	164,8 ± 6,5
Jetra, piletina	298,1 ± 29,8	197,3 ± 5,9
Želudac, piletina	221,2 ± 19,2	177,3 ± 18,2
Jetra, svinjetina	284,9 ± 1,9	235,0 ± 22,6
Srce, svinjetina		202,1
Šaran	169,8 ± 13,4	166,1 ± 14,9

Izvor: Klačec i sur. 2004.

### 1.11. Prosječni dnevni unos Se u istočnoj Hrvatskoj

Prema dobivenim podacima o sadržaju selena u tlu i ljudskom mlijeku u istočnoj Hrvatskoj možemo govoriti o nedostatnom unosu Se u ljudskoj prehrani. Kako bi se mogao utvrditi dnevni unos Se u ljudskoj prehrani u istočnoj Hrvatskoj, provedena su sedmodnevna istraživanja prehrambenih navika stanovništva tog područja. U studiji je sudjelovalo 41 sudionika, dobi od 18 do 55 godina, od čega je 14 muškaraca i 27 žena (Klačec i sur. 1998.).

Optimalni dnevni unos Se u prehrani je određen kao 40 µg dnevno po 60 kg tjelesne mase (Yang i sur. 1987.). RDA (Preporučeni dodaci prehrani, *Recommended Dietary Allowances*) za Se 1989. godine je ustanovljena na temelju AI (preporučeni adekvatan unos) i iznosi 55 µg dnevno za žene i 70 µg dnevno za muškarce. Znanstveni odbor za hranu EU odredio je PRI (Population Reference Intake) za Se od 55 µg dnevno za oba spola.

Ispitanici u ovoj studiji su zamoljeni da vode evidenciju o svojoj prehrani, te količini hrane konzumirane tijekom istraživanja. Prikupljeni su i duplikati svih prehrambenih namirnica i pića koje su sudionici konzumirali u jednom danu. Oni su zatim izvagani i pohranjeni na -20 °C. Uzorci prikupljeni tijekom tjedan dana su zatim odmrznuti i homogenizirani, te liofilizirani (Klačec i sur. 1998.).

Liofilizirani uzorci su pripremljeni za određivanje Se u mikrovalnoj pećnici (MDS-2000, CEM) s HNO<sub>3</sub> i 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Međutim, prije mjerenja koncentracije Se, uzorcima je dodan HCl i zagrijani su u vodenoj kupelji na 60 °C u trajanju od 30 minuta kako bi se Se (VI) reducirao na



Se (IV) (Bye i Lund 1988.). Nakon redukcije ukupni Se kao selenit je transformiran u H<sub>2</sub>Se i atomskom apsorpcijom je koncentracija izmjerena na Perkin-Elmer 2380 spektrometru (Klapec i sur. 1998.).

Istraživanje je utvrdilo da prosječni dnevni unos Se u istočnoj Hrvatskoj iznosi 27,3 µg dan<sup>-1</sup>, odnosno samo 61,5 % od preporučene optimalne vrijednosti (Tablica 3.3.1.). Pronađena je značajna razlika u unosu Se između muških i ženskih ispitanika i obrnuta povezanost između dobi. Veći unos Se kod muškaraca podrazumijeva se s obzirom na njihovu prosječno veću tjelesnu masu i posljedično većem unosu hrane (Klapec i sur. 1998.).

Tablica 3.3.1. Prosječni dnevni unos Se i % optimalnog unosa Se u ispitivanoj skupini

	<b>Žene</b>	<b>Muškarci</b>	<b>Prosječno</b>
Prosječni dnevni unos Se (µg dan <sup>-1</sup> )	24,8 ± 7,3	32,2 ± 13,2	27,3 ± 10,2
% optimalnog unosa Se	60	63	61,5

Izvor: Klapec i sur. 1998.

U većini zemalja meso, riba i žitarice čine 60 – 90 % dnevnog unosa Se (Fardy i sur. 1989., Robberecht i Deelstra 1984., Yang i sur. 1983.). Budući da je prosječni dnevni unos ribe u razdoblju od 7 dana bio poprilično nizak (16 g), dobra korelacija kod unosa Se mogla bi se objasniti njegovom visokom koncentracijom u ribi, koja je jedna od najbogatijih namirnica ovim mikroelementom (Pfannhauser 1988., Benemariya i sur. 1991.). Riba značajno doprinosi dnevnom unosu Se, čak i ako nije konzumirana u velikim količinama (Robberecht i sur. 1994., Benemariya i sur. 1992.).

U usporedbi dobivena koncentracija Se dnevnim unosom mesa je znatno slabija. Mogući razlozi za to su relativno nizak dnevni unos mesa (106 g) i nizak sadržaj Se u lokalnom tlu, kako je prethodno utvrđeno (Gavrilović i Matešić 1987.). Ova korelacija iznenađuje jer je većina autora utvrdila da je ova skupina namirnica jedan od najboljih, ako ne i najbolji izvor Se (Varo i sur. 1994., Fardy i sur. 1989., Robberecht i Deelstra 1984.).

Općenito životinjski proizvodi imaju veću razinu Se i čine najveći udio u ukupnom unosu Se od strane ljudi. Imaju posebno značenje za prehranu ljudi u područjima s malim udjelom Se u tlu (Robinson 1988., Varo i sur. 1994.) zahvaljujući svojoj sposobnosti biokoncentracije ovog elementa. Mali unos hrane životinjskog podrijetla se smatra jednim od glavnih etioloških čimbenika koji pridonose pojavi Keshan-ove bolesti u Kini na područjima sa nedostatkom Se (Yang i sur. 1983.).

Ove spoznaje su potaknule regulaciju sadržaja Se u hrani za životinje u Hrvatskoj. Definirane su minimalne vrijednosti za različite kategorije hrane za perad, oko 0,15 mg kg<sup>-1</sup>, hrana za stoku i prasad kod dojenja, oko 0,1 mg kg<sup>-1</sup>, druge kategorije hrane za svinje, oko 0,3 mg kg<sup>-1</sup>. Komercijalna hrana dostupna za kokoši, bikove i krave sadrži 0,1 mg Se kg<sup>-1</sup>. Regulirane razine kod unosa Se su usmjerene samo na prevenciju mogućih bolesti uzrokovanih nedostatkom. Međutim, one mogu značajno povećati sadržaj Se u proizvodima životinjskog podrijetla.

Utvrđeno je da jaja, jetra i bubrezi životinja imaju bolji kapacitet akumuliranja Se od mišićnog tkiva (Beale i sur. 1990.).

Prehrana stoke se uglavnom sastoji od trave, sijena i krme čiji sadržaj Se ovisi o njegovoj razini u tlu. Stoga je dodavanje Se gnojidbom znatno učinkovitiji postupak u povećanju sadržaja Se u životinjskoj prehrani i posljedično u životinjskim proizvodima za ljudsku prehranu (Varo i sur. 1994.).

Prema dobivenim koncentracijama jaja predstavljaju dobar izvor Se. Jaja učinkovito koncentriraju Se i čine značajan udio njegovog unosa u prehrani, osobito ako ovaj mikroelement nedostaje u tlu (Varo i sur. 1994., Robberecht i Deelstra 1984., Debski i sur. 1989.).

Količina Se u mlijeku i mliječnim proizvodima u velikoj mjeri ovisi o njegovoj koncentraciji u biljkama kojima se hrani krava. Nizak sadržaj Se u tlu i krmi istočne Hrvatske je rezultirao niskom koncentracijom ovog elementa u mlijeku i mliječnim proizvodima (Gavrilović i Matešić 1987., Gavrilović 1981., Kralj 1977.).

Proizvodi od žitarica nisu bogati Se, ali njihova nezamjenjivost na jelovniku objašnjava njihov značajan doprinos kod unosa Se. Pšenica uzgojena u istočnoj Hrvatskoj je sadržavala od 0,01 do 0,018 mg Se kg<sup>-1</sup>, a uzorci kukuruza manje od 0,01 mg Se kg<sup>-1</sup>. Za usporedbu, koncentracija Se u kukuruzu i riži u područjima pogođenim Keshan-ovom bolesti u Kini je iznosila od 0,005 do 0,007 mg kg<sup>-1</sup> (Yang i sur. 1984.). U većini drugih europskih zemalja koncentracija selena kod žitarica je od 0,02 do 0,05 mg kg<sup>-1</sup>. U Finskoj je utvrđena koncentracija Se u žitaricama od 0,01 mg kg<sup>-1</sup> i niže prije dodavanja gnojiva (Varo i sur. 1994.).

Povrće slabo doprinosi dnevnom unosu Se prema koeficijentu korelacije. Prijašnja istraživanja su utvrdila da je dnevni unos Se u povrću ispod 10 % (Robberecht i Deelstra 1984.). Prema Wyatt i sur. (1996.), te Benemariya i sur. (1992.) neke mahunarke poprilično su bogate Se i čine 28 – 32 % dnevnog unosa ovog elementa. Voće se smatra lošim izvorom Se, doprinosi manje od 1 % dnevnog unosa.

Iako utvrđeni dnevni unos Se kroz prehranu ne udovoljava optimalnim zahtjevima, još uvijek nema dokaza da na nepovoljan način utječe na zdravlje stanovnika istočne Hrvatske. Daljnja istraživanja odnosa između takvog unosa i nekih biokemijskih parametara Se statusa, kao i pojave nekih bolesti povezanih sa Se statusom, trebala bi biti ključna u utvrđivanju mogućih zdravstvenih implikacija neoptimalnog unosa ovog esencijalnog mikroelementa (Klapec i sur. 1998.).

## **1.12. Agrofortifikacija selenom u Banovcima**

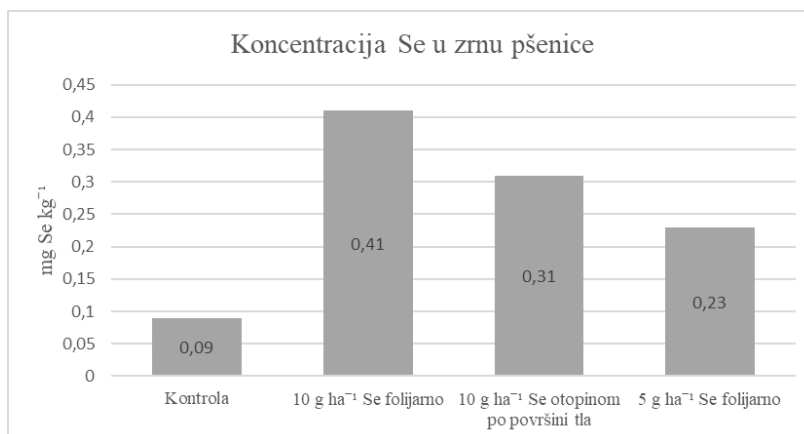
Iako nedostatak Se možemo riješiti na različite načine, istraživanja ukazuju da agrofortifikacija pšenice gnojidbom Se može biti najbolji pristup u povećanju Se unosa kod ljudi (Lyons i sur. 2004., Broadley i sur. 2010., McGrath i sur. 2014.). Prema istraživanjima u

Rusiji provedenih u 27 regija i 125 lokacija postoji visoka korelacija između razine Se u serumu i razine Se u pšeničnom brašnu (Golubkina i Alftan 1999.). Ankete također pokazuju kako je pšenica najučinkovitiji akumulator Se od svih ostalih žitnih kultura (pšenica, riža, kukuruz, ječam i zob) (Broadley i sur. 2010., Poblaciones i sur. 2014.).

U istočnoj Hrvatskoj je proveden vegetacijski pokus agrofertifikacije koristeći tri sorte pšenice na području Banovci u Vukovarsko-srijemskoj županiji. Od te tri sorte Divana predstavlja hrvatski standard za kvalitetu, Srpanjka hrvatski standard za visinu prinosa i smatra se najzastupljenija sorta u poljoprivrednoj proizvodnji u Hrvatskoj, te Simonida kao vodeća sorta pšenice u poljoprivrednoj proizvodnji u Srbiji. Za gnojidbu se primjenjivao  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  (natrijev selenat) u dvije uzastopne godine kako bi mogli povećati koncentraciju Se u zrnu pšenice za proizvodnju kruha. Primijenjen je po tretmanima na slijedeći način: kontrola – bez aplikacije Se, folijarna aplikacija  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  od  $5 \text{ g Se ha}^{-1}$ , folijarna aplikacija  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  od  $10 \text{ g Se ha}^{-1}$  i aplikacija  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  otopinom po površini tla sa  $10 \text{ g Se ha}^{-1}$ . Ovi tretmani su primijenjeni na parcelama od  $20 \text{ m}^2$  u četiri ponavljanja. Kako bi se spriječio učinak primijenjenog tretmana, pokusna polja u drugoj godini su premještena na nove parcele na istom mjestu (Manojlović i sur. 2019.).

Primarna gnojidba provedena na proizvodnoj površini u Banovcima je izvršena sa  $200 \text{ kg ha}^{-1}$  NPK (8:16:24) gnojiva i  $50 \text{ kg ha}^{-1}$ , te dvije prihrane s  $240 \text{ kg ha}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$  ( $120 \text{ kg ha}^{-1}$  u prvoj i  $120 \text{ kg ha}^{-1}$  u drugoj prihrani). Ukupno je primijenjeno  $120 \text{ kg ha}^{-1} \text{ N}$ ,  $32 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$  i  $48 \text{ kg ha}^{-1} \text{ K}_2\text{O}$  mineralnom gnojidbom. Provedena je aplikacija  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  u fazi između polovine klasanja i pri početku cvatnje (Manojlović i sur. 2019.).

Nije zabilježen utjecaj tretmana na agronomska svojstva i komponente prinosa, međutim utvrđeno je povećanje koncentracije selena u zrnu pšenice. Prosječna koncentracija selena u pšenici iz kontrole (bez aplikacije Se) je bila u rasponu od  $0,03$  do  $0,15 \text{ mg Se kg}^{-1}$  i nije bilo razlike između sorti ili lokaciji parcele. Prosječna koncentracija Se u zrnu pšenice sa primjenih  $10 \text{ g ha}^{-1} \text{ Se}$  folijarno je iznosila  $0,41 \text{ mg Se kg}^{-1}$ , kod primjene  $10 \text{ g ha}^{-1} \text{ Se}$  otopinom po površini tla  $0,31 \text{ mg Se kg}^{-1}$  i kod primjene  $5 \text{ g ha}^{-1} \text{ Se}$  folijarno  $0,23 \text{ mg Se kg}^{-1}$ . Folijarna aplikacija  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  i aplikacija  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  otopine po površini tla su povećale Se koncentraciju u žitaricama od 2,6 do 4,6 puta. Postignuta je veća učinkovitost folijarnom aplikacijom  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  (19 %) nego sa aplikacijom  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  otopinom po površini tla (13 %). Koncentracija selena u zrnu pšenice je bila najveća kod folijarne aplikacije  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  od  $10 \text{ g ha}^{-1}$  (Graf 3.4.1.) i povećana je za  $29\text{-}32 \text{ }\mu\text{g Se kg}^{-1}$  suhe mase za svaki gram Se primijenjeni po ha (Manojlović i sur. 2019.).



Graf 3.4.1. Prosječna koncentracija Se u zrnju pšenice

Izvor: Manojlović i sur. 2019.

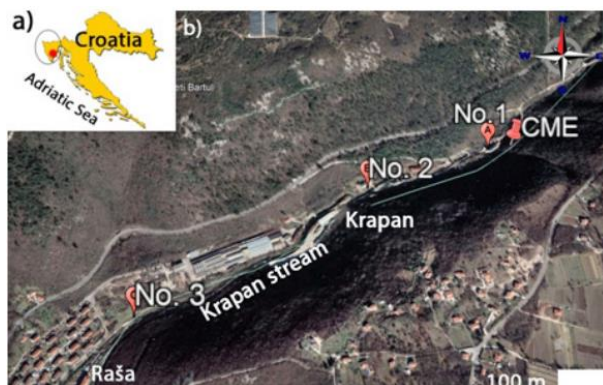
Ovi rezultati se poklapaju s britanskim istraživanjima o prinosu pšenice, gdje se za svaki gram Se primijenjenog na hektar koncentracija zrna Se povećava za 16 – 26  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Broadley i sur. 2010). Za usporedbu sama sorta pšenice nije imala značajne utjecaje na povećanje koncentracije selena u zrnju. Isto su utvrdili Lee i sur. (2011.) koji su izvršili pokus sa osam sorti ozime pšenice i deset sorti jare pšenice na tlu s visokom razinom dostupnog Se, te su zaključili da je unos Se više pod utjecajem okolišnih čimbenika nego samoj sorti pšenice.

### 1.13. Povišenje koncentracije selena u Raškom zaljevu

Selen u povišenim koncentracijama postaje toksičan za ljude i životinje, a budući da je to element koji je sveprisutan u ugljenu (Yudovich i Ketris 2006., Alexander i Meltzer 1995.), treba oprezno motriti koncentraciju Se u tlu i biljkama zbog njegovog direktnog rizika na ljudsko i životinjsko zdravlje putem hranidbenog lanca (Lemly 1997., Medunić i sur. 2018a.). Ugljen se smatra drugim od najvažnijih izvora energije u velikom dijelu svijeta, poslije nafte. Njegov negativan utjecaj na zdravlje ljudi i životinja je rezultat kontaminirane vode i konzumiranja usjeva uzgojenih na kontaminiranom tlu (Barla i sur. 2017., Majumdar i sur. 2019., Sasmaz i sur. 2019., Upadhyay i sur. 2019.). Eksploatacija Raškog ugljena je trajala gotovo 400 godina, sve do 1999. godine i on se primjenjivao u pogonu termoelektrane Plomin od 1979. do 2000. godine. Poznat je po iznimno visokim koncentracijama sumpora (S), selena (Se), molibdena (Mo), urana (U) i vanadija (V), pridobivan i korišten u industriji na mediteranskom području Raškog zaljeva u Istri (Medunić i sur. 2020., Medunić i sur. 2018c.).

Raški ugljen je specifičan po tome što sadrži neobično visoki udio organskog sumpora, do 14 %, te povišene koncentracije selena, vanadija i urana (Medunić i sur. 2016., Medunić i sur. 2020a., Medunić i sur. 2020b.). Procijenjeno je da oko 4,4 milijuna tona Raškog ugljena ostalo unutar marinskih karbonatnih stijena pod površinom. Podzemna voda iz rudnika već desetljećima na nekoliko lokacija izlazi na površinu i direktno se ulijeva u lokalni vodotok, te na kraju završava u Raškom zaljevu (Medunić i sur. 2020.). Stoga postoji zabrinutost da voda iz rudnika Raškog ugljena zagađuje lokalnu vodu, tlo i nasade. Provedena su istraživanja kako bi se odredila i analizirala razina selena i odabranih drugih potencijalno toksičnih elemenata u

tragovima (Cu, Cd, Cr, Pb, Mo, U, V, Zn) te onih sporednih (Fe i Mn) u površinskoj vodi, tlu, povrću, voću i samoniklom bilju (Medunić i sur. 2018b., Medunić i sur. 2021.). Medunić i sur. (2021.) su proveli istraživanja kako bi utvrdili posljedice korištenja i eksploatacije raškog ugljena, te njegovo onečišćenje tla i utjecaj na hranidbeni lanac.



Slika 3.5.1. Lokacije uzetih uzoraka u Raškom zaljevu

Izvor: Medunić i sur. 2021.

Uzorci su uzeti s tri lokacije (Slika 3.5.1.) smještene u blizini bivših rudarskih gradova Krapan i Raša, koji su povezani s potokom Krapan. Uz svoju desnu obalu, tri privatna vrta su odbrana za uzorkovanje gornjeg sloja tla, dva u okolini Krapan i jedan blizu općine Raša. Lokalno stanovništvo tog područja ima različite navike u uzgoju usjeva, neki ne koriste kemikalije niti navodnjavaju, dok drugi koriste kemikalije pak povremeno. Uzorci tla su sušeni na zraku, prosijani kroz sito od 1 mm i homogenizirani. Povrće koje je bilo dostupno za analizu je kelj, repa, tikva, luk, radič, peršin, češnjak, zelena salata i krumpir. Prikupljene su i divlje biljke kao bazga, kopriva i stolisnik, te plodovi smokve. Uzorci biljaka su očišćeni s vodom iz slavine, a zatim odvojeni u korijen, stabljiku, cvijeće i lišće, ovisno o biljci. Uzorci vode su prikupljeni unutar dva podzemna rudarska šahta, te vani gdje se voda ispušta u obližnji potok Krapan. U prvom vrtu se nalazila stara metalna bačva s vodom prikupljenom za navodnjavanje usjeva (mješavina kišnice i vode iz rudnika), ona se također uzorkovala. Svi uzorci su prikupljeni od maksimalne dubine 10 cm, u plastičnim bocama (Medunić i sur. 2021.).

Utvrđilo se da su razine Se u vodi rudnika prekoračile (do  $12 \mu\text{g l}^{-1}$ ) maksimalnu dopuštenu količinu Se u vodi za piće ( $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) od strane Svjetske zdravstvene organizacije (World Health Organization). Tlo uzorkovano iz vrtova je pokazalo pet puta veću količinu prisutnog Se od prosječne količine u europskom tlu, od  $1,15 \text{ mg kg}^{-1}$ . A analizirano povrće iz tog područja je pokazalo 20 do 50 puta višu koncentraciju Se u usporedbi s ostalim povrćem u Hrvatskoj (Tablice 3.5.1., 3.5.2. i 3.5.3.) (Medunić i sur. 2021.). Za usporedbu, Klapac i sur. (2004.) su proveli istraživanje 500 km od grada Raše (istočna Hrvatska) i dobili sljedeće vrijednosti Se u povrću: kupus, mrkva i crvena repa  $0,008 \text{ mg kg}^{-1}$ , luk  $0,012 \text{ mg kg}^{-1}$ , češnjak  $0,057 \text{ mg kg}^{-1}$ , peršin  $0,009 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,007 \text{ mg kg}^{-1}$ , celer  $0,014 \text{ mg kg}^{-1}$ . Utvrdili su da je prosječni dnevni unos Se kod ljudi samo  $0,027 \text{ mg}$  u ispitivanom području, odnosno da je neadekvatan kao posljedica niske razine Se u okolišu.

Tablica 3.5.1. Koncentracija Se ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u uzorcima uzetih iz 1. vrta

<b>Uzorak</b>	<b>Se (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>
Tlo	5,38
List kelja	0,16
Korijen kelja	0,11
List zelene salate	0,25
Korijen repe	0,28

Izvor: Medunić i sur. 2021.

Tablica 3.5.2. Koncentracija Se ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u uzorcima uzetih iz 2. vrta

<b>Uzorak</b>	<b>Se (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>
Tlo	5,06
Tikva	0,24
Krumpir	0,06
List luka	0,11
Korijen luka	0,06
List radič	0,16
Korijen radič	0,16
List peršina	0,54
Korijen peršina	0,39

Izvor: Medunić i sur. 2021.

Tablica 3.5.3. Koncentracija Se ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u uzorcima uzetih iz 3. vrta

<b>Uzorak</b>	<b>Se (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>
Tlo	4,17
List zelene salate	0,22
List češnjaka	0,66
Korijen češnjaka	0,49
List luka	0,43
Korijen luka	0,35
List kelja	0,38
Korijen kelja	0,14
List repe	0,56
Korijen repe	0,61

Izvor: Medunić i sur. 2021.

Također, Klapac i sur. (2004.) su dobili sljedeće vrijednosti Se u voću: jabuka  $0,008 \text{ mg kg}^{-1}$ , šljiva  $0,009 \text{ mg kg}^{-1}$ , grožđe  $0,013 \text{ mg kg}^{-1}$ , breskva  $0,011 \text{ mg kg}^{-1}$ . U usporedbi analizirana smokva iz okolice Raše je pokazivala 6 puta višu koncentraciju Se (Tablica 3.5.4.). Koncentracija Se u bazgi, koprivi i stolisniku je također znatno veća nego u ostatku Hrvatske (Medunić i sur. 2021.).

Tablica 3.5.4. Koncentracija Se ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u uzorcima smokve, bazge, koprive, stolisnika

<b>Biljka</b>	<b>Se (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>
Smokva (plod)	0,053
Smokva (list)	0,196
Bazga (cvijet)	0,229
Bazga (stabljika)	0,214
Kopriva (list)	0,425
Stolisnik (cvijet)	0,059
Stolisnik (stabljika)	0,040

Izvor: Medunić i sur. 2021.

## 4. Zaključak:

Selen je esencijalan element potreban za ljudsko zdravlje u malim količinama, ali toksičan u prekomjernim. U Hrvatskoj maksimalnu dopuštenu koncentraciju (MDK) Se u vodi za piće je utvrdila Svjetska zdravstvena organizacija (*World Health Organization*) i ona iznosi  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ , kao i preporučeni dnevni unos od oko  $70 \mu\text{g}$ . Međutim, pri unošenju  $400 \mu\text{g}$  ili više dnevno selen ima negativan učinak i smatra se toksičnim.

Hrana je primarni izvor selena za ljude i zbog razlika u prehranbenim navikama, njegov unos znatno varira. Biljna hrana je znatno siromašnija selenom, stoga se proizvodi životinjskog podrijetla smatraju primarnim izvorom ovog mikroelementa u ljudskoj prehrani. Nedostatak kao i višak Se kod domaćih životinja je rašireniji nego kod ljudi, te većina vrsta treba tri do šest puta veći unos selena od ljudi.

Zbog svoje značajne uloge u brojnim organskim sustavima, prekomjerna prisutnost ili odsutnost ovog elementa može rezultirati različitim poremećajima. Selen se smatra neophodnim za rad određenih enzima i proteina, posebno glutathion peroksidaze, enzim koji sprječava oksidativno oštećenje stanica. Prisutan je u organskom obliku kao Se-aminokiselina, pri čemu su najčešći organski spojevi selenometionin, selenocistein, dimetilselenid, dimetildiselenid, selenometiltransferaza, Se-metilmationin, glutathion peroksidaza. U ljudskom organizmu nedostatak selena može dovest do bolesti endokrinog, koštano-mišićnog, kardiovaskularnog, imunološkog, reproduktivnog i živčanog sustava. Dok prekomjerne količine selena u ljudskoj prehrani djeluju toksično i mogu uzrokovati oštećenje jetre i bubrega, zgušnjavanje krvi, nekrozu srca i jetre, kožne lezije, mučninu, povraćanje, gubitak kose i noktiju.

Selen u prirodi možemo naći u organskom i anorganskom obliku. Oblik Se u tlu određuje njegovu pokretljivost i bioraspoloživost biljkama, te životinjama. Količina selena koja je prisutna u tlu nam može dati naznake o količini u biljkama i kod prehrane životinja. Biljka prvenstveno usvaja selen iz tla kao selenat ili selenit. Biljke mogu biti obligatni akumulatori, fakultativni akumulatori ili neakumulatori selena. Može se očekivati visoka pokretljivost selena u tlima s visokim pH i Eh, a niska pokretljivost u tlima s visokim sadržajem hidroksida, organske tvari i frakcija gline. Pjeskovita tla razvijena u vlažnoj klimi imaju najmanju koncentraciju selena, dok se veći sadržaj uočava u površinskom sloju šumskog tla, organskim tlima bogatim vapnencem i vulkanskim tlima. Podzemne vode obično sadrže više koncentracije selena nego površinske vode.

Istraživanja provedena na području Raškog zaljeva u Istri su utvrdila povišene koncentracije selena u ekosustavu zbog višestoljetne rudarske tradicije (Fiket i sur. 2019.). Prema istraživanjima provedenim u središnjoj i istočnoj Hrvatskoj determiniran je manjak selena u tlu, biljnoj hrani, mesu i mesnim proizvodima, te posljedičan neadekvatan unos selena putem hrane populacije tog područja.



## 5. Literatura:

1. Adler N. (1993). Istraživanje selena u namirnicama animalnog podrijetla. Doktorska disertacija, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
2. Adriano D. C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer-Verlag New York. 707 – 758.
3. Adriano D. C., Page A. L., Elseewi A. A., Chang A. C., Straughan I. (1980). J Environ Qual 9: 333 – 344.
4. Adriano D. C., Weber J. (1998). Coal Ash utilization for Soil Amendments to Enhance Water Relations and Turf Growth. EPRI Rep TR-111318. Electric Power Res Inst. Palo Alto, CA.
5. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1989). Toxicological Profile for Selenium, U.S. Dept Health and Human Services, Atlanta, GA.
6. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2002). Draft toxicological profile for selenium, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
7. Alexander J., Meltzer H. M. (1995). Selenium. In: Oskarsson, A. (eds.): Risk evaluation of essential trace elements - essential versus toxic levels of intake. Nordic Council of Ministers, Copenhagen 18, 15-65.
8. Allaway W. H., Moore D. P., Oldfield J. E., Muth O. H. (1966). J. Nutr 88: 411 – 418.
9. Andren A. W., Klein D. H. (1975). Selenium in coal-fired steam plant emissions. Environ Sci Technol 9: 856 – 858.
10. Antapaitis A., Lubite J., Antapaitis S., Staugaitis W. (2004). Regularity in selenium distribution in arable soils of Lithuania. 3rd Inter Conf. Heavy metals radionuclides and elements-biofills in the environment, Semipalatinsk, Kazakhstan, 1, str. 159 – 164.
11. Archer F. C. (1980). Minist Agric Fish Food (Great Britain) 326: 184 – 190.
12. Aro A., Alfthan G., Ekholm P., Varo P. (1998). In W.T. Frankenberger and R.A. Engberg, izd. Environmental Chemistry of Selenium. Marcel Dekker, New York.
13. Avanzo J. L., C. X. De Mendonca jr., Pugine S. M. P., Cesar M. C. (2001). Effect of vitamin E and selenium on resistance to oxidative stress in chicken superficial pectoralis muscle. Comp. Biochem. Physiol. 2, 163 – 173.
14. Bačić Vrca V., Škreb F., Čepelak I., Mayer Lj. (2004). Supplementation with antioxidants in the treatment of Grave's disease: the effect on the extracellular antioxidative parameters, Acta Pharm. 54. 79 – 89.
15. Baird R. B., Pourian B. S., Gabrielian S. M. (1972). Determination of trace amounts of selenium in wastewaters by carbon rod atomization. Anal Chem 44: 1887 – 1889.
16. Barbut S. (1993). Colour measurements for evaluating the pale soft exudative (PSE) occurrence in turkey meat. Food Res. Int. 1, 39 – 43.
17. Barceloux D. G. (1999). Selenium. Clin Toxicol 37 (2): 145 – 172.
18. Barla A., Shrivastava A., Majumdar A., Upadhyay M. K., Bose S. (2017). Heavy metal dispersion in water saturated and water unsaturated soil of Bengal delta region. Chemosphere 168, 807-816.

19. Baum M. K., Miguez-Burbano M. J., Campa A., Shor-Posner G. (2000). Selenium and interleukins in persons infected with human immunodeficiency virus-type 1. *Infect Disease* 182 (1): S69 – S73.
20. Beale A. M., Fasulo D. A., Craigmill A. L. (1990). Effects of oral and parenteral selenium supplements on residues in meat, milk and eggs. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 115, 125 – 150.
21. Beker D. (1993). Istraživanje selena u namirnicama animalnog podrijetla [Selenium measurement in food of animal origin, in Croatian] [dissertation]. Zagreb: Prehrambeno-bioteknološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
22. Beker D., Kršnjavi H., Petrinc Z. (1991). Selenium levels in blood serum of a female-population in Zagreb, *Trace Elem. Med.* 8. 128 – 130.
23. Beker D., Romić Ž., Kršnjavi H., Zima Z. (1992). A contribution to the world selenium map. *Biol. Trace Elem. Res.* 33. 43 – 49.
24. Benemariya H., Robberecht H., Deelstra H. (1991). Atomic absorption spectrometric determination of zinc, copper and selenium in fish from lake Tanganyika, Burundi, Africa. *Sci. Total Environ.*, 105. 73-85.
25. Benemariya H., Robberecht H., Deelstra H. (1992). Daily dietary intake of copper, zinc and selenium by different population groups in Burundi, Africa. *Sci. Total Environ.*, 136. 49-76.
26. Berg T., Steinnes E. (1997). Recent trends in atmospheric deposition of trace elements in Norway as evident from the 1995 moss survey. *Sci Total Environ* 208, 197 – 206.
27. Broadley M. R., Alcock J., Alford J., Cartwright P., Foot L., Fairweather-Tait S. J., Zhao F. J. (2010). Selenium biofortification of high-yielding winter wheat (*Triticum aestivum* L.) by liquid or granular Se fertilisation. *Plant Soil.* 332(1): 5–18.
28. Bye R., Lund W. (1988). Optimal conditions for the reduction of selenate to selenite by hydrochloric acid. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 332. 242-244.
29. Byers H. G. i Lakin H. W. (1939). *Can J Res* 17-B: 364 – 69.
30. Byers H. G., Miller J. T., Williams K. T., Lakin H. W. (1938). In USDA Tech Bull 601. U.S. Dept Agriculture, Washington, DC.
31. Carlson C., Adriano D. C. (1993). *J Environ Qual* 22: 227 – 247.
32. Carter D. L., Brown M. J., Robbins C. W. (1969). *Soil Sci Soc Am Proc* 33: 715 – 718.
33. Cary E. E., Rutzke M. (1981). *Agron J* 73: 1083 – 1085.
34. Choct M., Naylor A. J. (2004). The effect of dietary selenium source and vitamin E levels on performance of male broilers. *Asian – Australian J. Anim. Sci.* 7, 1000 – 1006.
35. Clarks L. C., Combs G. F., Turnbull B. W. (1996). The nutritional prevention of cancer with selenium 1983 – 1993: a randomized clinical trial. *J Am Med Assoc* 276: 1957 – 1963.
36. Combs G. F. (2001). Selenium in global food systems. *British J Nutr* 85: 517 – 547.
37. Combs G. F. Jr., Combs S. B. (1986). *Selenium in the environment*. Academic Press, New York.
38. Cutter G. A. (1989). The estuarine behavior of selenium in San Francisco Bay. *Estuarine, Coastal Shelf Sci* 28 (1): 13 – 34.

39. Daun C., Akesson B. (2004). Comparison of glutathione peroxidase activity, and total and soluble selenium content in two muscles from chicken, turkey, duck, ostrich and lamb. *Food Chem.* 2, 295 – 303.
40. DE Lyons M. S. (1998). Organic selenium as a supplement for Atlantic salmon: Effects on meat quality. U: *Biotechnology in the Feed Industry. Proc. 14<sup>th</sup> Annual Symposium.* Edition by T. P. Lyons i K. A. Jacques, Nottingham University Press, Nottingham, UK, str. 505 – 508.
41. Debski B., Finley D. A., Picciano M. F., Lönnerdal B., Milner J. (1989). Selenium content and glutathione peroxidase activity of milk from vegetarian and nonvegetarian women. *J. Nutr.*, 119. 215-220.
42. Dodig S., Čepelak I. (2004). The facts and controverses about selenium. *Acta Pharmaceutica.* [online] 54 (4). 261-276. <https://hrcak.srce.hr/16902> - pristup 10.02.2021.
43. Doran J. W. (1982). Microorganisms and the biological cycling of selenium. *Adv Microbiol Ecol* 6: 1 – 32.
44. Downs K. M., Hess J. B., Bilgili S. F. (2000). Selenium source effect on broiler carcass characteristics, meat quality and drip loss. *J. Appl. Anim. Res.* 18, 61 – 72.
45. Edens F. W. (1996). Organic selenium: from feather to muscle integrity to drip loss. Five years onwars: no more selenite! *Biotechnology in the Feed Industry. Proceedings of the 12<sup>th</sup> Annual Symposium* (T. P. Lyons and K. A. Jacques, Eds.) Nottingham University Press, Nottingham, UK, str 165 – 185.
46. Edens F. W. (1997). Potential for organic selenium to replace selenite in poultry diets. *Zootec. Int.* 20, 28 – 31.
47. Edens F. W. (2001). Involvement of Sel-Plex in physiological stability and performance of broil chickens. In: *Science and Technology in the Feed Industry. Proceedings of Alltechs 17<sup>th</sup> Annual Symposium* (T. P. Lyons and K. A. Jacques, Eds.) Nottingham University Press, UK, str. 349 – 376.
48. Ellis D. R., Salt D. E. (2003). Plants, selenium and human health. *Current Opinion Plant Biol* 6: 237 – 279.
49. Ellis D. R., Salt D. E. (2004). Plants, selenium and human health. *Current Oppinion in Plant Biology*, 273 – 279.
50. Elrashidi M. A., Adriano D. C., Lindsay W. L. (1989). In L. W. Jacobs, izd. *Selenium in Agriculture and the Environment.* SSSA 23, Madison, WI.
51. Elrashidi M. A., Adriano D. C., Workman S. M., Lindsay W. L. (1987). *Soil Sci* 144: 141 – 152.
52. Eriksson J. E. (2001). Concentration of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertilizer, precipitation and in oil and crops. *Swedish EPA Rep* 5159, Stockholm.
53. Eurola M., Alfthan G., Aro A., Ekholm P., Hietaniemi V., Rainio H., Rankanen R., Vanalainen E-R. (2003). Results of the Finnish selenium monitoring program 2000-22001. *MTT Agrif Res Finland Report* 36, Jokioinen.
54. Fardy J. J., McOrist G. D., Farrar Y. J. (1989). The determination of selenium status in the Australian diet using neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 133. 397-405.

55. Fiket, Ž., Medunić, G., Vidaković-Cifrek, Ž., Jezidžić, P., Cvjetko, P. (2019). Effect of coal mining activities and related industry on composition, cytotoxicity and genotoxicity of surrounding soils. *Env. Sci. Poll. res.*, doi:10.1007/s11356-019-07396-w.
56. Fordyce F. (2005). Selenium deficiency and toxicity in the environment. In: Selinus O, Alloway BJ, Centeno JA, Finkelman RB, Fuge R, Lindh U, Smedley P (izd.) *Essentials of medical geology*. Elsevier, Amsterdam, str. 373 – 415.
57. Fordyce F. M., Zhang G. D., Green K., Liu X. P. (2000). Soil, grain and water chemistry in relation to human selenium-responsive diseases in Enshi District, China. *Applied Geochemistry*, 15, 117–132.
58. Froning G. W., A. S. Babji, F. B. Mather (1978). The effect of preslaughter temperature stress, struggle and anesthetization on color and textural characteristic of turkey muscle. *Poult. Sci.* 57, 630 – 633.
59. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. (2003). Trace elements in river waters. In: Drever JI (izd.) *Surface and ground water, weathering and soil* In: Holland, Turekian KK (izd.) *Treatise on geochemistry*. Elsevier, Oxford 5: 225 – 227.
60. Gavrilović B. (1981). O pojavi bolesti dudolikog srca među svinjama u Požeškoj kotlini. *Praxis Vet.*, 28. 331-335.
61. Gavrilović B., Matešić D. (1987). Importance of selenium quantity in soil and fodder in regard to the occurrence of some diseases in cattle, pigs, sheep and poultry in Yugoslavia, in G.F. Combs Jr., J.E. Spallholz, O.A. Levander, J.E. Oldfield (Eds.), *Selenium in biology and medicine*. Van Nostrand Reinhold, New York, str. 740-749.
62. Ge K., Xue A., Bai J., Wang S. (1983). Keshan disease – an endemic cardiomyopathy in China, *Virchows. Arch. A. Pathol. Anat. Histopathol.* 401, 1.
63. Goh K. H., Lim T. T. (2004). Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere.* 55, 849 – 859.
64. Golubkina N. A., Alfthan G. V. (1999). The human selenium status in 27 regions of Russia. *J Trace Elem Med Biol.* 13(1-2): 15–20.
65. Grant A. B. (1965). *NZ J Agric Res* 8: 681 – 690.
66. Gupta U. C., Gupta S. C. (2000). Selenium in soils and crops, its deficiencies in livestock and humans: implications for management. *Comm Soil Sci Plant Anal* 31: 1791 – 1807.
67. Gupta U. C., Kunelius H. T., Winter K. A. (1983a). *Can J Soil Sci* 63: 455 – 459.
68. Gupta U. C., Kunelius H. T., Winter K. A. (1983b). *Can J Soil Sci* 63: 641 – 643.
69. Gupta U. C., Winter K. A. (1981). *J Plant Nutr* 3: 493 – 502.
70. Harapin I., Bauer M., Bedrica Lj., Potočnjak D. (2000). Correlation between glutathione peroxidase activity and the quantity of selenium in the whole blood of beef calves, *Acta Vet. Brno.* 69. 87 – 92.
71. Hartikainen H. (2005). Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health. *J Trace Element Med Biol* 18: 309 – 318.
72. Hashimoto Y., J. Y. Hwang, S. Yanagisawa. (1970). *Environ Sci Technol* 4: 157 – 158.

73. Haygarth P. M. (1994). Global importance and global cycling of selenium. In: Frankerberger WT, Benson S (izd.) Selenium in the environment. Marcel Dekker, New York, str. 1 – 27.
74. Haygarth P. M., A. F. Harrison, K. C. Jones. (1995). Plant selenium from soil and the atmosphere. *Journal of Environmental Quality*. 24, 768 – 771.
75. Hess J. B., Downs K. M., Bilgili S. F. (2003). Selenium nutrition and poultra meat quality. In: T. P. Lyons and K. A. Jacques (Eds.), *Biotechnology in the Feed and Food Industries: Beyond the Storm*. Nottingham University Press, Nottingham NG 110 AX, United Kingdom. Proc. 19<sup>th</sup> Alltech Ann. Sympos. 19, str. 107 – 112.
76. Holben D. H. i Smith A. M. (1999). A review. *Journal of the American Dietetic Association*. 99, 836–843.
77. Ip, C., Ganther, H. E. (1994). Novel strategies in selenium cancer chemoprevention research. In R. F. Burk (Ed.), *Selenium in biology and human health* (pp. 169–180). New York: Springer-Verlag.
78. Johnston J. N., Savage G. P. (1991). Mercury consumption and toxicity with reference to fish and fish meal. *Nutrition Abstracts and Reviews*, 61, 73 – 116.
79. Jurišić R., Knežević S. V., Kalođera Z., Grgić J. (2003). Determination of selenium in Teucrium species by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Z. Naturforsch.* © 58. 143 – 145.
80. Kabata-Pendias A. (1998). Geochemistry of selenium. *J. Environ Pathol Toxic Oncol* 17: 173 – 177.
81. Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 401 – 420.
82. Kabata-Pendias A., Pendias H. (1999). *Biogeochemistry of trace elements*, 2. izd., Wyd Nauk PWN, Warszawa.
83. Kabata-Pendias A., Pendias H. (2001). *Trace elements in soil and plants*, 3. izd., CRC Press, Boca Raton, FL.
84. Kabata-Pendias A., Sadurski W. (2004). Trace elements and compounds in soil. In: Merian E., Anke M., Ihnat M., Stoeppler M. (izd.) *Elements and their compounds in the environment*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. izd., str. 79-99.
85. Kieliszek M. i Blazejak S. (2013). Significance, and outlook for supplementation. *Nutrition*. 29, 713–718.
86. Klapac T., Mandić M. L., Grgić J., Primorac L., Perl A., Krstanović V. (2004). Selenium in selected foods grown or purchased in eastern Croatia. *Food Chemistry*, 85(3), 445–452. [online] doi:10.1016/j.foodchem.2003.07.031 – pristup 13.05.2021.
87. Klapac T., Mandić M. L., Grgić J., Primorac Lj., Ikić M., Lovrić T., Grgić Z., Herceg Z. (1998). Daily dietary intake of selenium in eastern Croatia // *Science of the total environment*, 217, 1/2; 127-136 [online] doi:10.1016/S0048-9697(98)00171-5 – pristup 16.05.2021.
88. Kralj M., Košmerl S., Tadić V., Mazija H., Herceg M., Božičković P., Kos K. (1977). Istraživanje eksudativne dijateze u pilića. *Vet. arhiv.*, 47. 57-73.
89. Kršnjavi H., Beker D. (1990). Selenium in serum as possible parameter for assessment of breast disease, *Breast cancer research and treatment*, 16, 1, 57-61.

90. Kršnjavi H., Grgurević-Batinica A., Beker D., Romić Ž., Kršnjavi A. (1992). Selenium and fertility in men, *Trace Elem. Med.* 9, 107 – 108.
91. Kvicala J., Jiranek V., Ther R., Kroupova V. (2002). Selenium status of the cattle in some regions of the Czech Republic, 21<sup>st</sup> Workshop on macro and trace elements, Friedrich-Schiller Univ, Jena, str. 460 – 467.
92. Lee S., Woodard H. J., Doolittle J. J. (2011). Selenium uptake response among selected wheat (*Triticum aestivum*) varieties and relationship with soil selenium fractions. *Soil Sci Plant Nutr.* 57(6): 823–832.
93. Lemly A.D. (1997). Environmental implications of excessive selenium: a review. *Biomedical and Environmental Sciences* 10, 415–435.
94. Li Y-H. (2000). *A compendium of geochemistry: From solar nebula to the human brain*, Princeton Univ Press, Princeton, Oxford.
95. Lyons G. H. , Lewis J., Lorimer M. F. , Holloway R. E., Brace D. M., Stangoulis J. C., Graham R. D. (2004). High-selenium wheat: agronomic biofortification strategies to improve human nutrition. *J Food Agri Environ.* 2(1): 171–178.
96. Mahan D. C., Cline T. R., Richert B. (1999). Effects of dietary levels of selenium-enriched yeast and sodium selenite as selenium sources fed to growing-finishing pigs on performance, tissue selenium, serum glutathione peroxidase activity, carcass characteristics, and loin quality. *J. Anim. Sci.* 8, 2172 – 2179.
97. Majumdar A., Upadhyay M. K., Kumar J. S., Sheena Barla A., Srivastava S., Jaiswal M. K., Bose, S. (2019). Ultra-structure alteration via enhanced silicon uptake in arsenic stressed rice cultivars under intermittent irrigation practices in Bengal delta basin. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 180, 770-779.
98. Mandić Z., Mandić M. L., Grgić J., Hasenay D., Grgić Z. (1995). Selenium content of breast milk, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 201, 209 – 212.
99. Manojlović M., Lončarić Z., Čabilovski R., Popović B., Karalić K., Ivezić V., Ademi A., Singh B. R. (2019). Biofortification of wheat cultivars with selenium. *Acta Agriculturae Scandinavica. Section B - Soil and Plant Science.* 69. [online] 8. 715-724 doi:10.1080/09064710.2019.1645204 - pristup 10.02.2021.
100. Martens I. B. G., Cardoso B. R., Hare D. J., Niedzwiecki M. M., Lajolo F. M., Martens A., Cozzolino S. M. F. (2015). Selenium status in preschool children receiving a Brazil nuteenriched diet, *Nutrition* 31, 1339-1343.
101. Matešić D., Kos K., Strašek A. (1981). Količina selena u nekim krmivima i smjesama za perad s područja SR Hrvatske. *Veterinarski Arhiv*, 51, 79 – 82.
102. Mayland H. F. (1994). In W.T. Frankenberger and S. Benson, izd. *Selenium in the Environment*. Marcel Dekker, New York.
103. McGrath S. P, Poblaciones M. J, Rodrigo S. M. (2014). Biofortification of field crops with selenium in Mediterranean conditions. 3th International Conference on Selenium in the Environment and Human Health. Chapter: Selenium in the Environment and Human Health. CRC Press; p. 115–117.
104. Medunić G., Ahel M., Božičević Mihalić I., Gaurina Srček V., Kopjar N., Fiket Ž., Bituh T., Mikac I. (2016). Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhigh-organic-sulphur Raša coal combustion: Cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash. *Science of the Total Environment* 566-567, 306-319.

105. Medunić G., Bilandžić N., Sedak M., Fiket Željka, Prevendar Crnić A., Geng V. (2021). Elevated selenium levels in vegetables, fruits, and wild plants affected by the Raša coal mine water chemistry. *Rudarsko-geološko-Naftni Zbornik (The Mining-Geological-Petroleum Bulletin)*, 36(1). <https://doi.org/10.17794/rgn.2021.1.1>
106. Medunić G., Bucković D., Prevendar Crnić A., Bituh T., Gaurina Srček V., Radošević K., Zgorelec Ž. (2020a). Sulfur, metal(loid)s, radioactivity, and cytotoxicity in abandoned karstic Raša coal-mine discharges (the north Adriatic Sea). *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. [online] 35 (3). 1-16. <https://doi.org/10.17794/rgn.2020.3.1> - pristup 10.02.2021.
107. Medunić, G., Grigore, M., Dai, S., Berti, D., Hochella, M.F., Mastalerz, M., Valentim, B., Guedes, A., Hower, J.C. (2020b). Characterization of superhigh-organic-sulfur Raša coal, Istria, Croatia, and its environmental implication. *Int. J. Coal Geol.*, 217, 103344.
108. Medunić, G., Kuharić, Ž., Fiket, Ž., Bajramović, M., Singh, A.L., Krivohlavek, A., Kniewald, G., Dujmović, L. (2018a). 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. *Mining-geological-petroleum engineering bulletin*, 33, 3; 53-62.
109. Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Đuroković, M., Dropučić, K., Rađenović, A., Lužar Oberiter, B., Krizmanić, A., Bajramović, M. (2018b). Selenium, sulphur, trace metal, and BTEX levels in soil, water, and lettuce from the Croatian Raša Bay contaminated by superhigh-organic- sulphur coal. *Geosciences*, 8, 11; 408-426.
110. Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Fiket, Ž., Rađenović, A., Gödel, K., Kampić, Š., Kniewald, G. (2018c). Geochemistry of Croatian superhigh-organic- sulphur Raša coal, imported low-S coal, and bottom ash: their Se and trace metal fingerprints in seawater, clover, foliage, and mushroom specimens. *Int. J. Oil Gas Coal Technol.*, 18; 1/2; 3-24.
111. Nakamaru Y., Tagami K., Uchida S. (2005). Distribution coefficient of selenium in Japanese agricultural soils. *Chemosphere* 58: 1347 – 1354.
112. Narodne novine. (2020). Zakona o vodama. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Zagreb. NN 26/2020. - [online] [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020\\_03\\_26\\_622.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_03_26_622.html) - pristup 10.08.2021.
113. Navarro-Alarcon M., Lopez-Martinez M. C. (2000). Essentiality of selenium in the human body: Relationship with different diseases. *Science of the Total Environment*, 249, 347 – 371.
114. Northcutt J. K., E. A. Foegeding, F. W. Edens (1994). Water-holding capacity of thermally preconditioned chicken breast and leg meat. *Poult. Sci.* 2, 308 – 316.
115. Nozaki Y. (2005). A fresh look at element distribution in the North Pacific, AGU [online] <http://www.agu.org/eos.elec/97025e.html>. - pristup 12.05.2021.
116. Nye S. M. i P. J. Peterson. (1975). *Trace Subs Environ Health* 9: 113 – 121.
117. Oldfield J. E. (2002). *Selenium World Atlas*. Updated Edn 2002. STDA, Grimbergen.
118. Olson O. E., I. S. Palmer. (1976). Selenoamino acids in tissues of rats administered inorganic selenium. *Metabolism* 25, 299 – 306.
119. Olson O. E., Novacek E. J., Whitehead E. I., Palmer I. S. (1970). Investigations on selenium in wheat. *Phytochemistry*, 9, 1181 – 1188.
120. Pfannhauser W. (1988). *Essentielle Spurenelemente in der Nahrung*, Springer-Verlag, Berlin, str. 166-183.

121. Plant J. A., Kinniburgh D. G., Smedley P. L., Fordyce F. M., Klinck B. A. (2004). Arsenic and selenium. In: Dollar BS (izd.) Environmental geochemistry 9: 17 – 66.
122. Poblaciones M. J, Rodrigo S., Santamaría O., Chen Y., McGrath S. P. (2014). Agronomic selenium biofortification in *Triticum durum* under Mediterranean conditions: from grain to cooked pasta. *Food Chem.* 146:378–384. doi:10.1016/j.foodchem.2013.09.070
123. Popijač V., Prpić-Majić D. (2002.) Soil and Wheat Grain Selenium Content in the Vicinity of Koprivnica (Croatia). *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, Vol. 53 No. 2, 125–133. [online] <https://hrcak.srce.hr/454> - pristup 03.03.2021.
124. Pušić I., Kozačinski L., Njari B., Cvrtila Fleck Ž. (2011). Učinak dodatka selena u hranu na kakvoću mesa peradi, MESO: Prvi hrvatski časopis o mesu, Vol. XIII No. 6. [online] <https://hrcak.srce.hr/80801> - pristup 10.04.2021.
125. Rayman M. P. (2000). The importance of selenium to human health. *Lancet* 356: 233 – 241.
126. Reimann C., Caritat P. (1998). Chemical element sin the environment. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg chemistry in catchments with different levels of pollution on the Kola Peninsula, Russia. *Sci Total Environ* 243/244: 169 – 191.
127. Robberecht H. J., Deelstra H. A. (1984). Dietary selenium intake in Belgium, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 178. 266-271.
128. Robberecht H. J., Hendrix P., Van Cauwenbergh R., Deelstra H.A. (1994). Actual daily dietary intake of selenium in Belgium, using duplicate portion sampling. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 199. 251-254.
129. Robbins C. W., D. L. Carter. (1970). *Soil Sci Soc Am Proc* 34: 506 – 509.
130. Robinson M. F. (1988). McCollum award lecture. The New Zealand selenium experience. *Am. J. Clin. Nutr.* 48. 521-534.
131. Rotruck J. T., Pope A. I., Ganther H. E., Swanson A. B., Hafeman D. G., Hoestra W. G. (1973). Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase. *Science* 179: 588 – 590.
132. Salonen J. T., Alfthan G., Huttunen J. K., Pikkarainen J., Puska P. (1982). *Lancet* 11: 125 – 179.
133. Salonen J. T., Alfthan G., Huttunen J. K., Puska P. (1984). *Am J Epidemiol* 120: 342 – 349.
134. Sasmaz M., Obek E., Sasmaz A. (2019). Bioaccumulation of cadmium and thallium in Pb-Zn tailing waste water by *Lemna minor* and *Lemna gibba*. *Applied Geochemistry* 100, 287-292.
135. Schrauzer G. N. (2003). The nutritional significance, metabolism and toxicology of selenomethionine. *Advances in Food and Nutrition Research.* 47, 73 – 112.
136. Schrauzer G. N. (2004). Selenium. In: Merian E., Anke M., Ihnat M., Stoeppler M. (izd.) *Elements and their compounds in the environment.* 2. izd., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, str. 1365 – 1406.
137. Schrauzer G. N. (2006). Selenium yeast: composition, quality, analysis and safety. *Pure and Applied Chemistry.* 78, 105-109.
138. Schroeder H. A., Frost D. V., Balassa J. J. (1970). *J Chron Dis* 23: 227 – 243.



139. Schutz D. F., Turekian K. K. (1965). The investigation of geographical and vertical distribution of several trace elements in seawater using neutron activation analysis. *Geochim Cosmochim Acta* 29: 259 – 313.
140. Schwarz K. i Foltz C. M. (1957). Selenium as an integral part of factor 3 against dietary liver necrotic degeneration, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3292–3293.
141. Shamberger R. J. (1981). *Sci Total Environ* 17: 59 – 74.
142. Shrift, A. (1973). Metabolism of selenium by plants and microorganisms. *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*. Edited by Klayman, D.L., Gunther, W.H., John Wiley and Sons, New York, str. 763. – 814.
143. Skorupa J. P. (1998). In W. T. Frankenberger and R. A. Engberg, izd. *Environmental Chemistry of Selenium*. Marcel Dekker, New York.
144. Spallholz J. E. (2001). Selenium and prevention of cancer. Part I: Evidence of carcinostatic activity of selenium compounds. *The Biul Selenium-Tellurium G.*
145. Spallholz J. E., Boylan L. M., Rhaman M. M. (2004). Environmental hypothesis: Is poor dietary selenium intake an underlying factor for arsenicosis and cancer in Bangladesh and West Bengal, India. *Sci Total Environ* 323: 21 – 32.
146. Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes of the Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, The National Academies with Health Canada (2000). *Dietary Reference Intakes: Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids*, National Academy Press, Washington, str. 284 – 324.
147. Steinnes E. (2003). Biogeochemical cycling of iodine and selenium and potential geomedical relevance. In: Skinner HC., Berger AR., (izd.) *Geology and health: closing gap*. Oxford Univ Press, Oxford, str. 57 – 60.
148. Streit B., Stumm W. (1993). Chemical properties of metals and the process of bioaccumulation in terrestrial plants. In: Markert B (izd.) *Plants as biomonitors*. Wiley-VCH, Weinheim, str. 31 – 62.
149. Surai P. F. (2006). *Selenium in Nutrition and Health*. Nottingham University Press, Nottingham
150. Terry N., A. M. Zayed, M. P. De Souza, A. S. Tarun. (2000). Selenium in higher plants. *Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. 51, 401 – 432.
151. Upadhyay M. K., Shukla A., Yadav P., Srivastava S. (2019). A review of arsenic in crops, vegetables, animals and food products. *Food Chemistry* 276, 608-618.
152. Varo P., Alfthan G., Huttunen J. K., Aro A. (1994). Nationwide selenium supplementation in Finland: Effects on diet, blood and tissue levels, and health, in R.F. Burk (Ed.), *Selenium in biology and human health*. Springer-Verlag, New York, str. 197-218.
153. Vonderheide A. P., K. Wrobel, S. S. Kannamkumarath, C. B'Hymer, M. Montes-Bayon, C. Ponce De Leon, J. A. Caruso. (2002). Characterization of selenium species in Brazil nuts by HPLC-ICP-MS and ES-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50, 5722 – 5728.
154. Vucelić B., Buljevac M., Romić Ž., Miličić D., Ostojić R., Krznarić Z. (1994). Differences in serum selenium concentration in probands and patients with colorectal neoplasms in Zagreb, Croatia, *Acta Med. Austriaca* 21. 19–23.

155. Wang D., Alfthan G., Aro A. (1994). The impact of selenium fertilization on the distribution of selenium in rivers in Finland. *Agric Ecosyst Environ* 50: 133 – 149.
156. Wang T. G., X. J. Pan, Z. Q. Peng, R. Q. Zhao, G. H. Zhou (2009). Methionine and selenium yeast supplementation of the maternal maternal diets affects color, water-holding capacity, and oxidative stability of their male offspring meet at the early stage. *Poult. Sci.* 5, 1096 – 1101.
157. Wells N. (1967). *NZ J Sci* 10: 142 – 179.
158. Whanger P.D. (2002). Selenocompounds in plants and animals and their biological significance. *J. Am. Coll. Nutr.* 21, 223 – 232.
159. Wuyi W. Linsheng Y., Shaofan H., Jianan T. (2003). Mitigation of endemic arsenocosis with selenium: an example from China. In: Skinner HC, Berger AR (izd.) *Geology and health: closing gap.* Oxford Univ Press, Oxford, str. 51 – 55.
160. Wyatt C. J., Meléndez J. M., Acuna N., Rascon A. (1996). Selenium (Se) in foods in northern Mexico, their contribution to the daily Se intake and the relationship of Se plasma levels and glutathione peroxidase activity. *Nutr. Res.*, 16. 949-960.
161. Yang G. Q., Chen J., Wen Z., Ge K., Zhu L.Z., Chen X. (1984). The role of selenium in Keshan disease, in H.H. Draper (Ed.), *Advances in nutritional research*, Vol. 6. Plenum Publishing Corporation, New York, str. 203-231.
162. Yang G. Q., Wang S., Zhou R., Sun S. (1983). Endemic selenium intoxication of humans in China. *Am. J. Clin. Nutr.*, 37. 872-881.
163. Yang G. Q., Zhu L. Z., Liu S. J., Gu L. Z., Qian P. C., Huang J. H., Lu M. D. (1987). Human selenium requirements in China, in G.F. Combs Jr., J.E. Spallholz, O.A. Levander, J.E. Oldfield (Eds.), *Selenium in Biology and Medicine.* Van Nostrand Reinhold, New York, str. 589-607.
164. Yudovich Y. E., Ketris M. P. (2006). Selenium in coal: a review. *International Journal of Coal Geology* 67, 112–12.
165. Zduńska H., Bloch-Bogusławska E., Przygonska J., Sliwka K., Zachara B. A. (1994). Selenium concentration and glutathione peroxidase activity in the organs of people died a violent death, In: Kabata-Pendias A, Szteke B (izd.) *Arsenic and selenium in the environment. Ecologic analyt problem.* Polish Ac Sci str. 190 – 193.
166. Zelić M., Bilinski H. (1980). Selen u okolišu, *Kem. Ind.* 29. 377–382.

## Životopis

Ana Vujnović je rođena 25. listopada 1994. godine u Zagrebu. Pohađala je Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga, Ul. Grada Vukovara 269B u Zagrebu, od 2009 do 2013 godine. Godine 2013. upisuje Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, smjer Biljne znanosti na kojem obranom završnog rada pod nazivom „Usporedba lucerne i crvene djeteline u proizvodnji voluminozne krme“, dobiva titulu prvostupnika inženjera agronomije. Posjeduje znanje engleskog jezika sa sposobnošću odličnog razumjevanja govora i pisanja. Osposobljena je za rad na računalu u programima Microsoft Office. Volontirala je na brojnim utrkama koje su se održavale u Zagrebu i Velikoj Gorici, te položila ispit za ITU (International Triathlon Union) LEVEL 1 Technical Official. Od 2014. radi kao student u McDonald`s restoranu, te je ambiciozna, odgovorna i marljiva osoba spremna na timski i samostalni rad. Voli putovati, upoznavati druge kulture i običaje.