

**Agrovoc descriptors:** selenium,plants,ecology,mineral content,bioaccumulation,mankind,health,human nutrition,food chains,nutrient uptake,antineoplastic agents

**Agris category code:** F60,S01

## Selen in njegove zvrsti v okolju

Dragan ŽNIDARČIČ<sup>1</sup>

Delo je prispelo: 11. novembra 2010; sprejeto: 27. decembra 2010.

Received: November 11, 2010; accepted: December 27, 2010.

### IZVLEČEK

Selen (Se) je esencialen element za ljudi in živali, za rastline pa njegova esencialnost še ni dokazana. Številne študije so tudi pokazale, da imajo nekatere organske oblike Se antikancerogeno delovanje proti določenim oblikam raka. Se je prisoten v tleh (naravno ali zaradi antropogenih vplivov) in pride v prehranjevalno verigo prek rastlin. Se se v okolju nahaja tako v anorganski kot v organski obliki, vključujoč selenoaminokislino in metilirane zvrsti. Sposobnost nekaterih rastlin, da akumulirajo in transformirajo anorganske oblike Se v bioaktivne organske oblike, pomembno vpliva na prehrano in s tem na človekovo zdravje. Esencialnost Se za rastline še ni bila dokazana, vendar so nekatere rastline sposobne absorbirati večje količine tega elementa. Nekatere rastline (vrste iz rodov *Astragalus*, *Stanleya*, *Morinda* in *Neptunia*) na eni strani lahko akumulirajo več tisoč miligramov Se kg<sup>-1</sup> suhe snovi (Se akumulirajoče rastline), na drugi strani pa imamo rastline, ki vsebujejo manj kot 25 mg Se kg<sup>-1</sup> suhe snovi (Se neakumulirajoče rastline). V tretjo skupino sodijo Se sekundarno akumulirajoče rastline iz rodov *Aster*, *Atriplex*, *Castilleja* ..., ki dobro uspevajo na tleh, bogatih s Se, rastejo pa tudi, če je Se manj, in akumulirajo do 1.000 mg Se kg<sup>-1</sup> suhe snovi. Rastline se pred visokimi koncentracijami Se branijo tako, da ohranjajo koncentracijo SeCys in SeMet v celicah, da povečujejo tvorbo nebeljakovinskih aminokislin, da izključijo SeCys iz beljakovin ali s pretvorbo Se v hlapne spojine.

**Ključne besede:** selen, zvrsti, okolje, rastline

### ABSTRACT

#### SELENIUM AND ITS SPECIES IN THE ENVIRONMENT

Selenium (Se) is an essential element for humans and animals, but there is no evidence if plants need it. Moreover, several studies have suggested that some organic forms of Se could show anticarcinogenic properties against certain types of cancer. Se is present in soil (naturally or due to anthropogenic activities) and can enter the food chain through plants. In environmental samples, Se can be found in inorganic and organic forms, including selenoaminoacids and methylated compounds. The ability of several plants to accumulate and transform inorganic forms of Se into bioactive organic compounds has important implications for human nutrition and health. Se essentiality for plants has not yet been proven, but many plants are capable of accumulating higher concentrations of Se compounds. Certain native plants (as species of *Astragalus*, *Stanleya*, *Morinda* and *Neptunia*) are able to accumulate several thousand milligrams of Se kg<sup>-1</sup> dry weight in their tissues (Se accumulators). On the other hand, most crop plants contain less than 25 mg Se kg<sup>-1</sup> dry weight (Se nonaccumulators). A third category of plants (*Aster*, *Atriplex*, *Castilleja* ...), grown on soils of low-to-medium Se content and accumulate up to 1,000 mg Se kg<sup>-1</sup> dry weight (secondary Se accumulators). The resistance to excessive Se has been related to the formation of organoselenium compounds (SeCys and SeMet) that can not be incorporated into proteins and also the ability of these plants to convert Se into volatile species.

**Key words:** selenium, species, environment, plants

### 1 UVOD

Začetki zgodovine preučevanja selena (Se) segajo v leto 1817, ko gaje med analiziranjem rdečih oblog na stenah svinčenih komor v tovarni žveplove kisline odkril

švedski kemik Jons Jakob Berzelius. Bil je prvi, ki je izoliral in opisal element (Hayghart, 1994).

<sup>1</sup> Doc., dr., Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Jamnikarjeva ulica 101, SI-1111 Ljubljana; e-mail: dragan.znidarcic@bf.uni-lj.si

Poskusi na živalih so pokazali, da se ob zadostni količini Se v prehrani zmanjša število tumorskih tvorbo. Vpliv preprečevanja rakastih obolenj pri večjem vnosu Se so opazili v različnih fazah raka pri različnih živalskih vrstah. V večini študij z živalmi je bil vir Se v obliki  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  (Peter in sod., 1982; Harrison in sod., 1984; Koenig in sod., 1997; Lipinski, 2005).

Zadostna količina Se v prehrani naj bi zmanjšala nevarnost obolenosti za rakom tudi pri človeku.

## 2 FIZIKALNE, KEMIJSKE IN BIOLOŠKE LASTNOSTI SELENA

Se je po pogostosti pojavljanja v zemeljski skorji med osemindesetimi elementi šele na sedemdesetem mestu. Najdemo ga v šesti skupini periodnega sistema, med žveplom (S) in telurjem (Te), in spada med metaloide, ker ima lastnosti kovin in nekovin. Nekatere njegove kemijske lastnosti (atomska masa, ionizacijski potencial, vezavna energija, elektronegativnost) so podobne kot pri S, vendar se elementa v bioloških sistemih razlikujeta. Se spojine težijo k reduciranemu, S pa bolj k oksidiranemu stanju. Razlika med njima nastane tudi pri fiziološkem pH, kjer je selenohidrilna (-SeH) skupina aminokislina selenocistein (SeCys) v disociranem stanju, sulfhidrilna (-SH) skupina aminokislina cistein pa v protoniranem stanju (Combs, 1993). Sicer pa so naravne Se spojine analogi in derivati naravnih S spojin, kar kaže na povezanost med metabolizmom Se in S. Pri asimilaciji anorganskih Se spojin sodelujejo isti encimi kot pri asimilaciji anorganskih S spojin. Se in S tako med seboj tekmujeta za »vstop« v celico (Dilworth in Bandurski, 1977).

V naravi je prisotnih šest naravnih Se izotopov:  $^{74}\text{Se}$  (0,87 %),  $^{76}\text{Se}$  (9,02 %),  $^{77}\text{Se}$  (7,58 %),  $^{78}\text{Se}$  (23,52 %),  $^{80}\text{Se}$  (49,82 %) in  $^{82}\text{Se}$  (9,19 %). Se v organskih in anorganskih spojinah lahko nastopa v različnih oksidacijskih stanjih: -2 (selenid), 0 (elementarni Se), +4 ( $\text{SeO}_3^{2-}$  selenit), +6 ( $\text{SeO}_4^{2-}$  selenat) (Barak in Goldman, 1997), v naravi pa je vezan v obliki hlapnih (dimetil selenid, dimetil diselenid) in nehlapnih organskih spojin (SeMet, SeCys<sub>2</sub>, SeCys,  $\text{Se}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  in druge) (Foster in Sumar, 1997).

Sprva so šteli Se za element, ki je toksičen, tako da je njegova esencialna biološka vloga znana razmeroma kratek čas. Schwart in Foltz (1957) sta potrdila varovalno vlogo selenofaktorja (faktor 3) s tem, ko sta ugotovila, da dodajanje natrijevega selenita preprečuje nekrozo jeter pri kokoših. Na prehodu v 21. stoletje je bila selenoaminokislina SeCys prepoznana kot enaindvajseta genetsko določena aminokislina v

Epidemiološke raziskave so pokazale obratno sorazmerno povezavo med količino Se v prehrani in tveganjem za obolenostjo za nekaterimi vrstami kancerogenih obolenj (prebavni trakt, debelo črevo, pljuča, dojke, jajčniki, levkemija itn.). Raziskave so opravljali v ZDA in jih potrdili tudi na Kitajskem in Finskem (Brooks in sod., 2001; Finley, 2003; Lipsky in sod., 2004; Finley, 2007).

beljakovinah, ki se v telesu sintetizira z lastno gensko kodo (Atkis in Gesteland, 2000).

V zadnjem času pa narašča tudi zanimanje za rastline s povečano količino naravno prisotnega Se, saj je preskrbljenost ljudi s Se v večini evropskih držav manjša od priporočenega dnevnega vnosa Se (Finley, 2007). S premajhno preskrbljenostjo s Se pa so povezane številne bolezni, kot so anemija, povišan krvni tlak, neplodnost, rak, mišična distrofija in multipla skleroza (Peters in sod., 2007). Varovalni učinki Se so povezani predvsem z njegovo prisotnostjo v glutation peroksidazah (GSH-Px), ki varujejo DNK in druge celične komponente pred poškodbami s kisikovimi radikali (Schrauzer, 2001). Biokemični in fiziološki učinek Se je odvisen predvsem od tega, v kateri obliki in v kakšni koncentraciji je Se v organizmu. Najmanj biorazpoložljiv je elementarni Se. Selenat ima nižjo biološko aktivnost in sposobnost absorpcije kot selenit. Pomembna je predvsem prisotnost Se v obliki -SeH v različnih selenoencimih. -SeH pozitivno učinkuje na človekov imunski in kardiovaskularni sistem (Tinggi, 2003; Suturovic in sod., 2005).

Danes je znano, da ima Se v prehrani živali in ljudi dvojno vlogo. Pri nižjih koncentracijah je esencialen, pri višjih pa toksičen; to okno je pri Se zelo ozko, in sicer se giblje med 0,1 in 1 mg/kg. Živali in ljudje zaužijemo večino Se s hrano v obliki Se aminokislin (SeMet in SeCys). V telesu ga je največ v skeletnih mišicah, jetrih in ledvicah (Foster in Sumar, 1997). Znaki pomanjkanja Se v človeškem organizmu se pokažejo pri dnevnem vnosu, manjšem od 19  $\mu\text{g}$  Se na dan pri moških in 13  $\mu\text{g}$  Se na dan pri ženskah, zgornja meja, ki še ne povzroča težav, pa je 400  $\mu\text{g}$  Se na dan (RDA, 1989). Zadah po česnu zaradi izločanja hlapnih Se spojin, še posebno DMSe, je najbolj tipičen znak prevelikih zaužitih količin Se, drugi znaki humane selenoze pa so predvsem morfološke spremembe nohtov in izguba las (Yang in sod., 1989).

**Preglednica 1:** Se zvrsti v okolju in v bioloških sistemih (Uden in sod., 2004)

**Table 1:** Se species in environmental and biological systems (Uden et al., 2004)

Skupina	Se spojina	Kemijska formula
anorganske oblike	elementni selen	Se(0)
	selenid	Se(2-)
	selenat	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	selenit	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
organske spojine	metilselenol	MeSH
	dimetilselenid	Me <sub>2</sub> Se
	dimetildiselenid	Me <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
	trimetilselenonijev kation	Me <sub>3</sub> Se <sup>+</sup>
	dimetilselenon	Me <sub>2</sub> SeO <sub>2</sub>
	dimetilselenoksid	Me <sub>2</sub> SeO
	dimetilselenosulfid	MeSSeMe
	selenocianat	SeCN <sup>-</sup>
	selenourea	Se=C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
	anion metilselenične kisline	MeSe(O)O <sup>-</sup>
amino kisline in nizko molekularne spojine	selenometionin	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SeMe
	selenocistein	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> SeH
	selenocistin	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> SeSeCH <sub>2</sub> CH(COO <sup>-</sup> ) H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>
	Se-metilselenocistein	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> SeMe
	selenocisteinska kislina	
	Se-metilselenometionin	[H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (Me) <sub>3</sub> Se <sup>+</sup> ] <sup>X<sup>-</sup></sup>
	S-(metilseleno)cistein	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> S SeMe
	selenometionin selenoksid	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SeOMe
	selenohomocistein	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SeH
	y-glutamyl-se-metilselenocistein	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CONH CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> SeMe
	Se-adenozilselenohomocistein	NH <sub>2</sub> CH(COOH) CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Se CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>
	selenocistationin	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(COO <sup>-</sup> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SeCH <sub>2</sub> CH(COO <sup>-</sup> ) H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>
	selenocistamin	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SeSeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
	selenoholin	Me <sub>2</sub> Se <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
	selenobetain	Me <sub>2</sub> Se <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COOH
	selenoglutation	
druge spojine	selenopeptidi	
	selenoproteini	
	selenoencimi	
	selenosladorji	
	Se-metal metalotionini	

### 3 SELEN V TLEH

Se se giblje v krogu zemlja - rastline - žival (človek). V tla se vrne z urinom, vendar še ni povsem jasno, ali v obliki selenosladkorjev ali trimetil selenonijevih ionov, ter kot netopni Se z blatom (Lauchli, 1993), ki ga bakterije, ki so prisotne v tleh, pretvorijo nazaj v selenite in selenate (Fairweather-Tait, 1997).

Porazdelitev Se v tleh je zelo neenakomerna in je odvisna od narave in izvora tal, od klimatskih razmer in tudi od posegov človeka v okolje. Vsebnost Se v tleh se giblje med 0,02 mg Se/kg in 1.000 mg Se/kg in je med drugim najprej odvisna od geološke sestave tal. V granitnih tleh je Se malo, medtem ko ga je v apnenčastih alkalnih tleh in tleh, bogatih z organsko snovjo, običajno več (Kabata-Pendias, 2001). Klima, še posebno padavine, lahko zmanjšajo vsebnost Se v tleh, če je ta prisoten v topni obliki. Malo Se je na območjih nekdanjih ledenikov in na območjih s pogostimi padavinami (Mathis in sod., 1982). Zaradi izpiranja imajo tla na Tasmaniji, Novi Zelandiji (Reilly, 1993) in

Finskem, območja na Kitajskem, v vzhodni Sibiriji in Koreji malo Se (Bronzetti in della Croce, 1993), veliko Se pa vsebujejo tla na aridnih območjih ZDA, Kanade, osrednje Azije in Avstralije. Se je na teh območjih prisoten v obliki selenata in je za rastline lahko dostopen (Hack in Bruggemann, 1996).

Po podatkih, ki jih navajata Cary in Wiczarek (1967), so s Se deficitarna tista območja, kjer je raven Se v tleh pod 0,5 mg/kg. Lješevic in Terzic (1977) pa menita, da se ta raven giblje pri vrednosti 0,1 mg/kg. V Sloveniji se je z analizo tal glede na vsebnost Se prvi ukvarjal Krajnovič (1983), ki je na podlagi analiz tal in rastlin ugotovil pomanjkanje Se v okolici Naklega in v Savinjski dolini. Leta 1986 je Pirc začel raziskavo, ki naj bi ugotovila vsebnost Se v geološkem okolju Slovenije (Pirc in Šajn, 1997). Rezultati so pokazali, da se vsebnost Se v tleh pri nas giblje med <0,1 in 0,7 mg/kg.

**Preglednica 2:** Vsebnost Se v tleh v nekaterih državah (Pirc in Šajn, 1997; Kabata-Pendias, 2001; Klapac in sod., 2004)

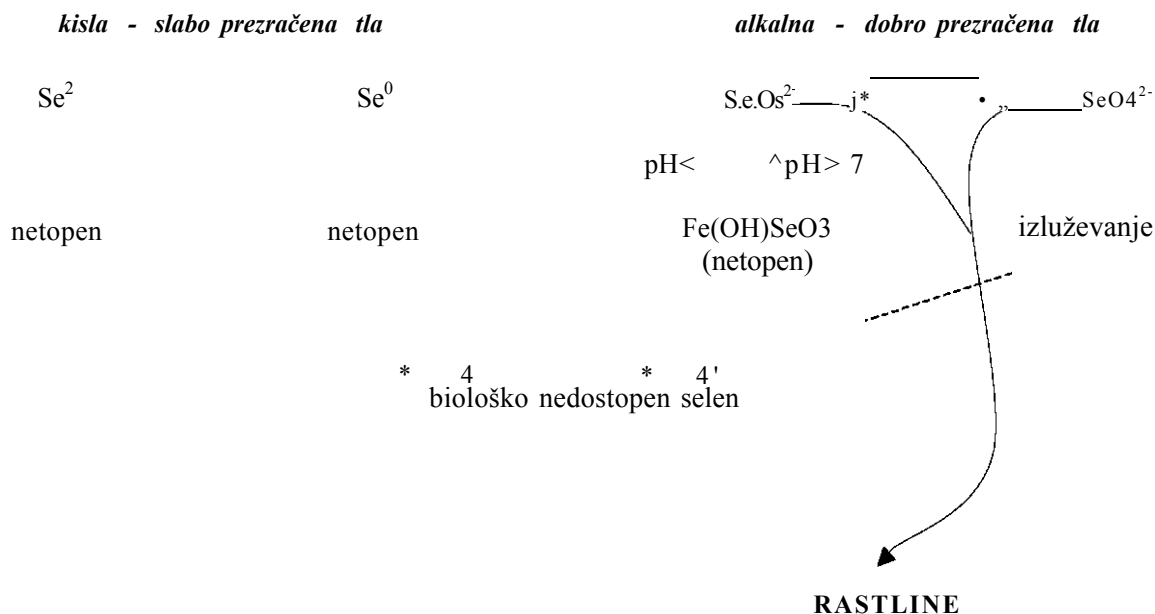
**Table 2:** Content of Se in soil in some states (Pirc and Šajn, 1997; Kabata-Pendias, 2001; Klapac et al., 2004)

Država	Vsebnost Se v zemlji (mg/kg)	Država	Vsebnost Se v zemlji (mg/kg)
Nova Zelandija	0,6	Velika Britanija	0,02-0,36
Finska	0,02-0,07	Nemčija	0,09-0,45
Kitajska	0,12-0,35	Poljska	0,06-0,64
nekdanja Jugoslavija	0,12-0,35	Avstralija	0,03-32,2
ZDA	0,005-28	nekd. Sovjetska zveza	0,177-1.000
Kanada	0,03-2,09	Slovenija	<0,1-0,7

Bolj pomembna kot količina Se v tleh je s stališča črpanja za rastline pomembna oblika, v kateri je Se (Reilly, 1996). Na zmožnost črpanja pri rastlinah poleg oblike Se vplivajo tudi pH tal, topnost, stopnja razvoja rastline, prisotnost inhibitornih substanc in tekmovalnih interakcij, slanost in vsebnost CaCO<sub>3</sub> v tleh (Raptis in sod., 1983).

Elementarni Se je v tleh precej stabilen in tako ni zlahka dostopen za rastline. V zemlji z veliko vsebnostjo železa (Fe) je ta razpoložljivost še bistveno manjša, ker se Se veže na Fe. Selenidi so tudi večinoma netopni, vendar

se zaradi preperevanja zemlje lahko spremenijo v topne oblike. Seleniti so najpomembnejša oblika Se v tleh in tako največkrat uravnavajo njegovo razpoložljivost za rastline (Reilly, 1996). Pri določanju njihove topnosti imata pomembno vlogo pH in redoks potencial. V kislih razmerah seleniti močno težijo k tesni vezavi na delce gline in na Fe komplekse in se zato razpoložljivost Se zmanjša. Določen del selenitov se lahko zaradi mikrobiološke aktivnosti spremeni v selenate (Johnsson, 1991). Nastanek topnih in lahko asimilirajočih selenatov iz selenitov in drugih oblik elementa pospešujejo alkalne razmere (Diaz-Alarcon in sod., 1996).



**Slika 1:** Kroženje Se v tleh (povzeto po Terry in sod., 2000)

**Figure 1:** Cycling of Se in soil (according to Terry et al., 2000)

Na dostopnost Se iz zemlje vpliva tudi S, saj prihaja do interakcije med črpanjem in asimilacijo Se in S, še posebno, če sta prisotna v obliki selenata in sulfata. Črpanje sulfata v koreninah rastlin poteka s pomočjo visoke afinitete permeaze. Selenat tekmuje s sulfatom za vezavo na aktivna mesta permeaze, zato je črpanje sulfata lahko kompetitivno inhibirano s Se (Lauchli, 1993). Tudi Barak in Goldman (1997) sta s poskusi na čebuli (*Allium cepa* L.) ugotovila, da obstaja značilno kompetitivno razmerje med tema dvema elementoma.

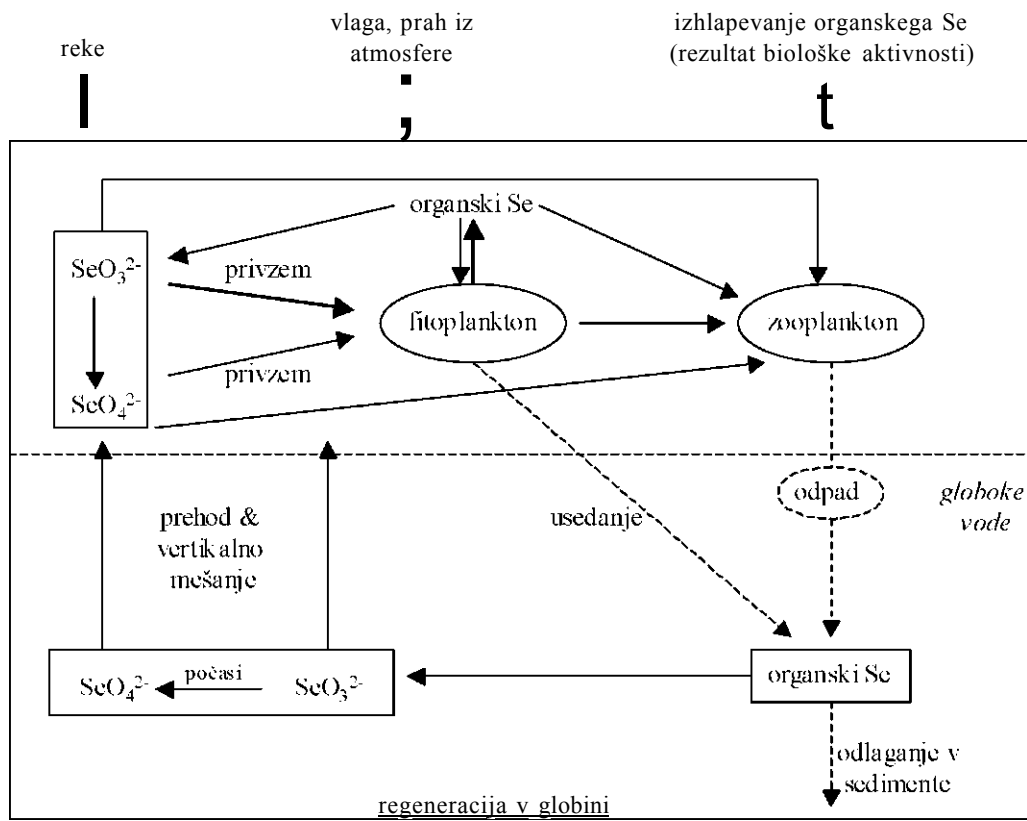
Na zmožnost rastlin za črpanje Se pomembno vpliva pH tal, saj ga rastline lažje absorbirajo pri zmanjšani kislosti

tal. Tako na določenih območjih kisle padavine, ki zmanjšujejo pH zemlje in vode, zmanjšujejo tudi delež razpoložljivega Se (Gerhardson in sod., 1994). Občutljivost za pH se spreminja s tipom tal, tako npr. visoka vsebnost organskih snovi zakrije vpliv pH, saj se zaradi vezave Se na organske komponente zmanjša razpoložljivost Se (Johnsson, 1991). Na absorbcijo Se pa v končni fazi vplivajo tudi temperature, saj rastline absorbirajo več Se pri temperaturi nad 20 °C, manj pa pri temperaturah pod 15°C (Kabata-Pendias, 2001).

#### 4 SELEN V VODI IN ZRAKU

Selena je v površinskih vodah malo, le nekaj µg/l, razen v izjemnih primerih, to je na območjih, izrazito bogatih s Se, kjer ga voda lahko vsebuje tudi več mg/l, to pa že lahko povzroča zastrupitve. Selenov dioksid, katerega vir je lahko industrija, se z vodo pretvori v Se(IV) kislino. V morski vodi je Se predvsem v obliki selenita in selenata, v koncentraciji pod 1 µg/l. Predvidevajo, da se v prisotnosti planktona pretvori v organske selenove

komponente ali pa se prek mikroorganizmov pretvori v anorganski in elementni Se. Te poti dopuščajo tudi metilacijo (Cornelis in sod., 2005). Se pa je prisoten tudi v podzemni vodi. Kralj (2001) navaja, da se v geotermalni vodi v severovzhodni Sloveniji vsebnost Se giblje v mejah od >0,1 do 41 ppm.



**Slika 2:** Biogeokemični cikel Se v vodnem okolju (povzeto po Bowie in sod., 2004)

**Figure 2:** The biogeochemical cycling of Se in the aquatic environment (according to Bowie et al., 2004)

Na nekaterih industrijskih območjih, zlasti tam, kjer je vsebnost Se v tleh majhna, lahko tudi atmosferski Se pomeni vir Se, še zlasti pozimi (Haygarth in sod., 1995). Sicer pa je Se v atmosferi le nekaj ng/m<sup>3</sup>. Njegova topnost v zraku je odvisna od prisotnosti elementa v zemlji in vodi, od njegove oblike in od temperature

zraka ter znaša približno 6 x 10<sup>6</sup> kg Se na leto. Nahaja se predvsem v hlapnih metiliranih spojinah (DMSe in DMDS<sub>2</sub>) in v prašnih delcih. Lahko je naravnega ali antropogenega izvora (sežig fosilnih goriv) (Cornelis in sod., 2005).

### 5 SELEN V RASTLINAH

Rastline poleg esencialnih elementov, ki jih potrebujejo za rast in razvoj, lahko akumulirajo v svojih tkivih tudi druge naravno prisotne elemente. Čeprav še ni bila dokazana esencialnost Se za rastline, pa na njegovo verjetno biološko vlogo kaže to, da organizmi, vključno z višjimi rastlinami, vsebujejo Se-cisteil-tRNA, ki dekodira triplet nukleotidov UGA, s katerim se SeCys vgrajuje v proteine (Lauchli, 1993).

raztopine) in njegovega kopičenja v tkivih. Na podlagi teh sposobnosti uvrščamo rastline v Se neakumulirajoče, Se akumulirajoče in sekundarne akumulirajoče rastline (Läuchli, 1993; Terry in sod., 2000).

Količina sprejetega in akumuliranega Se je ponavadi odvisna od količine in biorazpoložljivosti elementa v tleh. Rastlinske vrste in sorte imajo različno sposobnost absorpcije selena iz tal (iz zemlje, peska, vodne

Se neakumulirajoče rastline so v večini in vsebujejo manj kot 25 mg Se/kg suhe snovi. Se je v teh rastlinah prisoten pretežno v obliki aminokisliline SeMet (Wang, 1996). Se akumulirajoče ali tako imenovane primarne indikatorske rastline rastejo izključno na tleh, bogatih s Se, in lahko absorbirajo tudi do 4.000 mg Se/kg suhe snovi. Mednje sodijo nekatere vrste iz rodov *Astragalus*,

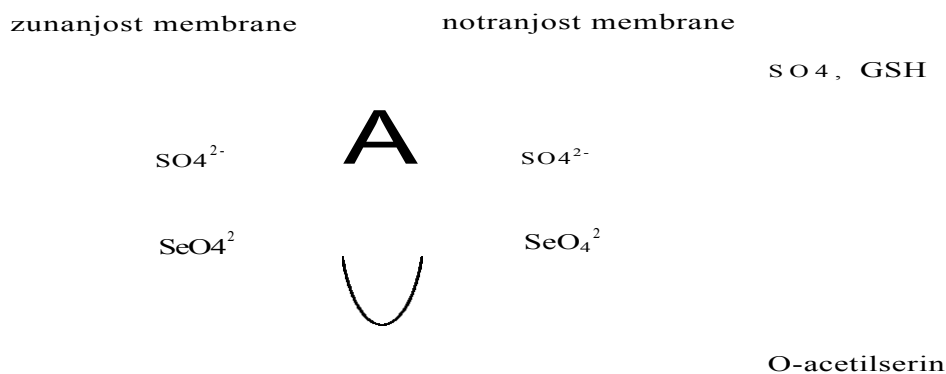
*Stanleya*, *Morinda*, *Neptunia*, *Oonopsis* in *Xylorhiza* (Brown in Shrift, 1982). V njih je Se prisoten večinoma v obliki prostih aminokislin, kot so metilselenocistein, selenocistationin, lahko pa tudi selenocistin in selenohomocistein, kar je eden od načinov toleriranja velikih koncentracij Se. Te rastline ponavadi tvorijo hlapne selenove spojine, kot sta DMDS<sub>e</sub> in v manjših količinah DMSe (Terry in sod., 2000). Uživanje teh rastlin lahko povzroči zastrupitve pri živalih, vendar se jim živali zaradi neprijetnega vonja navadno izognejo (Spallholz, 1994). Se sekundarno akumulirajoče ali indikatorske rastline, kot so npr. rastline iz rodov *Aster*, *Atriplex*, *Castilleja*, *Comandra*, *Grayia*, *Grindelia*, *Gutierrezia* in *Machaeranthera* (Parker in Page, 1994), dobro uspevajo na tleh, bogatih s Se, rastejo pa tudi, če je Se manj, in akumulirajo do 1.000 mg Se/kg. Značilne so tudi velike razlike v sposobnosti kopičenja Se med različnimi kultivarji znotraj vrste. Nekatere križnice (*Crucifereae*), kot npr. brokoli (*Brassica oleraceae* var. *botrytis* L. subvar. *cymosa*), akumulirajo veliko Se in lahko tolerirajo nekaj 100 <sup>^</sup>g Se/g suhe snovi, medtem ko drugi predstavniki te družine ne akumulirajo večjih količin Se (Terry in sod., 2000).

### Absorbicija selena

Absorbicija ionov prek korenin poteka tako, da ioni najprej prečkajo celično steno do plazmaleme. Glavna pregrada za fluks v celico je endoderm, katerega hidrofobne stene učinkovito varujejo pred pasivnim transportom v prevodno tkivo. Za ionski transport iz raztopine v citoplazmo prek prenašalcev je značilno tekmovanje med ioni z enakim elektronskim nabojem in enako velikostjo, saj je število veznih mest glede na koncentracijo ionov ponavadi premajhna ali pa je zmogljivost protonske črpalke premajhna (Marschner, 2002).

Na količino in obliko absorbiranega Se vplivajo koncentracija in kemična oblika Se v raztopini ter razmere rizosfere, kot sta pH in prisotnost sulfata in fosfata, ki s Se tekmujeta za prevzem. Selenat pri akumulaciji v rastlinske celice tekmuje s sulfatom in oba aniona potujeta s sulfatnim prenašalcem prek plazmaleme korenin. Pri višjih rastlinah se selenat prenaša od nižjega proti višjemu elektrokemičnemu potencialu z aktivnim transportom. Pri prevzemu selenata prek plazmaleme korenin je posrednik visoko afinitetni sulfatni prenašalec (Slika 3). Izražanje sulfatnega prenašalca je pozitivno regulirano z O-acetilserinom in negativno s sulfatom in glutationom (Sors in sod., 2005). Možna kompeticija med sulfatom in selenatom opozarja, da selektivnost vezavnih mest v permeazi ni odvisna od vloge elementa v rastlinskem metabolizmu, ampak temelji na fizikalno-kemični podobnosti med ioni, ki jih rastlina potrebuje, in tistimi, ki v njenem metabolizmu nimajo funkcije. Rastline torej niso sposobne preprečiti privzema nepotrebni ionov (Marschner, 2002). Selenat tekmuje tudi s kloridom, nitratom in fosfatom za vezavna mesta permeaze (Läuchli, 1993). Drugače kot to velja za selenat, ni trdnega dokaza, da pri prevzemu selenita sodelujejo membranski transporterji. Rastline lahko z aktivnim transportom privzamejo tudi organske oblike Se, kot je npr. SeMet (Terry in sod., 2000).

V Se akumulirajočih rastlinah je privzem selenata prednosten pred sulfatom. Z računanjem koeficienta Se/S (razmerje med razmerjem Se/S v rastlini in razmerjem Se/S v raztopini) je bilo ugotovljeno, da riž in gorčica ob prisotnosti sulfatov prednostno privzemata Se. Lucerna, pšenica, ječmen, ljujka in brokoli pa imajo koeficient nižji od 1, tako da je privzem Se ob povečani prisotnosti sulfatov močno inhibiran (Srnkolj, 2003).



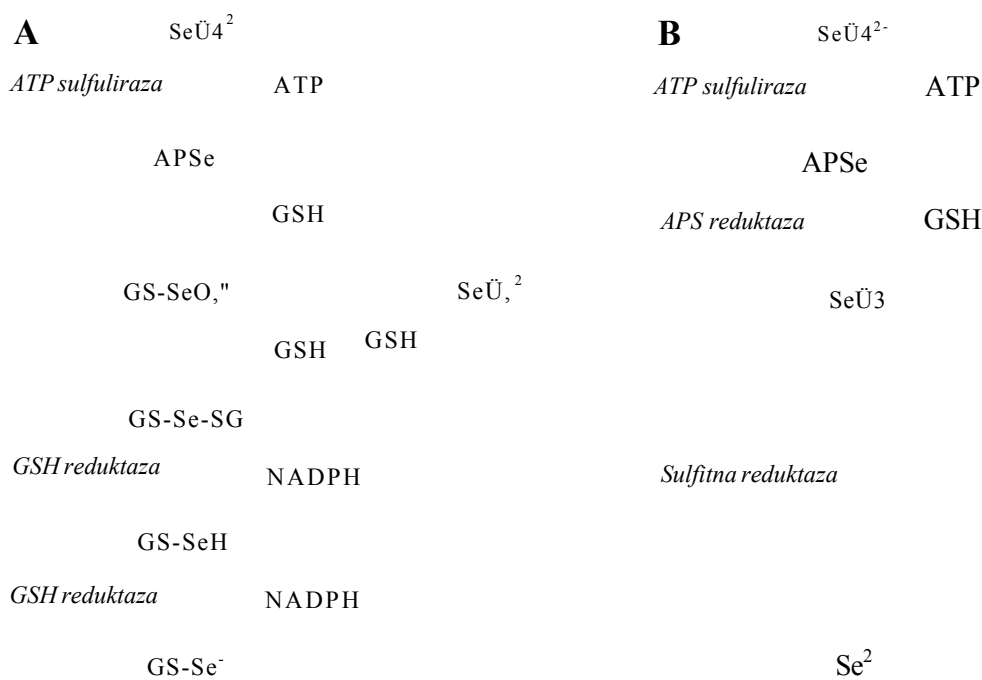
**Slika 3:** Privzem Se prek plazemske membrane (povzeto po Terry in sod., 2000)

**Figure 3:** Se uptake across the root plasma membrane (according to Terry et al., 2000)

**Biokemija selen**

Pri vključevanju majhnih količin Se v specifične selenoencime višje rastline presnavljajo Se po S asimilacijski poti. Pri tem se Se vključuje v selenoaminokislino, sicer pa ob preveliki oskrbi s Se pride do izhlapevanja. Selenat se absorbira v korenine s sulfatnim prenašalcem in se prek ksilema prenaša v liste brez kemične modifikacije. Ko je selenat v listu vključen v kloroplaste, pa ga presnovijo encimi sulfatne asimilacije. Prvi korak pri redukciji selenata je aktivacija z ATP sulforilazo do adenozin fosfoselenata, ki je aktivna oblika selenata. Adenozin fosfoselenat se neencimsko reducira do GSH-

konjugiranega selenita. Ta pa se prek glutationa (GSH) reducira do intermediata selenodiglutationa (GS-Se-SG). Če rastline privzamejo selenit namesto selenata, ta neencimsko reagira z GSH. Tako nastane GS-Se-SG, ki se z NADPH reducira do glutation selenola (GS-SeH) in nato do GSH-konjugiranega selenida ( $GS-Se^-$ ) z encimom GSH-reduktazo. Redukcija GS-Se-SG v GS-SeH lahko poteka tudi neencimatsko z GSH kot reducentom. Kot je razvidno iz Slike 4, pa redukcija selenta do selenida lahko poteka tudi z delovanjem adenililulfat reduktaze (APS reduktaza) in sulfitne reduktaze (Terry in sod., 2000).



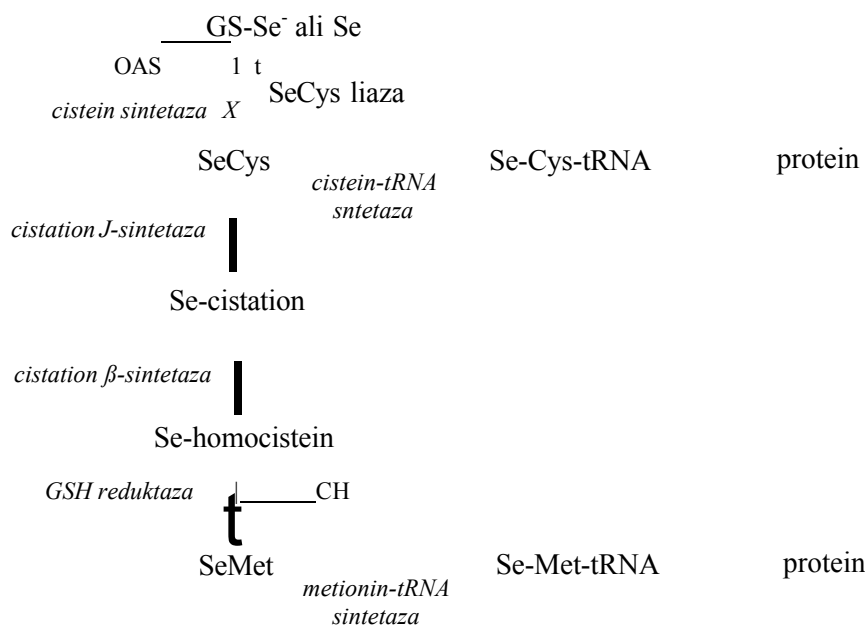
**Slika 4:** Aktivacija  $SeO_4^{2-}$  z ATP sulforilazo, ki ji sledi: (A) redukcija do  $Se^{2-}$  prek neencimskih reakcij in encimske reakcije z glutation reduktazo; (B) redukcija do  $Se^{2-}$  prek APS reduktaze in sulfitne reduktaze (povzeto po Terry in sod., 2000)

**Figure 4:** The activation of  $SeO_4^{2-}$  by ATP sulfurylase, which is followed by (A) reduction to  $Se^{2-}$  via nonenzymatic reactions and glutathione reductase, (B) reduction to  $Se^{2-}$  via APS reductase and sulfite reductase (according to Terry et al., 2000)

Rastline presnavljajo selenocistein ( $H_3N^+CH(COO^-)CH_2SeH$ ) (SeCys) podobno kot bakterije, v katerih se selenocistein prasnavlja do selenometionina ( $H_3N^+CH(COO^-)CH_2CH_2SeMe$ ), oba pa se nespecifično vključujeta v proteine. Tvorba selenocisteina v rastlinah

poteka v kloroplastih, in sicer s pomočjo cistein sintetaze, ki združi selenid in O-acetilserin (OAS). Selenid inhibira sintezo cisteina, presežek sulfida pa inhibira sintezo selenocisteina (Slika 5).





**Slika 5:** Vključitev  $\text{SeO}_4^{2-}$  v SeCys, SeMet in proteine (povzeto po Terry in sod., 2000)

**Figure 5:** Incorporation of  $\text{SeO}_4^{2-}$  into SeCys, SeMet and proteins (according to Terry et al., 2000)

### Toksičnost selena za rastline

Rastline, ki so izpostavljene povečanim koncentracijam Se, imajo lahko fiziološke motnje, kot so bledenje listov in črne pike na listih, pri velikih koncentracijah pa se lahko pokažejo tudi rdečkaste pike na koreninah. Poleg naštetih fizioloških motenj se toksične koncentracije Se kažejo simptomatsko predvsem v slabši rasti in razvoju ter predčasem odmiranju rastlin (Kabata-Pendias, 2001).

Na dopustne (tolerančne) koncentracije Se vplivata starost rastlin in prisotnost sulfatnih ionov. Mlajše rastline so bolj občutljive in pri njih je inhibicija rasti večja kot pri starejših rastlinah. Pri Se neakumulirajočih rastlinah so mejne koncentracije odvisne tudi od oblike Se, ki ga rastlina akumulira. Selenat in selenit sta najpogostejši toksični obliki za rastline, saj ju te hitro absorbirajo in pretvorijo v organske Se spojine. Glavni mehanizem, ki povzroča toksičnost pri visoki akumulaciji Se v rastlinskih tkivih, je vključitev SeCys in SeMet v proteine na mesto Cys in Met. Zaradi razlik v velikosti in ionizacijskih lastnostih S in Se pride do sprememb v strukturi proteinov. Vez med dvema Se

atomoma je za sedmino daljša in petino šibkejša kot disulfidna vez, torej vključitev SeCys na mesto Cys v proteinih lahko ovira tvorbo disulfidnih mostov. Posledica tega je rahlo spremenjena terciarna struktura S proteinov, to pa negativno vpliva na katalitično aktivnost. Se lahko zmanjša sintezo proteinov zaradi zamenjave Met s SeMet v proteinih, to pa pomeni manj učinkovit substrat za tvorbo peptidnih vezi med translacijo (Terry in sod., 2000).

Obstaja več mehanizmov tolerance pred toksičnim delovanjem Se: Se se akumulira v obliki prostih aminokislin (posebno v obliki SeMeSeCys), SeMet se v nekaterih akumulirajočih rastlinah sploh ne sintetizira ali pa se Se akumulira v vakuolah v obliki aniona (pretežno selenata) (Läuchli, 1993). Eden od obrambnih mehanizmov rastlin pred toksičnimi koncentracijami Se je tudi fitovolatizacija. Količina hlapnega Se je odvisna predvsem od rastlinske vrste, interakcije med rastlinami in rizofermimi mikrobi (prisotnost teh mikrobov spodbuja izhlapevanje Se) ter od koncentracije in kemične oblike Se v koreninskem predelu (Terry in sod., 2000; Eapen in D'Souza, 2005).

## 6 ZAKLJUČEK

Selen (Se) je, gledano z okoljskega in biološkega vidika, pomemben element, vendar je meja med njegovo esencialnostjo in toksičnostjo za živa bitja zelo ozka. Se

je bil spoznan za esencialno sestavino številnih selenoproteinov, med katerimi je najpomembnejši encim glutation peroksidaza, ki katalizira oksidacijo

reducirane oblike glutationa. Za rastline esencionalnost Se še ni dokazana, vendar pa so sposobne absorbirati večje količine tega elementa. Lastnost nekaterih rastlin, da akumulirajo in transformirajo anorganske oblike Se v bioaktivne organske oblike, bo v prihodnje brez dvoma

pomembno pripomogla k povečanemu zanimanju za te rastline: nadomestile bi lahko prehranska dopolnila, ki vsebujejo Se. Prav tako bi bilo rastline, ki so sposobne absorbirati velike količine tega elementa, mogoče uporabiti kot fitoremediatorje tal, onesnaženih s Se.

## 7 VIRI

- Atkins, J.F., Gesteland, R.F. 2000. The twenty-first amino acid. *Nature*, 407: 463-465.
- Barak, F., Goldman, I.L. 1997. Antagonistic relationship between selenate and sulphate uptake in onion (*Allium cepa*): implications for the production of organosulphur and organoselenium compounds in plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 4: 1290-1294.
- Bowie, G.L., Sanders, J.G., Riedel, G.F., Gilmour, C.C., Breitburg, D.L., Cutter, G.A., Porcella, D.B. 2004. Assessing selenium cycling and accumulation in aquatic ecosystems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 90, 1-2: 93-104.
- Bronzetti, G., della Croce, C. 1993. Selenium: its important roles in life and contrasting aspects. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 12, 2: 59-71.
- Brooks, J.D., Metter, E.J., Chan, D.W., Sokoll, L.J., Landis, P., Nelson, W.G., Muller, D., Andres, R., Carter, H.B. 2001. Plasma selenium level before diagnosis and the risk of prostate cancer development. *The Journal of Urology*, 166: 2034-2038.
- Brown, T.A., Shrift, A. 1982. Selenium: toxicity and tolerance in higher plants. *Biological Reviews*, 57: 59-84.
- Cary, E.E., Wiczarek, G.A. 1967. Reaction of selenite-selenium added to soils that produce low-selenium forages. *Soil Science Society of American Proceedings*, 31: 21-36.
- Combs, G.F. 1993. Essentiality and toxicity of selenium with respect to recommended dietary allowances and reference doses. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health, Supplement*: 119-121.
- Cornelis, R., Crews, H., Caruso, J., Heumann, K.G. 2005. *Handbook of elemental speciation II. Speciation of Selenium*, (eds.) John Wiley & Sons: 670 str.
- Diaz-Alarcon, J.P., Navarro-Alarcon, M., Lopez-Garcia de la Serrana, H., Asensio-Drima, C., Lopez-Martinez, M.C. 1996. Determination and chemical speciation of selenium in farmlands from southeastern Spain: relation to levels found in sugar cane. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 8: 2423-2427.
- Dilworth, G.L., Bandurski, R.S. 1977. Activation of selenate by adenosine 5'-triphosphate sulphurylase from *Saccharomyces cerevisiae*. *Biochemical Journal*, 163, 3: 521-529.
- Eapen, S., D'Souza, S.F. 2005. Prospects of genetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals. *Biotechnology Advances*, 23: 97-114.
- Fairweather-Tait, S.J. 1997. Bioavailability of selenium. *European Journal of Clinical Nutrition*, 51, 1: S20-S23.
- Finley, W.J. 2003. Reduction of cancer risk by consumption of selenium-enriched plants: enrichment of broccoli with selenium increases the anticarcinogenic properties of broccoli. *Journal of Medicinal Food*, 6, 1: 19-26.
- Finley, W.J. 2007. Increased intakes of selenium-enriched foods may benefit human health. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 9: 1620-1629.
- Foster, L.H., Sumar, S. 1997. Selenium in health and disease, a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37: 211-228.
- Gerhardson, L., Oskarsson, A., Skerfving, S. 1994. Acid precipitation - effect on trace elements and human health. *Science of the Total Environment*, 153: 237-245.
- Hack, A., Brüggemann, J. 1996. Selengehalte in argentinischen Weizenproben. *Getreide, Mehl und Brot*, 50, 4: 195-196.
- Harrison, J.H., Conrad, H.R. 1984. Effect of selenium intake on selenium utilization by the nonlactating dairy cow. *Journal of Dairy Science*, 67: 219.
- Haygarth, P.M. 1994. Global importance and global cycling of selenium. V: *Selenium in the environment*. Frankenberger W.T., Benson S. (eds.). New York, Marcel Dekker Inc.: 1-27.
- Johnsson, L. 1991. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH. *Plant and Soil*, 133: 57-64.
- Kabata-Pendias, A. 2001. *Trace elements in soil and plants*. 3<sup>rd</sup> ed. Boca Raton, Florida, CRC Press: 313 str.
- Klapec, T., Mandić, M.L., Grgić, J., Primorac, Lj., Perl, A., Krstanović, V. 2004. Selenium in selected foods grown or purchased in eastern Croatia. *Food Chemistry*, 85: 445-452.
- Koenig, K.M., Rode, L.M., Cohen, R.D., Buckley, W.T. 2007. Effects of diet and chemical form of selenium on selenium metabolism in sheep. *Journal of Animal Science*, 75: 817-827.
- Krajnovič, M. 1983. Sadržaj selenata u zemljištima i hranivima iz različitih regiona Jugoslavije te njegovo usvajanje kod jagnjadi. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, VTOZD za živinorejce: 78 str.
- Kralj, P. 2001. Das Thermalwasser-System des Mur-Beckens in Nordost-Slowenien. *Mitteilungen zur Ingenieurgeologie und Hydrogeologie*, Aachen, 81: 57-82.

- Läuchli, A. 1993. Selenium in plants: uptake, functions, and environmental toxicity. *Botanica Acta*, 106: 455-468.
- Lipinski, B. 2005. Rationale for the treatment of cancer with sodium selenite. *Medical Hypothesis*, 64: 806-810.
- Lipsky, K., Zigeuner, R., Zischka, M., Schips, L., Pummer, K., Rehak, P., Hubmer, G. 2004. Selenium levels of patients with newly diagnosed prostate cancer compared with control group. *Urology*, 63: 912-916.
- Lješevec, Ž., Terzic, Lj. 1977. Nivo selena u krvnom serumu i dlaci goveda u jednom delu SAP Vojvodine, *Veterinarski glasnik*, 31, 9: 635-640.
- Marschner, H. 2002. Mineral nutrition of higher plants. 6<sup>th</sup> ed. Amsterdam, Boston, London, Academic Press: 887 str.
- Mathis, A., Korber, H., Jucker, H. 1982. Selenstoffwechsel beim Wiederkauer: Eine literaturübersicht. *Schweiz Arch Tierheilk*, 124, 12: 591-601.
- Parker, D.R., Page, A.L. 1994. Vegetation management strategies for remediation of selenium-contaminated soils. V: *Selenium in the Environment*, (eds.) Frankenberger W.T. Jr., Benson S., New York: Marcel Dekker: 327-347.
- Peters, U., Foster, C.B., Chatterjee, N., Schatzkin, A., Reding, D., Andriole, G.L., Crawford, E.D., Sturup, S., Chanock, S.J., Hayes, R.B. 2007. Serum selenium and risk of prostate cancer - a nested case-control study. *American Journal of Clinical Nutrition*, 85: 209-217.
- Peter, D.W., Whanger, P.D., Lindsay, J.P., Buscall, D.J. 1982. Excretion of selenium, zinc and copper by sheep receiving continuous intraruminal infusions of selenite or selenomethionine. *Proceedings of the Nutrition Society of Australia*, 7. Annual Conference: 178.
- Pirc, S., Šajn, R. 1997. Vloga geologije v ugotavljanju kemične obremenitve okolja. Projekt Evropskega leta varstva narave 1995: Kemizacija okolja in življenja - do katere meje. Ljubljana, Slovensko ekološko društvo: 165-185.
- Raptis, S.E., Kaiser, G., Tölg, G. 1983. A survey of selenium in the environment and a critical review of its determination at trace levels. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 316: 105-1213.
- RDA. Recommended dietary allowances, 1989. 10<sup>th</sup> ed. Washington, D.C., National Academy Press: 217-224.
- Reilly C. 1993. Selenium in health and disease. a review. *Australian Journal of Nutrition and Dietetics*, 50, 4: 136-144.
- Reilly, C. 1996. Selenium in food and health. London, Weinheim, New York, Blackie Academic&Professional: 323 str.
- Schrauzer, G.N. 2001. Nutritional selenium supplements: product types, quality, and safety. *Journal of the American College of Nutrition*, 20: 1-4
- Schwarz, K., Foltz, C.M. 1957. Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *Journal of the American Chemical Society*, 79: 3292-3293.
- Smrkolj, P. 2003. Ugotavljanje selena in njegove porazdelitve v izbranih živilih z metodo hidridne tehnike atomske fluorescenčne spektrometrije. Magistrsko delo, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 117 str.
- Sors, T.G., Ellis, D.R., Salt, D.E. 2005. Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants. *Photosynthesis Research*, 86: 373-389.
- Spallholz, J.E. 1994. On the nature of selenium toxicity and carcinostatic activity. *Free Radical Biology and Medicine*, 17, 1: 45-64.
- Suturovic, Z., Švarz Gajič, J., Marjanovic, N., Kravic, S. 2005. Development of a chronopotentiometric stripping method for the determination of selenium in mixed diets. *Food Chemistry*, 92: 771-776.
- Terry, N., Zayed, A.M., de Souza, M.P., Tarun, A.S. 2000. Selenium in higher plants. *Annual Review on Plant Physiology and Molecular Biology*, 51: 401-432.
- Tinggi, U. 2003. Essentiality and toxicity of selenium and its status in Australia: a review. *Toxicology Letters*, 137: 103-110.
- Uden, P.C., Boakye, H.T., Kahakachichi, C., Tyson, J.F. 2004. Selective detection and identification of Se containing compounds-review and recent developments. *Journal of Chromatography A*, 1050: 85-93.
- Wang, Z., Xie, S., Peng, A. 1996. Distribution of Se in soybean samples with different Se concentrations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 2754-2759.
- Yang, G., Gu, L., Zhou, R., Yin, S. 1989. Studies of human maximal and minimal safe intake and requirement of selenium. V: Wndel, A. (eds.) *Selenium in Biology and Medicine*. Berlin - Heidelberg - New York - London - Pariz - Tokio - Hongkong, Springer - Verlag: 223-228.