

SELEN V RASTLINAH IN V OKOLJU V SLOVENIJI

SELENIUM COMPOUNDS IN PLANTS AND IN BIOSPHERE IN SLOVENIA

Vida Škrabanja¹

Delo je prispelo 27. novembra 2016, sprejeto 31. decembra 2016.
Received November 27, 2016; accepted December 31, 2016.

IZVLEČEK

Selen v rastlinah in v okolju v Sloveniji

V Sloveniji so tla s selenom revna in je možnost pomanjkanja selena v prehrani nekaterih skupin prebivalstva (starejši, vegetarijanci) visoka. Gojenje rastlin, obogatenih s selenom, je učinkovit način dodajanja selena v vsakdanjo prehrano tistih, ki tega esencialnega elementa ne prejmejo v zadostnih količinah. S prehranskega vidika so s selenom obogatena živila, predvsem rastlinskega izvora, potencialni vir selena, ki se vnaša v organizme živali in ljudi preko prehranske verige in se s kompleksnimi pretvorbami na molekularnem nivoju pretvarja iz anorganskih v bolj razpoložljive organske oblike. V prispevku so zbrani rezultati raziskovanja vsebnosti selena v posameznih rastlinskih vrstah ter različnih načinov sistematičnega dodajanja selena za doseg višje koncentracije le-tega v pridelku. V delu je poudarek namenjen pregledu objavljenih del domačih strokovnjakov, ki so v Sloveniji raziskovali vsebnost selena in sposobnost njegove akumulacije v rastlinah, pri čemer so fiziološke lastnosti in pridelek rastlin dodatno narekovali spremenljivi okoljski dejavniki.

Ključne besede: Slovenija, selen, rastlinski viri, prehranski vnos, dodatek selena, okolje

ABSTRACT

Selenium compounds in plants and in biosphere in Slovenia

Selenium occurs ubiquitously in the environment and actively circulates in the biosphere. In Slovenian soil, low concentrations of selenium were detected, and the possibility of selenium deficiency in the diet of certain groups of the population (elder people, vegetarians) is high. From a nutritional point of view, the selenium-enriched foods, including foods of plant origin, is a potential source of selenium for humans. Selenium is introduced into the organism of animals and humans via the food chain, and the complex transformations at the molecular level translates selenium into more available organic forms. An effective way of adding selenium to the daily diet for those who do not receive this essential element in sufficient quantities is through cultivated plants enriched with selenium. The article summarizes the results of a systematic survey of selenium content in various plant species, including different ways of adding selenium to achieve a higher concentration of the same in the crops. In part, published works of Slovenian scientists who have studied the selenium content in Slovenian plant samples are reviewed. The impact of various environmental parameters, including selenium fertilization on bioaccumulation of the same in plants, on their physiological characteristics and yield is also discussed.

Keywords: Slovenia, selenium, plant sources, dietary intake, selenium supplementation, environment

¹ doc.dr., Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana; e-mail: vida.skrabanja@guest.arnes.si

1 UVOD

Selen je eden izmed približno 60 esencialnih hranil, potrebnih za človekovo zdravje (HATFIELD s sod. 2012). V zadnjih 200 letih od njegova odkritja so strokovnjaki temeljito proučevali vlogo seleno z biokemijskega, molekulskega in genetskega zornega kota. Številne študije obravnavajo vpliv pomanjkanja ali presežka seleno v dietah na živalskih modelih ali s kliničnimi študijami pri ljudeh.

Identifikacija in koncentracija določene kemijske oblike, v kateri je selen prisoten, sta ključni za opis molekularnih mehanizmov biološke aktivnosti tega elementa in upodobitev/karakterizacijo specifičnih presnovnih poti v celicah in tkivih. Omenjeni procesi so predmet medicinskih, fizioloških in prehranskih raziskav predvsem z vidika:

- kroženja in akumulacije seleno v okolju,
- akumulacije seleno v vodnih in gojenih rastlinah,

- vloge seleno v zdravju in bolezni,
- presnove in aktivnosti terapevtskih molekul in nanelcev, ki vsebujejo selen,
- živil in krmil, obogatenih s selenom in/ali pridobljenih z biotehnoškimi postopki,
- biološke uporabnosti in presnove seleno v živilih,
- onesnaženja okolja in zlasti vodotokov z ostanki presnove seleno pri živalih in ljudeh.

Primeren prehranski status je nujno potreben za človekovo zdravje, predvsem zaradi njegove vključnosti v celično presnovo preko pomembnih fizioloških procesov, kot je sinteza selenocisteina, koencima Q, glutation peroksidaze in tioredoksin reduktaze (NAVARRO-ALARCON & CABRERA-VIQUE 2008, RAHMAN-TO & DAVIES 2012). Velike koncentracije seleno v okolju so lahko problematične, selen v prehrani pa je v velikih odmerkih lahko strupen za ljudi.

2 POSLEDICE ODPISANJ OD PRIPOROČENIH VREDNOSTI DNEVNEGA VNOSA SELENA S HRANO

Selen je esencialni element za mnogo živalskih vrst, tudi za človeka. Aktivnost je odvisna od kemijske oblike. Z vgradnjo v različne beljakovine vpliva na rast in razvoj organizma ter je vključen v zaščito tkiv pred oksidativnimi procesi in zaščito pred okužbami. Premalo zaužitega seleno (manj kot 13 do 19 µg/dan) pri človeku sproži resne posledice in vodi v motnje in bolezni, kot so vrtoglavica, slabost, izguba apetita, srčno popuščanje, srčne aritmije in povečanje srca. Bolezen, ki prizadene predvsem otroke in nosečnice, so poimenovali Keshanova bolezen. Druga poznana bolezen, ki je povezana s premajhnim dnevnim vnosom seleno, je Kashin Beckova bolezen. To je bolezen povečanih sklepov oziroma vrsta revmatoidnega stanja-osteoartritisa. Posledice bolezni so šibkost udov, okornost, otekanje in bolečine v prstnih členkih, povečanje sklepov in

atrofija nekaterih progastih mišic. Drugi znaki pomanjkanja seleno pri ljudeh so poškodbe srčne mišice, trebušne slinavke, mišična distrofija, izguba lasnega in kožnega pigmenta (REILLY 2006, HATFIELD s sod. 2012, HATFIELD s sod. 2016).

Čeprav je v mikro količinah nujno potreben, lahko v visokih koncentracijah škoduje zdravju ljudi. Dolgotrajna izpostavljenost visokim koncentracijam pri ljudeh (nad 1000 µg/dan) ima genotoksične in kancerogene učinke, pri več kot 3200 µg/dan pa povzroča selenozo (REILLY 2006). Toksičnost se v hujših oblikah odraža v nenormalnem delovanju živčnega sistema in žlez z notranjim izločanjem (predvsem jetra), v moteni sintezi ščitničnih in rastnih hormonov kot tudi v porušeni presnovi inzulino podobnega rastnega faktorja (REILLY 2006).

3 SELEN V OKOLJU

V kemijskih lastnostih je selen podoben žveplu (REILLY 2006). V okolju je v anorganski obliki (elementarni selen: Se, selenid: Se⁻, selenit(IV): SeO₃²⁻, selenat(VI): SeO₄²⁻) in v organski obliki: predvsem kot metilirane selenove spojine, seleno-aminokislino in selenobeljakovine v bioloških sistemih (PYRZYŃSKA 2002, UDEN s sod. 2004). SHRIFT (1964) je predstavil obstoj kroženja

seleno v naravi, FROST (1972) pa dinamično ravnotežje in pretvarjanje med anorganskimi in organskimi oblikami seleno.

Količine anorganskih oblik seleno so v zemeljski skorji geografsko zelo neenakomerno razporejene in so v koncentracijah od skoraj nič do 1250 mg/kg (HATFIELD s sod. 2016). Z izjemo območij, kjer sežigajo fo-

silna goriva, kjer je postavljena steklarska industrija ali obsežna proizvodnja kemikalij in elektronike, je vnos selena in s tem vpliv na človekovo zdravje preko inhalacijskih poti neznan (WANG & GAO 2001).

Povprečna koncentracija selena v zemlji in v tleh je mnogo večja na območjih s sedimentnimi kameninami v primerjavi s tistimi z vulkansko podlago. Področja, kjer je koncentracija selena v tleh zelo visoka, so v delih Wyominga, Severne in Južne Dakote v Ameriki, v nekaterih predelih Kitajske, Rusije, Irske, Kolumbije in Venezuele. JOHNSON s sod. (2010) poroča o koncentraciji preko 600 mg v kilogramu črnega skrilavca. Določene rastline lahko iz selenom zelo bogate podlage akumulirajo tudi do 3 mg tega elementa na gram rastline. Take rastline običajno niso okusne in so potencialno toksične za pašno živino (COMBS 2001), v naravnem okolju pa visoka koncentracija selena predstavlja zaščito rastlin pred herbivori (MECHORA & UGRINOVIC 2015).

Dodajanje natrijevega selenita mineralnim gnojilom ali živalski krmi je običajna praksa v državah, kjer so tla revna s selenom (WANG s sod. 1998, WATKINSON 1983). To velja predvsem za severozahodni Oregon, Finsko, Novo Zelandijo, centralno Srbijo in velik del afriške celine (NGO s sod. 1997). PIRC & ŠAJN (1997) navajata vsebnosti selena v tleh v Sloveniji. Po njihovih podatkih le-ta znaša od manj kot 0,1 do 0,7 mg/kg, kar pomeni, da so tudi v Sloveniji tla revna s selenom.

V isti državi, tak primer je npr. Kitajska ali Avstralija, pa se lahko koncentracije selena v tleh tudi regionalno zelo razlikujejo.

Topne oblike selena v vodi so predvsem anorganski selenat in selenitni ioni. Pitna voda z običajnimi količinami selena le malo doprinese k dnevni vnosu (DEVEAU 2010), pri čemer vrednosti variirajo od 0,12 do 0,44 µg/l (CUTTER 1989). Izjeme so zabeležili v ruralnem okolju jugovzhodnega Kolorada zaradi izrazite suše leta 1975 kot tudi v vodnih izviroh osrednje-zahodnega dela Združenih držav Amerike, pri čemer so bile vrednosti med 50 in 300 µg/l (HATFIELD s sod. 2012). Tudi VINCENTI s sod. (2010) navaja, da so v severni Italiji leta 1990 ugotovili neobičajno visoke količine selena v vodovodni vodi. V podtalnici ali površinski vodi so količine selena lahko zelo variabilne – geografsko pogojene, in sicer od 0,06 do 400 µg/l, v nekaterih primerih celo do 6000 µg/l (HATFIELD s sod. 2016). Ameriška regulativa oz. zvezni standardi v pitni vodi dopuščajo koncentracijo do 50 µg/l (HATFIELD s sod. 2012, HATFIELD s sod. 2016), ki je v primerjavi z Nemčijo (in drugimi evropskimi državami), kjer je zgornja meja v ustekleničeni vodi ali vodovodni vodi le do 10 µg/l, bistveno večja (HATFIELD s sod. 2016). Svetovna zdravstvena organizacija (WHO) je za selen v

pitni vodi določila priporočeno vrednost 10 µg/l, ki je izračunana na 10 % delež vnosa z vodo (NIJZ 2014). V slovenskem Pravilniku o pitni vodi je selen uvrščen v Prilogo I, del B, kjer je določena mejna vrednost v pitni vodi 10 µg/l (ANONYMOUS 2004). Koncentracije v pitni vodi so različne in so geografsko pogojene; koncentracije so višje pri nizkem ali visokem pH zaradi večje topnosti v takem okolju (NIJZ 2014). Po objavljenih podatkih (SMRKOLJ s sod. 2006b) je selen v Ljubljani (odvzem na laboratorijskem polju Biotehniške fakultete) v vodovodni vodi pod mejo detekcije, ki je 0,5 µg/l.

Posledica industrije in intenzivnega kmetijstva so odpadne vode, ki se stekajo neposredno ali posredno v močvirja, jezera in reke. Ker organizmi v vodnih sistemih zlahka privzemajo selen, lahko koncentracije le-tega hitro dosežejo vrednosti, ki so toksične za ribe ter prosto živeče živalske in rastlinske vrste. Pri ribah velike koncentracije selena povzročajo poškodbe tkiv, motnje pri razmnoževanju ali celo izumrtje celotne vrste (LEMLY & SMITH 1987). Zanimiva je študija PENGLASE s sod. (2014), ki so ugotovili, da lahko povečane količine selena v prehrani rib zmanjšajo škodljiv vpliv živega srebra na rast in preživetje odraslih rib, hkrati pa v kombinaciji z živim srebrom sinergistično negativno vplivajo na njihovo razmnoževanje.

Znanstveniki in regulatorne oblasti namenjajo veliko pozornost selenu kot enemu izmed onesnaževalcev okolja. Stopnja mobilnosti oziroma hitrost kroženja selena v ekosistemu v veliki meri določa, ali se bo toksičnost pojavila in koliko časa bo tveganje v okolju trajalo. Ko selen vstopi v ekosistem, ga organizmi zaužijejo ali absorbirajo, lahko se veže ali kompleksira z drugimi snovmi ali pa ostane prosto raztopljen v vodi. Vodni organizmi so sposobni akumulirati selen v koncentracijah, ki so bistveno večje kot v njihovem okolju ali hrani. Bioakumulacija v takem obsegu je možna predvsem zato, ker je selen kemijsko podoben žveplu in ker je esencialno mikrohranilo. Ta sposobnost je morda najpomembnejši dejavnik pri kroženju selena v vodnem okolju (LEMLY 1997). Pomembnejše raziskave glede odziva različnih makrofitov oziroma vodnih organizmov (navadni rogolist *Ceratophyllum demersum*, klasasti rmanec *Myriophyllum spicatum*, preraslolistni dristavec *Potamogeton perfoliatus*, vodni jetičnik *Veronica anagallis-aquatica*, vodni mah *Fontinalis antipyretica*, mala vodna leča *Lemna minor* L., ozkolistni koščec *Berula erecta*) so objavili v mnogih delih slovenski avtorji (MECHORA s sod. 2011, MECHORA s sod. 2012b, MECHORA & VRHOVŠEK 2012, MECHORA s sod. 2013, MECHORA s sod. 2014a, MECHORA s sod. 2015, MECHORA & KANDUČ 2016, MECHORA s sod. 2016).

V morski vodi zasledimo selen v manjših količinah (od 0,09 do 0,11 µg/l). Živa bitja, vključno s proka-

riontskimi celicami, z algami, morsko travo, nevretenčarji in vretenčarji, so sposobni ta mineral akumulirati. Tako so tudi ti organizmi vir selena za človeka, ki ga

človek vnese v telo preko prehranske verige (HATFIELD s sod. 2012).

4 SELEN V GOJENIH RASTLINAH

Absolutne vrednosti koncentracij selena so v rastlinah lahko zelo variabilne. WOLF & GOLDSCHMIDT (2007) sta raziskovala vsebnost selena v vzorcih pšenice. Ugotovila sta, da je prevladujoča oblika selena v pšenici selenometionin (okrog 55%), v znatnih količinah (do 20%) pa je tudi selenocisteina in selenita/selenata. Pomemben zaključek iz analiz je, da je skupna vrednost selena zaradi geografskih razlik ali načina gnojenja variirala kar za faktor 500, delež selenometionina pa je v vseh primerih ostajal konstanten, t.j. okrog 55% glede na skupno vrednost selena. Avtorja nakazujeta, da so v rastlinah mehanizmi, ki regulirajo tip in količino določene kemijske oblike selena.

Biološka uporabnost ali biorazpoložljivost pove, kolikšen delež hranila pride v krvni obtok. Biorazpoložljivost selena je v korelaciji z virom in kemijsko obliko, v kateri je ta prisoten v živilu (FINLEY 2006, REEVES s sod. 2005). Razmere v okolju in kmetijska praksa zelo vplivajo na vsebnost selena pri mnogih rastlinah. Gojenje rastlin, obogatenih s selenom, je učinkovit način dodajanja selena v vsakdanjo prehrano tistih, ki tega esencialnega elementa ne prejmejo v zadostnih količinah. WANG s sod. (1995) ugotavljajo, da se je zaradi rednega dodajanja natrijevega selenata gnojilo v koncentraciji 16 mg/kg za pridelavo žit in 6 mg/kg za pridelavo krme dnevni vnos selena pri Fincih povečal z 39 na 110 µg na dan.

Pregled elementov v sledovih (Se, Zn, Fe, Co, Ni, Rb, Sb, Ag, Hg, Cr, Sn) in njihovo razporeditev v rastlinah in mlevskih frakcijah navadne (*Fagopyrum esculentum* Moench) in tatarske ajde (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) so objavili BONAFACCIA s sod. (2003). Številne raziskave o količini selena pri navadni in tatarski ajdi kažejo na sposobnost teh rastlin za akumulacijo selena kot tudi vpliv le-tega v kombinaciji z nekaterimi drugimi okoljskimi dejavniki na biokemijske procese v rastlini. O povišani vsebnosti selena v rastlinah ajde, zraslih na tleh, ki so bila pognojena z različnimi koncentracijami vodnih raztopin natrijevega selenata, poročajo GOLOB s sod. (2015). Večji vpliv dodatka selena in možnost vzgoje ajde v smislu varnega funkcionalnega živila se je izkazal pri tatarski ajdi.

Tudi z listnim škropljenjem oz. dodajanjem selena v obliki natrijevega selenata različnih koncentracij v času cvetenja se je koncentracija selena v različnih

delih ajde povečala, v največji meri v zrnju (VOGRINČIČ s sod. 2009, STIBILJ s sod. 2004, GOLOB s sod. 2016c), glede na vrsto pa v tatarski ajdi (GOLOB s sod. 2015). O večji koncentraciji selena v potomkah rastlin tatarske ajde, ki je bila v prvi generaciji škropljena z natrijevim selenatom, poročajo GOLOB s sod. (2016a).

Listno škropljenje v času cvetenja ajde v kombinaciji s posnemanjem sprememb različnih okoljskih dejavnikov, kot je pomanjkanje vode, obsevanje rastlin z UV-B žarki ali sočasno listno škropljenje z natrijevim sulfatom, je vplivalo tako na vsebnost selena v rastlinah kot tudi na presnovne procese v rastlinah (SMRKOLJ s sod. 2006b, KREFT s sod. 2013) in posledično na biomaso (BREZNIK s sod. 2005, TADINA s sod. 2007, GOLOB s sod. 2016b).

Tretji način za obogatitev rastlin ajde s selenom, opisan v literaturi, je z namakanjem semen pred setvijo v različnih koncentracijah natrijevega selenata-Se(VI), natrijevega selenita-Se(IV) in selenometionina-SeMet. Privzem selena je odvisen od kemijske oblike selena in koncentracije v raztopini. Glede na obliko selena si rezultati za privzem selena sledijo v vrstnem redu: Se(VI) > SeMet > Se(IV) (OŽBOLT s sod. 2008, CUDERMAN s sod. 2010).

Vpliv dodanega selena na fiziološke lastnosti in pridelek z vidika spremenjenih presnovnih procesov, kot so fotokemična učinkovitost fotosistema II in respiratorni potencial, so GERM s sod. (2014) raziskovali pri fižolu, SMRKOLJ s sod. (2006a) pri grahu, GERM s sod. (2007) pri radiču, GERM & OSVALD (2007) v rukoli, GERM s sod. (2007) pri krompirju, STIBILJ s sod. (2004), SMRKOLJ s sod. (2005b) ter GERM s sod. (2005) pri bučah, MECHORA s sod. (2011), MECHORA s sod. (2012a) ter MECHORA s sod. (2014b) pri rdečem zelju. S prehranskega vidika so vsa ta živila potencialni vir selena, ki se vnaša v organizem preko prehranske verige in se s kompleksnimi pretvorbami na molekularnem nivoju pretvarja iz anorganskih v organske oblike.

Enako, kot v že omenjeni študiji WOLFA & GOLDSCHMIDTA (2007), ki sta pri pšenici ugotovila, da je prevladujoča oblika selena selenometionin, potrjujejo tudi raziskave v različno tretiranih vzorcih ajde (93% - SMRKOLJ s sod. 2006b), buč (81% - SMRKOLJ s sod., 2005b), ječmena in rži (70-83% - STADLOBER s sod. 2001).

Sadje in zelenjava, pridelana na podlagi z nizko vsebnostjo selena, vsebujeta le neznatne količine selena, npr. paradižnik vsebuje manj kot 0,1 µg/100 g tega elementa, šparglji 2,3 µg/100 g in limski fižol 7,2 µg/100 g. Nekatere rastline so sposobne akumulirati selen. EDMONDS & MORITA (2000) sta pri čebuli, divjem poru, česnu in brokoliju določila kar 50-kratno večjo vsebnost selena v rastlinah, gojenih na podlagi, obogateni s selenom. FOX s sod. (2005) poročajo o visokih koncentracijah selena v česnu, ki je po njihovih analizah znašala kar 1355 µg/100 g.

Različni viri (HATFIELD s sod. 2012) navajajo, da lahko prevladujočo obliko selena, ki je selenometionin, zamenja višja koncentracija selen-metilselenocisteina in γ-glutamil-selen-metilselenocisteina. Več kot 40% selen-metilselenocisteina zasledimo v brokoliju. Med rastlinskimi viri, ki lahko akumulirajo večje količine selena, so še različne vrste alg, križnice (družina *Brassica*) in brazilski oreščki. Ti vsebujejo kar 1470-1917 µg/100 g, pri čemer je večina v obliki selenometionina. Glive, kot so gobe in kvasovke, lahko selen akumulirajo v večjih količinah in v več kot 20 različnih seleno-spojinih, anorganskih ali organskih, kot so npr. selenocistein, selenometionin, selen-metilselenocistein in selen-adenozilselenohomocistein.

Vsebnost selena v krmi in travi je odvisna od količine selena v zemlji, ta pa v nadaljevanju določa razlike v koncentracijah selena v mesu živali. Selen, ki ga preko rastlinske krme zaužije žival, v veliki meri vpliva na rast, prirejo in zdravje živali. Dostopnost selena v zadostnih količinah v prehrani živine zagotavlja normalno delovanje njihovega imunskega sistema in reprodukcije. Večje vsebnosti selena v krmi posredno vplivajo tudi na večje koncentracije le-tega v mleku in mesu, ki ga zaužije človek (MEHDI & DUFRASNE 2016).

Vpliv dodanega selena v krmo na vsebnost selena v mesu so proučevali SMRKOLJ s sod. (2003). Krmni obrok je vseboval različne količine selena (0,4 mg Se/dan oz. 4,4 mg Se/dan). Ob manjšem dodatku selena h krmi so določili od 3,3 do 3,9 µg selena in od 13 do 15 µg selena (v obeh primerih merjeno na 100 g svežega vzorca), ko je bila krma bogatejša s selenom.

SMRKOLJ s sod. (2005a) so ugotavljali tudi vsebnost selena v ribah, kjer ga je 15,3-68,6 µg/100 g, v piščančjem mesu 9,7-15,4 µg/100 g in v puranjem mesu 9,9-11,6 µg/100 g.

Jajca v povprečju vsebujejo 26 µg selena v 100 g vzorca. Z dodatkom selena h krmni mešanici za kokoši je možno vsebnost selenometionina in selenocisteina v jajcih močno povečati (SUN & FEN 2011).

5 POVZETEK

Rezultati številnih raziskav potrjujejo, da je selen esencialni element v sledovih, ki je navzoč praktično povsod v okolju, vendar v različnih količinah glede na geografsko območje. Znanstvene objave, vključene v tem pregledu, kažejo na velik napredek v znanju in razumevanju biološke vloge selena in njegove pomembnosti v prehrani človeka. Selen vstopa v prehransko veri-

go iz zemlje, posledično vpliva na rast rastlin ter s tem tudi na kakovost rastlinskih in živalskih pridelkov. Znanih je več načinov, kako učinkovito obogatiti prehranske vire s selenom, pri čemer je zaradi ozke meje med prenizkim in previsokim vnosom selena potrebna skrajna previdnost.

6 SUMMARY

Selenium is considered as an essential trace element and has been found in different environmental compartments. Geographically, it is unevenly distributed and concentrations of the selenium both within and between countries may vary significantly. Scientific publications reviewed in this paper indicate a considerable progress in the knowledge and understanding of the biological role of selenium in plants and its close relation with human health. Diet is the major source of selenium for humans and the intake of this essential

element depends on its concentration in food and amount of food consumed. Selenium distribution and availability in plants, their growth and thereby also the quality of the crop and livestock products are directly affected by selenium levels in the soil. There are several ways how to enrich the nutritional sources of selenium, whereby due to the narrow concentration range between essentiality and toxicity of selenium extreme caution is needed.

7 LITERATURA - REFERENCES

- ANONYMOUS, 2004: *Pravilnik o pitni vodi*. Uradni list RS 19/2004.
- BONAFACCIA, G., L. GAMBELLI, N. FABJAN & I. KREFT, 2003: *Trace elements in flour and bran from common and tartary buckwheat*. Food Chemistry (Amsterdam) 83 (1): 1-5.
- BREZNIK, B., M. GERM, A. GABERŠČIK & I. KREFT, 2005: *Combined effects of elevated UV-B radiation and the addition of selenium on common (Fagopyrum esculentum Moench) and tartary [Fagopyrum tataricum (L.) Gaertn.] buckwheat*. Photosynthetica (Praga) 43 (4): 583-589.
- COMBS, G. F., 2001: *Selenium in global food systems*. British Journal of Nutrition (Cambridge) 85 (5): 517-547.
- CUDERMAN, P., L. OŽBOLT, I. KREFT & V. STIBILJ, 2010: *Extraction of Se species in buckwheat sprouts grown from seeds soaked in various Se solutions*. Food Chemistry (Amsterdam) 123 (3): 941-948.
- CUTTER, G. A., 1989: *Freshwater systems*. V: Ihnat, M. (ur.): Occurrence and Distribution of Selenium. FL: CRC Press Inc. (Boca Raton): 243-262.
- DEVEAU, M., 2010: *Contribution of drinking water to dietary requirements of essential metals*. Journal of Toxicology and Environmental Health. Part A. (London) 73 (2): 235-241.
- EDMONDS, J. S. & M. MORITA, 2000: *The identification of selenium species in biological samples*. Applied Organometallic Chemistry (Berlin) 14 (3): 133-145.
- FINLEY, J. W., 2006: *Bioavailability of selenium from foods*. Nutrition Reviews (Oxford) 64 (3): 146-151.
- FOX, T. E., C. ATHERTON, J. R. DAINTY, D. J. LEWIS, N. J. LANGFORD, M. J. BAXTER, H. M. CREWS & S. J. FAIRWEATHER-TAIT, 2005: *Absorption of selenium from wheat, garlic, and cod intrinsically labeled with Se-77 and Se-82 stable isotopes*. International Journal for Vitamin and Nutrition Research (Boston) 75 (3): 179-186.
- FROST, D. V., 1972: *The two faces of selenium – can selenophobia be cured?* CRC Critical Reviews in Toxicology (Berlin) 1 (4): 467-514.
- GERM, M., I. KREFT & J. OSVALD, 2005: *Influence of UV-B exclusion and selenium treatment on photochemical efficiency of photosystem II, yield and respiratory potential in pumpkins (Cucurbita pepo L.)*. Plant Physiology and Biochemistry (Amsterdam) 43: 445-448.
- GERM, M., I. KREFT, V. STIBILJ & J. OSVALD, 2014: *The effect of selenium on yield and primary terminal electron transport system activity in two cultivars of bean plants Phaseolus vulgaris*. Acta Biologica Slovenica (Ljubljana) 57 (2): 3-12.
- GERM, M., I. KREFT, V. STIBILJ & O. URBANC-BERČIČ, 2007: *Combined effects of selenium and drought on photosynthesis and mitochondrial respiration in potato*. Plant Physiology and Biochemistry (Amsterdam) 45: 162-167.
- GERM, M. & J. OSVALD, 2005: *Selenium treatment affected respiratory potential in Eruca sativa*. Acta Agriculturae Slovenica (Ljubljana) 85 (2): 329-335.
- GERM, M., V. STIBILJ, J. OSVALD & I. KREFT, 2007: *Effect of selenium foliar application on chicory (Cichorium intybus L.)*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 55 (3): 795-798.
- GOLOB, A., M. GERM, I. KREFT, I. ZELNIK, U. KRISTAN & V. STIBILJ, 2016a: *Selenium uptake and Se compounds in Se-treated buckwheat*. Acta Botanica Croatica (Zagreb) 75 (1): 17-24.
- GOLOB, A., D. GADŽO, V. STIBILJ, M. DJIKIĆ, T. GAVRIĆ & M. GERM, 2016b: *Addition of Se affected concentration of Se in the second generation of tartary buckwheat plants*. Folia Biologica et Geologica (Ljubljana) 57 (1): 87-92.
- GOLOB, A., D. GADŽO, V. STIBILJ, M. DJIKIĆ, T. GAVRIĆ, I. KREFT & M. GERM, 2016c: *Sulphur interferes with selenium accumulation in tartary buckwheat plants*. Plant Physiology and Biochemistry (Amsterdam) 108: 32-36.
- GOLOB, A., V. STIBILJ, I. KREFT & M. GERM, 2015: *The feasibility of using tartary buckwheat as Se-containing food material*. Journal of Chemistry (Hindawi) (Online): 1-4.
- HATFIELD, D. L. (ur.), M. J. BERRY (ur.) & N. V. GLADYSHEV (ur.), 2012: *Selenium: Its Molecular Biology and Role in Human Health*. 3. izdaja. New York.
- HATFIELD, D. L. (ur.), U. SCHWEIZER (ur.), P. A. TSUJI (ur.) & N. V. GLADYSHEV (ur.), 2016: *Selenium: Its Molecular Biology and Role in Human Health*. 4. izdaja. New York.
- JOHNSON, C. C., F. M. FORDYCE & M. P. RAYMAN, 2010: *Symposium on »Geographical and geological influences on nutrition«: Factors controlling the distribution of selenium in the environment and their impact on health and nutrition*. Proceedings of the Nutrition Society (Cambridge) 69 (1): 119-132.
- KREFT, I., Š. MECHORA, M. GERM & V. STIBILJ, 2013: *Impact of selenium on mitochondrial activity in young tartary buckwheat plants*. Plant Physiology and Biochemistry (Amsterdam) 63: 196-199.

- KROFLIČ, A., M. GERM, Š. MECHORA & V. STIBILJ, 2016a: *Selenium and its compounds in aquatic plant Veronica anagallis-aquatica*. Chemosphere (Oxford) 151: 296-302.
- LEMLY, A. D., 1997: *Environmental implications of excessive selenium: A review*. Biomedical and Environmental Sciences (Duluth) 10: 415-435.
- LEMLY, A. D. & G. J. SMITH, 1987: *Aquatic cycling of selenium: Implications for fish and wildlife*. Fish and Wildlife Leaflet (Washington) 12: 1-10.
- MECHORA, Š., P. CUDERMAN, V. STIBILJ & M. GERM, 2011: *Distribution of Se and its species in Myriophyllum spicatum and Ceratophyllum demersum growing in water containing Se (VI)*. Chemosphere (Amsterdam) 84 (11) 1636-1641.
- MECHORA, Š., M. GERM & V. STIBILJ, 2012a: *Selenium compounds in selenium-enriched cabbage*. Pure and Applied Chemistry (Durham) 84 (2) 259-268.
- MECHORA, Š., M. GERM & V. STIBILJ, 2012b: *Selenium and its species in the aquatic moss Fontinalis antipyretica*. Science of the Total Environment (Amsterdam) 438: 122-126.
- MECHORA, Š., M. GERM & V. STIBILJ, 2014a: *Monitoring of selenium in macrophytes : the case of Slovenia*. Chemosphere (Amsterdam) 111: 464-470.
- MECHORA, Š. & T. KANDUČ, 2016: *Environmental assessment of freshwater ecosystems of the Sava River watershed and Cerknjsko Lake, Slovenia, using the bioindicator species Fontinalis antipyretica : insights from stable isotopes and selected elements*. Isotopes in Environmental and Health Studies (London) 52 (3) 239-257.
- MECHORA, Š., M. SOTLER, A. URBANEK KRAJNC & J. AMBROŽIČ-DOLINŠEK, 2016: *How selenium affects Berula erecta*. Water, Air and Soil pollution (Dunaj) 227 (12): 1-12.
- MECHORA, Š., V. STIBILJ & M. GERM, 2013: *The uptake and distribution of selenium in three aquatic plants grown in Se(IV) solution*. Aquatic Toxicology (Amsterdam) 128/129: 53-59.
- MECHORA, Š., V. STIBILJ & M. GERM, 2015: *Response of duckweed to various concentrations of selenite*. Environmental science and pollution research international (Dunaj) 22 (4): 2416-2422.
- MECHORA, Š., V. STIBILJ, I. KREFT & M. GERM, 2014b: *The physiology and biochemical tolerance of cabbage to Se (VI) addition to the soil and by foliar spraying*. Journal of Plant Nutrition (London) 37 (13) 2157-2169.
- MECHORA, Š., V. STIBILJ, T. RADEŠČEK, A. GABERŠČIK & M. GERM, 2011: *Impact of Se (VI) fertilization on Se concentration in different parts of red cabbage plants*. International Journal of Food, Agriculture & Environment – JFAE (Helsinki) 9 (2) 357-361.
- MECHORA, Š. & K. UGRINOVIĆ, 2015: *Can plant – herbivore interaction be affected by selenium?* Austin Journal of Environmental Toxicology (Jersey City) 1 (1) 1-5.
- MECHORA, Š. & M. VRHOVŠEK, 2012: *Response of two submersed macrophytes Ceratophyllum demersum and Myriophyllum spicatum to selenium in water = Odziv dveh potopljenih vrst makrofitov Ceratophyllum demersum in Myriophyllum spicatum na selen v vodi*. Acta Biologica Slovenica (Ljubljana) 55 (1) 9-14.
- MEHDI, Y. & I. DUFRASNE, 2016: *Selenium in cattle: A review*. Molecules (Basel) 21 (4): 1-14.
- NAVARRO-ALARCON, M. & C. CABRERA-VIQUE, 2008: *Selenium in food and the human body: A review*. Science of the Total Environment (Amsterdam) 400 (1-3): 115-141.
- NGO, D. B., L. DIKASSA, W. OKITOLONDA, T. D. KASHALA, C. GERVY, J. DUMONT, N. VANOVERVELT, B. CONTEMPRÉ, A. T. DIPLOCK, S. PEACH & J. VANDERPAS, 1997: *Selenium status in relation to iodine deficiency*. Tropical Medicine and International Health (Chichester) 2 (6): 572-581.
- NIJZ. OPISI kemijskih parametrov, ki jih najdemo v pitni vodi, 2014: Nacionalni inštitut za javno zdravje. Ljubljana.
- OŽBOLT, L., S. KREFT, I. KREFT, M. GERM & V. STIBILJ, 2008: *Distribution of selenium and phenolics in buckwheat plants grown from seeds soaked in Se solution and under different levels of UV-B radiation*. Food Chemistry (Amsterdam) 110 (3): 691-696.
- PENGLASE, S., K. HAMRE & S. ELLINGSEN, 2014: *Selenium and mercury have a synergistic negative effect on fish reproduction*. Aquatic Toxicology (Amsterdam) 149: 16-24.
- PIRC, S. & R. ŠAJN, 1997: *Vloga geokemije v ugotavljanju kemične obremenitve okolja*. V: A. Lah (ur.), Kemizacija okolja in življenja - do katere meje? Projekt evropskega leta varstva narave 1995. Slovensko ekološko društvo (Ljubljana): 165-186.
- PYRZYŃSKA, K., 2002: *Determination of selenium species in environmental samples*. Microchimica Acta (Dunaj) 140 (1): 55-62.
- RAHMANTO, A. S. & M. J. DAVIES, 2012: *Selenium-containing amino acids as direct and indirect antioxidants*. IUBMB Life (Hoboken) 64 (11): 863-871.

- REEVES, P. G., P. D. LEARY, B. R. GREGOIRE, J. W. FINLEY, J. E. LINDLAUF & L. K. JOHNSON, 2005: *Selenium bioavailability from buckwheat bran in rats fed a modified AIN-93G torula yeast-based diet*. The Journal of Nutrition (Rockville) 135 (11): 2627-2633.
- REILLY, C., 2006: *Selenium in food and health*. 2. izdaja. New York.
- SHRIFT, A., 1964: *A selenium cycle in nature*. Nature (London) 201 (492): 1304-1305.
- SMRKOLJ, P., L. POGRAJC, C. HLASTAN-RIBIČ & V. STIBILJ, 2005: *Selenium content in selected Slovenian foodstuffs and estimated daily intakes of selenium*. Food Chemistry (Amsterdam) 90 (4): 691-697.
- SMRKOLJ, P., V. STIBILJ, I. KREFT & M. GERM, 2006a: *Selenium species in buckwheat cultivated with foliar addition of Se(VI) and various levels of UV-B radiation*. Food Chemistry (Amsterdam) 96 (4): 675-681.
- SMRKOLJ, P., M. GERM, I. KREFT & V. STIBILJ, 2006b: *Respiratory potential and Se compounds in pea (Pisum sativum L.) plants grown from Se-enriched seeds*. Journal of Experimental Botany (Oxford) 57 (14): 3595-3600.
- SMRKOLJ, P., V. STIBILJ, I. KREFT & E. KAPOLNA, 2005: *Selenium species determination in selenium-enriched pumpkin (Cucurbita pepo L.) seeds by HPLC-UV-HG-AFS*. Analytical Sciences (Tokio) 21 (12): 1501-1504.
- SMRKOLJ, P., S. ŽGUR & V. STIBILJ, 2003: *Selen v govejem mesu izbranih pasem*. Meso in mesnine (Slovenj Gradec) 4: 5-8.
- STADLOBER, M., M. SAGER & K. J. IRGOLIC, 2001: *Effects of selenate supplemented fertilisation on the selenium level of cereals - identification and quantification of selenium compounds by HPLC-ICP-MS*. Food Chemistry (Amsterdam) 73 (3): 357-366.
- STIBILJ, V., I. KREFT, P. SMRKOLJ & J. OSVALD, 2004: *Enhanced selenium content in buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) and pumpkin (Cucurbita pepo L.) seeds by foliar fertilisation*. European Food Research and Technology (Heidelberg) 219 (2): 142-144.
- SUN, H. & B. FENG, 2011: *Speciation of organic and inorganic selenium in selenium-enriched eggs by hydride generation atomic fluorescence spectrometry*. Food Analytical Methods (New York) 4 (2): 240-244.
- TADINA, N., M. GERM, I. KREFT, B. BREZNIK & A. GABERŠČIK, 2005: *Effect of water deficit and selenium on common buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) plants*. Photosynthetica (Praga) 45 (3): 472-476.
- UDEN, P. C., H. T. BOAKYE, C. KAHAKACHCHI & J. F. TYSON, 2004: *Selective detection and identification of Se containing compounds - review and recent developments*. Journal of Chromatography (Amsterdam) 1050 (1): 85-93.
- VINCENTI, M., F. BONVICINI, M. BERGOMI & C. MALAGOLI, 2010: *Possible involvement of overexposure to environmental selenium in the etiology of amyotrophic lateral sclerosis: a short review*. Annali dell'Istituto Superiore di Sanità (Rim) 46: 279-283.
- VOGRINČIČ, M., P. CUDERMAN, I. KREFT & V. STIBILJ, 2009: *Selenium and its species distribution in above-ground plant parts of selenium enriched buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench)*. Analytical Sciences (Tokio) 25 (11): 1357-1363.
- WANG, Z. J. & Y. X. GAO, 2001: *Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments*. Applied Geochemistry (Amsterdam) 16 (11-12): 1345-1351.
- WANG, W. C., A. L. MÄKELÄ, V. NÄNTÖ, P. MÄKELÄ & H. LAGSTRÖM, 1998: *The serum selenium concentrations in children and young adults: a long-term study during the Finnish selenium fertilization programme*. European Journal of Clinical Nutrition (London) 52 (7): 529-535.
- WANG, W. C., V. NÄNTÖ, A. L. MÄKELÄ & P. MÄKELÄ, 1995: *Effect of nationwide selenium supplementation in Finland on selenium status in children with juvenile rheumatoid arthritis. A ten-year follow-up study*. Analyst (London) 120 (3): 955-958.
- WATKINSON, J. H., 1983: *Prevention of selenium deficiency in grazing animals by annual topdressing of pasture with sodium selenate*. The New Zealand Veterinary Journal (Wellington) 31 (5): 78-85.
- WOLF, W. R. & R. J. GOLDSCHMIDT, 2007: *Updated estimates of the selenomethionine content of NIST wheat reference materials by GC-IDMS*. Analytical and Bioanalytical Chemistry (Dunaj) 387 (7): 2449-2452.