

**SELEN W PERSPEKTYWIE FORTYFIKACJI ROŚLIN
O ZNACZENIU GOSPODARCZYM DLA POLSKI**

**PERSPECTIVE OF SELENIUM FORTIFICATIONS
OF PLANTS WITH ECONOMIC IMPORTANCE
TO POLAND**

Aleksander Darecki, Agnieszka Saeid*, Henryk Górecki

Politechnika Wroclawska

Wydział Chemiczny, Zakład Zaawansowanych Technologii Materiałowych

ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław

**e-mail: agnieszka.saeid@pwr.wroc.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Znaczenie biologiczne selenu
2. Rosnący niedobór selenu w Polsce
3. Fortyfikacja agrotechniczna jako sposób uzupełniania niedoboru selenu w diecie zwierząt i człowieka
4. Strategie fortyfikacji agrotechnicznej roślin w selen

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr inż. Aleksander Darecki urodzony w 1987 roku, absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej na kierunku Biotechnologia. Dyplom mgr inż. uzyskał w 2011. W tym samym roku rozpoczął studia doktoranckie w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Dr inż. Agnieszka Saeid urodzona w 1981 roku, absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej na kierunku Biotechnologia. Dyplom mgr inż. uzyskała w roku 2006. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Dyplom doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna uzyskała w 2010 roku i w tym samym roku została zatrudniona na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej na stanowisku asystenta a od 2012 roku na stanowisku adiunkta.

Prof. dr hab. inż. Henryk Górecki urodził się w 1946 roku. Absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Dyplom mgr inż. uzyskał w roku 1970. Z Politechniką Wrocławską związany jest od ponad 40 lat, osiągając na tej uczelni kolejne szczeble kariery akademickiej. Opracował i wdrożył wiele nowych technologii i produktów w przemyśle nawozowym, nieorganicznym, chemii gospodarczej oraz w rolnictwie. Prof. Henryk Górecki jest autorem bądź współautorem ponad 250 prac naukowych, współtwórcą 52 patentów krajowych i 20 zagranicznych, ponad 200 opracowań dla przemysłu, w tym wielu projektów procesowych.

ABSTRACT

Selenium is an essential element for animals and human. Thus, its growing deficiency, observed since many years in many European countries leads to consider available strategies of rising selenium level in diet of local inhabitant and farm animals that may ensure safety and commonness of such solution. Agronomic fortification, as one of the way, has been successfully proven in other countries with similar problem like Finland, United Kingdom, Australia or New Zealand. While most of the food and feed consumed in Poland came from internal market, the implementation of this strategy in Poland may have beneficial effects on health of farm animals and local inhabitants. The most suitable plants for agronomic biofortification with selenium in Poland are crops, especially cereals and selected members of mustard plants. They have a great share in agriculture land in this country and what results from their metabolism, can assure biologically active, i.e. desired by final consumers, selenium compounds. Based on the current knowledge and experiences in biofortification of crops with selenium, a novel technology that increase selenium content in edible parts of plants of interest should be developed and implemented in Poland.

Keywords: selenium, agronomic biofortification, food, microelement deficiency

Słowa kluczowe: selen, biofortyfikacja agronomiczna, żywność, niedobór mikroelementów

WPROWADZENIE

Obserwowany od wielu lat niedobór selenu w diecie mieszkańców wielu krajów Europy jest wypadkową zmian zachodzących w środowisku naturalnym, w szczególności zmniejszenia jego emisji ze źródeł antropogenicznych oraz wyczerpywania glebowych zasobów tego pierwiastka w sposób naturalny. W tym samym czasie, mimo znaczącej roli tego mikroelementu dla prawidłowego rozwoju człowieka oraz organizmów zwierzęcych, nie podejmuje się prób związanych z rozwiązaniem tego problemu w skali kraju (np. poprzez regulowane prawnie zwiększenie zawartości tego pierwiastka w nawozach). Wynika to przede wszystkim z niewystarczającej wiedzy na ten temat wśród samych rolników i hodowców zwierząt gospodarskich, skomplikowanej biogeochemii selenu, ryzyka jakie niesie nadmiar tego pierwiastka w diecie zwierząt oraz człowieka oraz dodatkowych kosztów, ekonomicznych i środowiskowych które wiążą się z jego sztucznym wprowadzeniem do ekosystemu. Doświadczenia innych krajów w tym zakresie, między innymi Finlandii, Wielkiej Brytanii i Nowej Zelandii wykazały, że na skutek prostych zabiegów agrotechnicznych, tj. zastosowania nawozów mineralnych wzbogaconych w sole selenu znacząco zwiększono jego zawartość w roślinach uprawnych, jak również w diecie zwierząt oraz człowieka. Tym samym, zastosowanie selenu w rolnictwie, tj. biofortyfikacji roślin uprawnych w selen, wymaga kompleksowych badań bilansowych nad obiegiem tego pierwiastka w układzie gleba-rośliny uprawne-zwierzęta hodowlane-człowiek oraz odpowiedniego sposobu wprowadzania do niego selenu, gwarantującego jego efektywne wykorzystanie oraz bezpieczeństwo dla środowiska. Korzyści, jakie niesie takie podejście rzutują na status selenu w diecie zwierząt oraz człowieka w sposób zapewniający jego powszechność oraz ogólnodostępność nawet przy mało zróżnicowanej diecie. Jest to zarazem działanie wpisujące się w globalną walkę z „ukrytym głodem”, tj. niedoborem witamin czy składników mineralnych, które nie wywołują wyraźnych objawów, a które negatywnie wpływają na stan zdrowotny organizmu człowieka. Ponadto, zapewniona jest tym samym dodatkowa funkcjonalność żywności pochodzenia roślinnego, co w przypadku zwiększenia świadomości konsumenckiej będzie czynić takie produkty bardziej pożądanymi na rynku w przyszłości.

1. ZNACZENIE BIOLOGICZNE SELENU

Selen jest pierwiastkiem niezbędnym dla prawidłowego funkcjonowania organizmów zwierzęcych (kręgowce), w tym również człowieka [1, 2]. Selen wchodzi w skład miejsc aktywnych wielu ważnych enzymów [3], między innymi – peroksydaz glutationowych (GPxs), które odpowiadają za neutralizację reaktywnych form tlenu (np. nadtlenków lipidowych i innych nadtelnków), dejodaz jodotyroninowych (ID) odpowiedzialnych za utrzymanie w organizmie odpowiedniego poziomu hormonów tarczycy tyroksyny T4 oraz trijodotyroniny T3 oraz reduktaz tioredoksy-

nowych (TRs), enzymów uczestniczących między innymi w redukcji nukleotydów, które ponadto z tioredoksyną (układ TR-Trx) są zaangażowane w takie procesy komórkowe jak wzrost czy regeneracja białek uszkodzonych na skutek działania czynników utleniających i redukujących [4–6]. Selen bierze również udział w regulacji syntezy hemu i cytochromów mitochondrialnych [7, 8] oraz pełni ważne role w stymulacji układu odpornościowego [4, 9] i detoksykacji (tj. zniesienia toksycznego działania innego pierwiastka) metali ciężkich w organizmie (Hg, As, Cd, Pb, Tl) [10, 11]. Badania wykazały również, że prawidłowy status selenu w organizmie człowieka zmniejsza ryzyko występowania u ludzi chorób serca, białaczki oraz pozostałych chorób nowotworowych [4, 12, 13], w tym także nowotworów płuc, piersi, jajników i prostaty. Ponadto, długotrwały niedobór selenu w diecie charakteryzuje powiększenie i niewydolność serca, zwiększone ryzyko zachorowania na choroby serca i wątroby, objawy wola i niedoczynność tarczycy, pokarmową dystrofię mięśni, u kobiet w ciąży może powodować nieodwracalne zmiany płodu, w przypadku mężczyzn zmniejszona jest ruchliwość plemników [4, 14, 15]. W przypadku zwierząt niedobór tego pierwiastka przekłada się bezpośrednio na obniżoną produktywność i zdrowotność hodowli, jeśli nie jest rekompensowane zróżnicowaną dietą (zawierającą między innymi wit. E) [16]. Dotychczas poznane funkcje selenu w organizmach zwierzęcych, wiążą się przede wszystkim ze specyficznym lub niespecyficznym wbudowywaniem selenowych analogów aminokwasowych w strukturę białek [3, 16]. Okazuje się także, że wiele chorób wieku starczego u ludzi może być spowodowanych następstwami niedoboru tego pierwiastka [17–19].

Podobnie tłumaczy się negatywny wpływ występujący w przypadku długotrwałego nadmiaru selenu (zatrucie) na organizmy zwierzęce, który charakteryzuje różne nasilenie objawów określanых mianem selenozy [4, 14, 16, 20]. Charakterystyczne objawy selenozy obejmują łysienie, zmęczenie i mdłości, ślinotok, charakterystyczny „czosnkowy oddech”, atrofię mięśnia sercowego, ślepotę, próchnicę zębów, zeszywnienie kończyn oraz ból stawów czy też uszkodzenie wytworów naskórka (rogi, kopyta, pazury, paznokcie).

2. ROSNĄCY NIEDOBÓR SELENU W POLSCE

Na wstępie należy zaznaczyć, że problem niedoboru selenu rozpoznany i analizowany jest na świecie zaledwie od początku lat 50. ubiegłego stulecia, kiedy to poznano ogromne znaczenie selenu w organizmach zwierzęcych [21], jak również należy mieć na uwadze pełen bilans selenu w układzie gleba–roślina uprawne–zwierzęta gospodarskie–człowiek, który jest wypadkową zmian między innymi wielkości ładunków antropogenicznych, stosowanego asortymentu nawozowego, sytuacji rynkowej (różnorodności produktów dostępnych w sprzedaży), sposobów żywienia zwierząt i nawyków żywieniowych mieszkańców danego obszaru. Przy czym to właśnie, w normalnych warunkach, tj. z wykluczeniem obszarów skażonych selenem, pożywienie stanowi przeważające źródło (>98%) selenu u ludzi i zwierząt,

pozostałe czynniki narażenia na ten pierwiastek (np. pyły, powietrze, woda pitna) są znikome [11].

Jeszcze do niedawna (do późnych lat 90. XX w.), główne i znaczące źródła emisji selenu w Polsce, w postaci depozycji glebowych (m.in. pyły, kwaśne deszcze), obejmowały emisje z zakładów hutnictwa metali nieżelaznych, emisję ze spalania węgla w gospodarstwach domowych i zakładach przemysłowych, emisję z przemysłu koksowniczego oraz przeróbki ropy naftowej [22]. Na skutek przemian okresu transformacji ustrojowej i wdrożenia polityki środowiskowej w kraju (przede wszystkim spełnienie wymogów członkostwa Polski w Unii Europejskiej), obserwuje się spadek zużycia kopalni a kominy zaopatruje się w specjalne filtry i/lub katalizatory. Równoczesny szybki rozwój i intensyfikacja rolnictwa w Polsce powodują tym samym znaczący ubytek selenu z gleb. Zgodnie z danymi GUS, w 2012 r. całkowita emisja SO_2 w Polsce (503,4 tys. ton) była o ponad 86% mniejsza w porównaniu do danych z roku 1989 (3805 tys. ton) [23]. Szacowana globalna emisja selenu z tytułu działalności człowieka w latach 90. ubiegłego wieku wynosiła 4600 t/rocznie, podczas gdy emisja ze źródeł naturalnych wynosiła 9300 t/rok, przy czym to właśnie emisje ze spalania węgla i paliw kopalnych stanowiły podstawowe źródło emisji sztucznych tego pierwiastka [11]. Równoczesne zmniejszenie depozycji glebowej (kwaśne deszcze) związków siarki oraz selenu, jak również stosowanie prostych nawozów mineralnych (w szczególności superfosfatów potrójnych), o małej zawartości selenu tj. $\leq 4 \text{ mg Se kg}^{-1}$) w porównaniu chociażby do stosowanych wcześniej fosfatów pojedynczych ($\leq 55 \text{ mg Se kg}^{-1}$) [24], spowodowało że obecnie na wielu obszarach w kraju (z wykluczeniem obszarów przemysłowych, np. okolice Legnicy – działalność KGHM Polska Miedź S.A.), gleby wykazują stan w którym zawartość całkowita selenu w glebie nie przekracza $0,5 \text{ mg Se kg}^{-1}$ s.m. co klasyfikuje je jako deficytowe w ten pierwiastek [22]. Najwyższe poziomy selenu ($2,3\text{--}4,2 \text{ mg Se kg}^{-1}$ s.m.) występują w glebach w województwach: zachodniopomorskim, świętokrzyskim i śląskim, najniższe zaś ($0,06\text{--}0,4 \text{ mg Se kg}^{-1}$ s.m.) w regionie województw: kujawsko-pomorskiego, lubelskiego, dolnośląskiego, warmińsko-mazurskiego oraz podlaskiego [25, 26]. Zawartość selenu w glebach na świecie zmienia się od $0,01$ do $2,0 \text{ mg Se kg}^{-1}$ s.m., najczęstszy zakres to od $0,2$ do $0,4 \text{ mg Se kg}^{-1}$ s.m. [22], przy czym w Polsce średnia zawartość selenu w glebach wynosi $0,27 \text{ mg Se kg}^{-1}$ s.m. i jest mniejsza od średniej światowej wynoszącej $0,33 \text{ mg Se kg}^{-1}$ s.m. [2, 22].

Znaczącym źródłem emisji selenu w globalnym obiegu tego pierwiastka są także procesy wietrzenia skał oraz działalność człowieka na podłoże geologiczne, np. odwierty w skałach, zwłaszcza tych formowanych w okresie kredy i jury, jak również skał o znamionach aktywności wulkanicznej i zawierających kopaliny [16, 22].

Deficyt selenu w kraju, objawia się również w postaci obniżonej jego zawartości u zwierząt żywiących się w tych rejonach Polski, na którym stwierdza się niską zawartość selenu w glebie [27]. Na początku lat 90. XX w., w południowo-wschodnich regionach Polski odnotowano pierwsze oznaki dystrofii mięśniowej oraz zaburzenia w reprodukcji u koni, owiec i bydła [28], które mogły świadczyć o niedoborze tego pierwiastka. Przy czym faktem jest, że zawartość selenu w produktach spożyw-

czych pochodzenia roślinnego odzwierciedla zazwyczaj jego zawartość w glebie z rejonów, z których te rośliny pochodzą [2, 11, 16].

Potwierdzeniem tego stanu są również wyniki badań określających zawartość tego pierwiastka w próbkach biologicznych (osocze krwi, mocz) mieszkańców Polski przeprowadzane od lat 80. ubiegłego wieku, które powtarzane są średnio co 10 lat [29]. Na podstawie otrzymanych wyników, w latach 1981–1999 odnotowano znaczący, blisko dwukrotny spadek stężenia Se w surowicy krwi (wskaźnik pozwalający określić krótkoterminowe spożycie tego pierwiastka z uwagi na jego metabolizm w organizmach zwierzęcych) we wszystkich grupach wiekowych poddanych testom. W przypadku kobiet nie będących w ciąży odnotowano spadek zawartości Se w surowicy krwi z wartości $95 \pm 13 \mu\text{g Se L}^{-1}$ do wartości $54 \pm 12 \mu\text{g Se L}^{-1}$. Przy czym zakres prawidłowej zawartości selenu, tj. optymalnej dla aktywności osoczowej peroksydazy glutationowej (GPx3), dla osób dorosłych wynosi $75\text{--}140 \mu\text{g Se L}^{-1}$ [30]. Również ostatnie badania, przeprowadzone w rejonie Górnego Śląska, wykazują niskie wskaźniki Se we krwi mieszkańców tego obszaru [31].

Zgodnie z danymi Światowej Organizacji Zdrowia [2], szacowane dzienne spożycie selenu przez mieszkańców Polski w latach 1990–1999 wynosiło $11\text{--}24 \mu\text{g Se d}^{-1}$. Dla porównania, w Niemczech (Bawaria) wartość ta wynosiła $35 \mu\text{g Se d}^{-1}$, w Belgii $\sim 40 \mu\text{g Se d}^{-1}$, w Holandii $67 \mu\text{g Se d}^{-1}$, podczas gdy zalecana dzienna dawka spożycia (RDI) tego pierwiastka dla dorosłych osób obu płci, rekomendowana przez US Food and Nutrition Board wynosi $55 \mu\text{g Se d}^{-1}$, przy czym przyjmuje się, że maksymalna tolerowana dawka bezpiecznego spożycia w krajach Europy dla osób dorosłych wynosi $300 \mu\text{g Se d}^{-1}$ [32].

3. FORTYFIKACJA AGROTECHNICZNA JAKO SPOSÓB UZUPEŁNIANIA DEFICYTU SELENU W DIECIE ZWIERZĄT I CZŁOWIEKA

Wśród powszechnie dostępnych metod uzupełniania deficytu selenu w diecie wyróżnia się suplementację [33–35], fortyfikację pasz zwierząt hodowlanych [33, 36, 37] oraz roślin [11, 16, 24, 38] w ten pierwiastek, przy czym dla tych ostatnich, możliwa jest poprzez zastosowanie zabiegów agrotechnicznych lub metod inżynierii genetycznej. To właśnie metody fortyfikacji agrotechnicznej, w szczególności nawożenie roślin uprawnych, są najbardziej obiecujące w odniesieniu do selenu, gdyż pozwalają na rozwiązanie problemu jego niedoboru w sposób o wiele bardziej korzystny ekonomicznie, bezpieczniejszy i bardziej ogólnodostępny niż w przypadku pozostałych metod. Kluczowe w tym podejściu jest wykorzystanie odpowiedniego sposobu dostarczania selenu do rośliny przy równoczesnym zapewnieniu bezpieczeństwa jego stosowania i minimalizacji skażenia nim środowiska [2, 11, 32] a zwłaszcza gleb, wód powierzchniowych i niepożądanego (toksycznego) wpływu na organizmy żywe i rośliny zlokalizowane w tej strefie [11]. Ważne jest również zapewnienie wysokiej efektywności stosowanych agrochemikaliów selenowych, zwłaszcza że nierozsądne gospodarowanie ograniczonym w zasobach surow-

cem jakim jest selen może negatywnie wpłynąć na jego cenę na rynku oraz, w długoletniej perspektywie, wyczerpać jego łatwo dostępne, tj. opłacalne i nierozproszone źródła [11].

Niezwykle pomocne w kontekście fortyfikacji roślin o znaczeniu gospodarczym w selen są doświadczenia innych krajów, w szczególności Finlandii, gdzie w okresie kilku lat (1983–1990) 10-krotnie zwiększono zawartość selenu w zbożach [39], zwiększając tym samym dzienne spożycie tego pierwiastka u Finów z wartości $26 \mu\text{g Se d}^{-1}$ do $56 \mu\text{g Se d}^{-1}$ (w latach 1990–1999) [2]. Dokonano tego poprzez regulowane ustawą dodanie selenianu(VI) sodu do stosowanych ówczesnie nawozów mineralnych w ilości $16 \mu\text{g Se g}^{-1}$ nawozu. W roku 1990 zmniejszono tę dawkę do wartości $6 \mu\text{g Se g}^{-1}$. W tym samym czasie, z szacowanych 20 ton Se użytych w tym celu, 18 ton wytrąciło się w glebie, stając się tym samym materiałem trudno dostępnym dla roślin [63]. Nie zaobserwowano przy tym zwiększenia (wręcz spadek) zawartości Se w wodach, w tym powierzchniowych, czy wolno stojących (badania od 1990 r.) [41], co potwierdza tylko skomplikowaną biogeochemię tego pierwiastka i potrzebę racjonalnego i efektywnego wykorzystania selenu do celów nawozowych.

Zaobserwowane, w latach 70. XX w., w krajach Europy Północnej, Finlandii i Wielkiej Brytanii czy Szkocji zmniejszenie spożycia selenu było skutkiem rezygnacji ze zbóż importowanych z Kanady czy Stanów Zjednoczonych (obszary bogate w Se) na rzecz zbóż, zwłaszcza pszenicy pochodzenia krajowego [64]. W tym samym czasie, prawie o 1/3 zmniejszyło się spożycie produktów zbożowych (płatki zbożowe, pieczywo) w Wielkiej Brytanii. W efekcie, dzienne spożycie selenu w tym kraju zmalało z wartości $60 \mu\text{g Se d}^{-1}$ w roku 1974 do wartości $33 \mu\text{g Se d}^{-1}$ w 1995 r. [2]. Dlatego podjęto próby zwrócenia uwagi na potrzebę biofortyfikacji roślin uprawnych w ten pierwiastek [4, 24].

Polska jest krajem w którym przeważająca część spożywanych przez jej mieszkańców produktów spożywczych, zarówno pochodzenia roślinnego jak i zwierzęcego pochodzi z produkcji krajowej. Ogólna powierzchnia zasiewów (w rozumieniu cytowanego dokumentu) stanowi w Polsce obszar o powierzchni 10,4 mln ha [42], na których dominują zboża (73,3% powierzchni), zasiewy przemysłowe (11,2% powierzchni), oraz tzw. zasiewy pastewne (8,3% powierzchni). Zróżnicowany charakter upraw w kraju pozwala na różnicowanie asortymentu dostaw biofortyfikowanych w selen produktów roślinnych, w zależności od potrzeb żywieniowych dalszych odbiorców, tj. zwierząt gospodarskich lub bezpośrednio człowieka. Na szczególną uwagę, w kontekście biofortyfikacji agrotechnicznej selenem roślin o znaczeniu gospodarczym i przeznaczonych dla zwierząt gospodarskich, zasługują uprawy rzepaku, których powierzchnia (łącznie z rzepikiem) wynosiła w 2010 r. 946,1 tys. ha i zwiększyła się do tego roku o 507,2 tys. ha, tj. o 115,5% w porównaniu do roku 2002 r. [42]. W Polsce obecnie uprawia się wyłącznie odmiany rzepaku „00”, z których po częściowym odolejeniu otrzymuje się wyłłoki, a po zastosowaniu dodatkowo ekstrakcji rozpuszczalnikami poekstrakcyjną śrutę rzepakową.

Rośliny wyższe znacząco różnią się tolerancją wobec selenu, niektóre z nich rosnące na glebach z dużą zawartością tego pierwiastka akceptują ten poziom, przez co określane są mianem akumulatorów selenu. Pozostałe, nieakumulujące selenu mogą być albo wrażliwe albo niewrażliwe na jego zwiększony poziom w glebie. Przykładem roślin akumulujących selen są niektóre gatunki z rodzaju *Astragalus* należące do bobowatych oraz *Brassicaceae* – kapustowate, przy czym przyjmuje się, że są one zdolne do akumulacji selenu w znacznych ilościach, nawet do 100 000 mg Se kg⁻¹ [43]. Dla tych roślin, pobieranie selenu nie jest koniecznie proporcjonalne do zawartości tego pierwiastka w glebie [43]. Dla porównania, rośliny zbożowe akumulują przeciętnie do 25 mg Se kg⁻¹ a trawy do 5 mg Se kg⁻¹ [43]. Przy czym w przypadku roślin rosnących w środowisku gleb ubogich w selen, wartości te nie przekraczają zazwyczaj 0,5 mg Se kg⁻¹ ze średnią wynoszącą ~0,2 mg Se kg⁻¹ [11].

O sposobie w jaki rośliny pobierają selen z gleby decyduje przede wszystkim forma w jakiej pierwiastek ten jest dostępny w jej otoczeniu [43, 44]. Z roztworu glebowego seleniany(VI) pobierane są w sposób aktywny (proces wymagający energii od roślin) z wykorzystaniem tych samych białek transporterów co siarczany(VI) (ang. *high affinity sulphate transporters*, HASTs), podczas gdy seleniany(IV) pobierane są biernie, w sposób podobny do fosforanów(V) [45]. Rozpuszczalne w roztworze glebowym związki selenu mogą zostać pobrane przez roślinę, ulec biotransformacji przez mikroorganizmy (np. metylacja), stracić mobilność na skutek warunków otoczenia albo zostać wymyte do wód gruntowych [44].

Szczególnie ważne w kontekście biofortyfikacji jest to, że rośliny pobierają selen w postaci nieorganicznej i przekształcają go (biotransformacja) do selenu w postaci organicznej, głównie do selenowych analogów aminokwasów i ich pochodnych/ [16, 43], który w przypadku organizmów zwierzęcych jest bardziej pożądanym, ze względu na mniejszą toksyczność i dłuższy biologiczny okres półtrwania, tj. okres po jakim nastąpi spadek zawartości tego pierwiastka do połowy wartości wchłoniętej do organizmu. W badaniach przeprowadzonych u ludzi, średni czas połowicznego zaniku Se w całym organizmie dla selenometioniny (L-SeMet) oraz soli selenowych(IV) wynosił odpowiednio 252 oraz 102 dni, wskazując na odmienny metabolizm obu związków w organizmie na korzyść tego pierwszego [47, 48]. Inne badania wskazują również, że selen jest lepiej przyswajalny z pożywienia w postaci związanej z materią organiczną, co również warunkuje jego dalszy metabolizm w organizmie [11, 16].

To, co dodatkowo wyróżnia rośliny określane mianem akumulatorów to fakt, że są w stanie pobierać selen z gleby w bardziej zróżnicowanej postaci niż rośliny pozbawione zdolności do jego akumulacji [11]. Ponadto, rośliny te są w stanie przekształcać selen do znacznie większej liczby związków, tzn. oprócz prostych aminokwasów jak selenometionina czy selenocysteina, które mogą zostać bezpośrednio wbudowane w strukturę białek, również do ich połączeń i modyfikacji (np. poprzez metylację), które zabezpieczają i chronią rośliny przed fitotoksycznością zbyt dużej

ilości selenu [43, 44]. Rośliny te znajdują zastosowanie w fitoremediacji obszarów skażonych selenem w sposób naturalny lub na skutek działalności człowieka [49].

4. STRATEGIE FORTYFIKACJI AGROTECHNICZNEJ ROŚLIN W SELEN

Fortyfikacja roślin wyższych selenem przy pomocy metod agrotechnicznych opiera się głównie na wykorzystaniu nawozów mineralnych zawierających ten mikroelement w postaci soli selenowych(VI) (z uwagi na wysoką przyswajalność przez korzenie roślin), przy czym należy podkreślić że pozostałe metody, w szczególności te dotyczące zwiększenia dostępności selenu obecnego już w glebie dla roślin, są obecnie skutecznie stosowane w przypadku innych mikroelementów (np. Fe) i są uzupełnieniem racjonalnego wykorzystania selenu w rolnictwie [46]. Znajdują one zastosowanie w przypadku, gdy selen jest zawarty w glebie, ale jest trudno dostępny albo nawet niedostępny dla roślin gdyż albo występuje w głębszych partiach gleby albo jest związany z materią organiczną lub substancjami ilastymi (tlenki glinu, tlenki żelaza). Dla gleb uznawanych za deficytowe w selen, w zależności od charakteru uprawy stosuje się nawozy doglebowe i/lub dolistne zawierające ten pierwiastek (doraźne zwiększenie zawartości selenu w glebie). Z kolei nawozy dolistne stosuje się przeważnie w przypadku roślin, dla których mikroelementy nie są bezpośrednio transportowane do części jadalnych (np. uprawy sadownicze).

Celem zwiększenia zawartości selenu w częściach jadalnych roślin, musi nastąpić kolejno po sobie pobranie przez korzeń lub liść, następnie jego efektywne przetransportowanie oraz akumulacja w tych częściach, w formie nietoksycznej dla dalszych ogniw łańcucha pokarmowego i samej rośliny [43].

Rośliny wyższe są zdolne do pobierania selenu z roztworu glebowego w postaci rozpuszczalnych w wodzie selenianów(VI) (SeO_4^{2-}) oraz mniej rozpuszczalnych selenianów(IV) (SeO_3^{2-}). Selen elementarny oraz związany w kompleksy /np. z metalami ciężkimi/ czy też z materią organiczną uważany jest za niedostępny dla roślin [43, 50]. Badania wykazały, że przyswajalność selenianu(VI) sodu jest nawet 10 krotnie większa niż selenianu(IV) sodu [51]. Na pobranie selenu przez roślinę wpływ ma również zawartość siarki, której zbyt wysoka zawartość w glebie ogranicza nagromadzenie selenu przez roślinę, poprzez tzw. antagonizm jonowy. Stosunkowo wysoki próg pojawienia się antagonizmu wykazują rośliny siarkolubne (rzepak, gorczyca, koniczyna, lucerna, kapusta, cebula, czosnek). W przypadku lucerny, stosunek zawartości ogólnych S:Se wynosił 841:1 [52]. Analogiczny stosunek dla jęczmienia wynosi 43:1 a dla ryżu 36:1 [53].

Forma, w jakiej selen występuje w glebie zależy przede wszystkim od typu gleby, jej tekstury, pH, zawartości substancji organicznej, zawartości gliny, zawartości siarczanów i fosforanów, potencjału redoks oraz aktywności mikroorganizmów [22, 44, 54]. Jednym ze skutecznych sposobów ominięcia ograniczeń związanych z działalnością wyżej wymienionych czynników stanowi zastosowanie granulatów soli selenowych o zróżnicowanej rozpuszczalności (np. 10 g Se kg^{-1} 1:1 Na_2SeO_4

i BaSeO₄ – gama Selcote®) zapewniających długotrwałe uwalnianie selenu (nawet 2 lata). Skuteczność tego rozwiązania potwierdziły liczne badania polowe na wielu roślinach, w tym pastwiskowych w Australii i Nowej Zelandii [24].

Podjęto już skuteczne próby biofortyfikacji roślin kapustowatych w selen w środowisku naturalnym [55]. W przeprowadzonych próbach polowych (Finlandia) z wykorzystaniem wzbogaconych w selen zarówno tradycyjnych nawozów oraz nawozów dolistnych, w których obiektem badań były dwa najbardziej popularne wśród hodowców gatunki rzepaku (przeznaczone na pasze lub cele energetyczne): *Brassica napus* (Kapusta rzepak) oraz *Brassica rapa* (Kapusta właściwa), wykazano wysoką akumulację selenu (~2 μg Se g⁻¹) bez wpływu na wydajność plonu czy zawartość i jakość olejów [55]. Ponadto, badania specyjalne wykazały, że 85% całkowitego selenu, zawartego we wzbogaconym w selen rzepaku, stanowi selen w postaci pożądanej w perspektywie żywienia zwierząt oraz człowieka, tj. selenometioniny. W doświadczeniu wykorzystano selen w postaci selenianu(VI) sodu (Na₂SeO₄) jako dodatku do nawozów mineralnych N-P-K-Mg-S w dawce 0; 5,6 i 20 g Se ha⁻¹ oraz mieszaniny wodnych roztworów selenianu(IV) sodu /Na₂SeO₃/ oraz selenianu(VI) sodu (Na₂SeO₄) w dawce 0 i 30 g Se ha⁻¹ (nawożenie dolistne), przy czym te ostatnie poprzedzone były suplementacją gleby w dawce 6 g Se ha⁻¹. Badania przeprowadzone były na glebach o charakterze gliniastym o średnim pH 6,3 i całkowitej zawartości selenu < 0,01 mg L⁻¹. Odzysk selenu z gleby po przeprowadzonym eksperymencie wyniósł 5,5 - 6,0%. Ponadto, badacze zaproponowali, że docelowa zawartość selenu w paszy wytworzonej z badanych roślin może zostać ustalona na poziomie 1 μg Se g⁻¹ – wartość którą gwarantuje dawka nawozu dolistnego poprzedzona zaprawianiem gleby w selen w ilościach 6 g Se ha⁻¹.

Dotychczasowy stan wiedzy nie pozwala stwierdzić, aby selen był niezbędny dla rozwoju roślin wyższych, jednak według wielu badaczy jego ultraśladowe ilości /ng/, które i tak zapewniają jego rozproszenie w skorupie ziemskiej i współwystępowanie z siarką, mogą pełnić znaczącą rolę w ich rozwoju [56, 57]. O ile selen nie wpływa na wydajność plonu czy ilość i jakość olejów w kapustowatych, to ma jednak wpływ na morfologię plonów za sprawą selenocukrów, których obecność stwierdzono zarówno w badaniach polowych [55] jak i w warunkach laboratoryjnych, tj. w warunkach ściśle kontrolowanych [57]. Również badania na innych roślinach, w tym widma z analiz proteomicznych ryżu (*Oryza sativa*) fortifikowanego w Se w Chinach wykazały różnice w aktywności białek odpowiedzialnych za syntezę sacharozy w porównaniu do tych samych roślin bez fortyfikacji Se [40].

Na ogół warzywa i owoce zawierają małe ilości selenu [33], za wyjątkiem orzechów (w szczególności włoskich), szparagów, bakłażana, kalafiora, czosnku czy też bogatych w białka wybranych roślin strączkowych. Jednym z ciekawych pomysłów jest wykorzystanie pieczarek (*Agaricus bisporus*) [11], jako źródła organicznych form selenu w pożywieniu. Pieczarki cieszą się relatywnie wysokim współczynnikiem przyswajalności selenu z gleby w porównaniu do roślin wyższych, w szczególności odmiana brązowa (*Crimini*), która jest w stanie zapewnić nawet 20% RDA (zale-

cane codiennie spożycie ang. *Recommended Dietary Allowances*) w dzieci dorosłych akumulując nawet $2 \mu\text{g Se g}^{-1}$ s.m. przy zastosowaniu odpowiedniego podłoża [11]. Dla porównania, w mięsie zawartość selenu wynosi $0,588 \mu\text{g Se g}^{-1}$, w szparagach $0,862 \mu\text{g Se g}^{-1}$ oraz w bakłażanie $0,262 \mu\text{g Se g}^{-1}$ [11].

Selen może być również aplikowany dolistnie, co w przypadku niektórych rodzajów roślin okazuje się o wiele bardziej efektywne niż stosowanie nawozów doglebowych. Jest to jednak zależne od warunków pogodowych oraz ma ograniczone zastosowanie do obszarów rolniczych o dużych powierzchniach, z uwagi na bezpieczeństwo ludzi w strefach zamkniętych (np. uprawy szklarniowe) [39, 43].

Jednym z alternatywnych do wyżej wspomnianych sposobów dostarczania selenu do gleby jest zastosowanie materiału roślinnego (np. z fitoremediacji) wzbogaconego w ten pierwiastek [43].

Badania przeprowadzone w Finlandii [58, 39, 60], Nowej Zelandii [59], Wielkiej Brytanii [59], Stanach Zjednoczonych (Oregon) [38] oraz pozostałe [11] wykazały, że biofortyfikacja agrotechniczna jest skuteczną metodą uzupełniania deficytu selenowego u zwierząt oraz ludzi z terenów o niskiej zawartości selenu w glebach.

W dłuższej perspektywie, istnieje również możliwość zwiększenia zawartości selenu poprzez zastosowanie metod selekcji roślin lub uprawę odmian o zwiększonej przyswajalności selenu [46]. Przy czym zastosowanie roślin transgenicznych (np. o sztucznie zwiększonej akumulacji selenu) może wymagać większej kontroli i stałego monitoringu zawartości tego pierwiastka w roślinach [39, 46, 60].

Zgodnie z kanadyjskimi wytycznymi, zalecana zawartość selenu w glebach z przeznaczeniem rolniczym wynosi $125 \text{ mg Se kg}^{-1}$ [11], podobnie z wytycznymi amerykańskiej Agencji Środowiskowej (ang. *Environment Agency*, EA) dla obszarów rolniczych wartość ta wynosi $120 \text{ mg Se kg}^{-1}$ [61]. Warto tu zaznaczyć, że wartości te są obliczone na podstawie dostępnych danych literaturowych z przeprowadzonych badań laboratoryjnych i polowych dotyczących wpływu selenu na wybrane elementy środowiska i mogą ulec zmianie w przyszłości. O ile czynniki środowiskowe nie będą pozwalały na podjęcie działań w zakresie zmiany polityki rolnej w kraju, tj. zwrócenie uwagi na problemy niedoboru pierwiastków o dużym znaczeniu dla zdrowia człowieka, alternatywne lub dodatkowe nadzieje upatrywać można w metodach fortyfikacji żywności, zwłaszcza z wykorzystaniem organicznych nośników selenu (np. mikroorganizmy selenowane) [33].

W chwili obecnej, niedożywienie będące skutkiem przedłużonego niedoboru ważnych dla organizmu składników pokarmowych jest problemem i wyzwaniem zwłaszcza dla krajów rozwijających się [62]. Zgodnie z ustaleniami Konsensusu Kopenhaskiego (Copenhagen Consensus 2004), poszukiwanie rozwiązań dla tego problemu powinno stanowić wysoki priorytet w strategii rozwoju każdego kraju w zakresie zapewnienia dobrobytu społecznego jego mieszkańców.

Również analiza krajowego rynku nawozów czy dodatków paszowych pokazuje, że selen nie jest obiektem zainteresowań odbiorców. W przypadku nawozów, pierwiastek ten jest dostępny tylko w wybranych specjalistycznych dolistnych nawo-

zach mikroelementowych, przeznaczonych głównie pod uprawy roślin warzywnych i dla upraw sadowniczych w postaci soli selenowych (+4 i +6 st. utl). Nawozy z dodatkiem selenu można również zamówić na specjalne życzenie u niektórych polskich producentów (między innymi Intermag, Suplo, Ekoplón, Inco-Veritas). Przy czym należy podkreślić, że nawozy z dodatkiem selenu są droższe, ich cena może być nawet wyższa o 15% w porównaniu do ceny nawozów bez tego mikroelementu (dane własne).

PODSUMOWANIE

Rośliny uprawne zawierające podwyższoną zawartość selenu mogą stanowić efektywny i bezpieczny dla ludzi i zwierząt dodatek do żywności lub pasz. Mogą być również bardziej pożądane na rynku, podczas gdy koszt ich produkcji (tj. koszt nawozu selenowego i jego aplikacji) może zostać przerezuony na końcowego odbiorcę. W świetle zagrożeń, jakie może stwarzać zarówno niski, jak i wysoki poziom selenu w środowisku, konieczne jest opracowanie bezpiecznej technologii uzupełniającej deficyt selenu w diecie i uwzględniającej jednocześnie zmiany zawartości tego pierwiastka w układzie gleba – rośliny uprawne – zwierzęta hodowlane – człowiek z równoczesnym monitoringiem pozostałych elementów środowiska naturalnego i z zachowaniem zgodności zasad zrównoważonego rozwoju. Skomplikowana natura tego pierwiastka wskazuje również na potrzebę opracowania szczegółowego modelu obiegu selenu w środowisku, tj. dla konkretnego przypadku, uwzględniającego w odpowiednim stopniu poszczególne aspekty środowiska i pozwalającego ograniczyć koszty związane z jego monitoringiem w środowisku. Tym samym, wzbogacona w selen żywność pochodzenia roślinnego czy zwierzęcego, jako żywność funkcjonalna może stanowić bardziej konkurencyjną formę żywności na rynku krajowym czy zagranicznym, co potwierdza przypadek Finlandii oraz pozostałych krajów, które tego typu działania już podjęły.

PODZIĘKOWANIA

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2015–2016 jako projekt badawczy statutowy MNiSzW realizowany na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (nr zlec. S50150 / Z0517) pt.: „Opracowanie i wdrożenie akredytowanych procedur oznaczania makro- i mikroskładników nawozowych oraz produktów korozji stali”.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. Bowen, *Environmental chemistry of the elements*, New York, Academic Press, 1979.
- [2] FAO/WHO, Expert consultation on human vitamin and mineral requirements, 2000, Chapter 15: Selenium.
- [3] A. Kyriakopoulos, D. Behne, *Reviews of Physiology, Biochemistry and Pharmacology*, 2002, **145**, 37.
- [4] M. Rayman, *Lancet*, 2000, **356**, 233.
- [5] C. Reily, *Selenium in food and health*, 2nd edition, Blackie Academic and Professional, London 2006.
- [6] B. Lacey, R. Hondal, *Biochemistry*, 2008, **47**, 12810.
- [7] M. Maines, A. Kappas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1976, **3(12)**, 4428.
- [8] S. Ryter, R. Tyrrell, *Free Radic. Biol. Med.*, 2000, **8**, 289.
- [9] P. Zagrodzki, *Postępy Hig. Med. Dośw.*, 2004, **58**, 140.
- [10] C. Wilber, *Clinical Toxicology*, 1980, **17**, 171.
- [11] CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, 2009, PN 1438, [dostęp: 2014-05-20]. Dostępny w Internecie: www.ccme.ca/assets/pdf/soqg_se_scd_1438.pdf.
- [12] C. Reily, *The nutritional trace elements*, Blackwell Publishing 2004.
- [13] M. Rayman, *Proc. Nutr. Soc.*, 2005, **62**, 527.
- [14] J. Nève, *Journal of Cardiovascular Risk*, 1996, **3(1)**, 42.
- [15] P. Chariot, O. Bignani, *Muscle Nerve*, 2003, **27(6)**, 662.
- [16] F. Fordyce, *Essentials of Medical Geology, Impacts of the Natural Environment on Public Health*, Elsevier Academic Press, Boston, San Diego, London, 2005.
- [17] M. Navarro-Alarcon, M. Lopez-Martinez, *Sci. Total. Environ.*, 2000, **249**, 347.
- [18] L. Savarino, *Experimental Gerontology*, 2001, **36**, 327.
- [19] S. Gao, *Am. J. Epidemiol.*, 2007, **165(8)**, 955.
- [20] J.K. MacFarquhar, *Archives of Internal Medicine*, 2010, **170(3)**, 256.
- [21] K. Schwarz, C. Foltz, *Journal of the American Chemical Society*, 1957, **79**, 3292.
- [22] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [23] Ochrona Środowiska, Główny Urząd Statystyczny, 2012, Warszawa, [dostęp: 2014-05-20]. Dostępny w Internecie: www.stat.gov.pl.
- [24] M. Broadley, M.C. Meacham, *Proceedings of the Nutrition Society*, 2006, **65**, 169.
- [25] K. Borowska K., Distribution of total and the DTPA-extractable selenium in soil profiles from Kujawy Upland (Poland), XVI Congress of the International Society of Soil Science, Symposium No: 6, 1998.
- [26] R. Markiewicz, A. Gutowska, *Fresen. Environ. Bull.*, 2010, **19**, 372.
- [27] B. Dębski, A. Kryński, K. Skrzymowska, *Proceeding of the International Congress on Animal Hygiene (ISAH)*, 2005, **2**, 442.
- [28] S. Grzebuła, *Studia nad pokarmową dystrofią mięśni u źrebiąt*, Rozprawa habilitacyjna. Akademia Rolnicza, Lublin, 1989.
- [29] W. Wasowicz, J. Tomczak, *Toxicology Letters*, 2003, **137**, 95.
- [30] M. Jarosz, B. Bułhak-Jachymczyk, *Normy żywienia człowieka*, PZWL, Warszawa, 2008.
- [31] B. Kłapcińska, S. Poprzęcki, A. Danch, 2006, *Polish J. of Environ. Stud.*, 2006, **15(5)**, 753.
- [32] SCF, Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Selenium, SCF/CS/NUT/UPPLEV/25 Final, 1-18, 2000, [dostęp: 2014-05-20]. Dostępny w Internecie: www.ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out80g_en.pdf.
- [33] C. Thiry, A. Ruttens, L. De Temmerman, Y. Schneider, *Food Chemistry*, 2012, **130**, 767.

- [34] Z. Pedrero, Y. Madrid, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **634**, 135.
- [35] DYREKTYWA NR 2002/46/WE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 10 czerwca 2002 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do suplementów żywnościowych.
- [36] ROZPORZĄDZENIE NR 1831/2003 PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 22 sierpnia 2003 r. w sprawie dodatków stosowanych w żywieniu zwierząt.
- [37] W.G. Jaffe, *Plant Food Hum. Nutr.*, 1973, **23**, 191.
- [38] R. Hathaway, G. Pirelli, W. Mosher, J. Oldfield, Department of Animal Sciences, Oregon State University, 2004, 1-15.
- [39] M. Euroola, *Agrifood Research Reports No. 69*, 2005.
- [40] Y. Wang, X. Wang, S. Ngai, Y. Wong, *J. Proteome Res.*, 2013, **12(2)**, 808.
- [41] G. Alfthan, A. Aro, *Proceedings Twenty years of selenium fertilization*, Merja Euroola (Red.), Finland 2005.
- [42] Powszechny Spis Rolny 2010 – Uprawy rolne i wybrane elementy metod produkcji roślinnej, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2011, [dostęp: 2014-05-20]. Dostępny w Internecie: www.stat.gov.pl.
- [43] N. Terry, A. Zayed, M. De Souza, A. Tarun, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 2000, **51**, 401.
- [44] H. Mayland, L. Gough, K. Stewart, *Proc. of 1990 Billings Land Reclamation Symposium. USA-MT-Billings*, 1991.
- [45] H. Li, S. McGrath, F. Zhao, *New Phytologist*, 2008, **178**, 92.
- [46] P. White, M. Broadley, *New Phytol.*, 2009, **182(1)**, 49.
- [47] B. Patterson, P. Taylor, *Am. J. Clin. Nutr.*, 1989, **257**, 556.
- [48] C. Swanson, K. Helzsouer, *Am. J. Clin. Nutr.*, 1991, **54**, 917.
- [49] G. Banuelos, G. Schrale, *California Agriculture*, 1989, 19.
- [50] T. Sors, D. Ellis, D. Salt, *Photosynthesis Research*, 2005, **86(3)**, 373.
- [51] T. Ylaranta, *Ann. Agr. Finn.*, 1983, **22**, 166.
- [52] B. Patorczyk-Pytlik, A. Zimoch, E. Szumińska, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu*, 2009, 573.
- [53] R.L. Mikkelsen, H.F. Wan, *Plant and Soil*, 1990, **121**, 151.
- [54] M. Čuvarđić, *Proceedings for Natural Sciences, Matica Srpska. Novi Sad*, 2003, **104**, 23.
- [55] M. Seppänen, J. Kontturi, I. Heras, Y. Madrid, C. Cámara, H. Hartikainen, *Plant and Soil*, 2010, **337(1-2)**, 273.
- [56] H. Hartikainen, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, **18**, 309.
- [57] G. Lyons, Y. Genc, K. Soole, *Plant Soil*, 2009, **318**, 73.
- [58] P. Koivistoinen, J. Huttunen, *Ann Clin Res.*, 1986, **18(1)**, 7.
- [59] J. Watkinson, *N Z Vet J.*, 1983, **31(5)**, 78.
- [60] M. Euroola, V. Hietaniemi, M. Kontturi, H. Tuuri, A. Kangas, *Agricultural and Food Science*, 2004, **13**, 46.
- [61] Soil Guideline Values for selenium in soil, Science Report SC050021 / Selenium SGV, 2009, [dostęp: 2014-05-20]. Dostępny w Internecie: www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/313881/scho0309bpqh-e-e.pdf.
- [62] R. Graham, R. Welsh, D. Saunders, *Advances in Agronomy*, 2007, **92**, 1.
- [63] D. Wang, G. Alfthan, *Applied Geochemistry*, 1993, **2**, 87.
- [64] UK National Food Survey, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, London, 1995, [dostęp: 2014-05-20]. Dostępny w Internecie: www.discover.ukdataservice.ac.uk/

