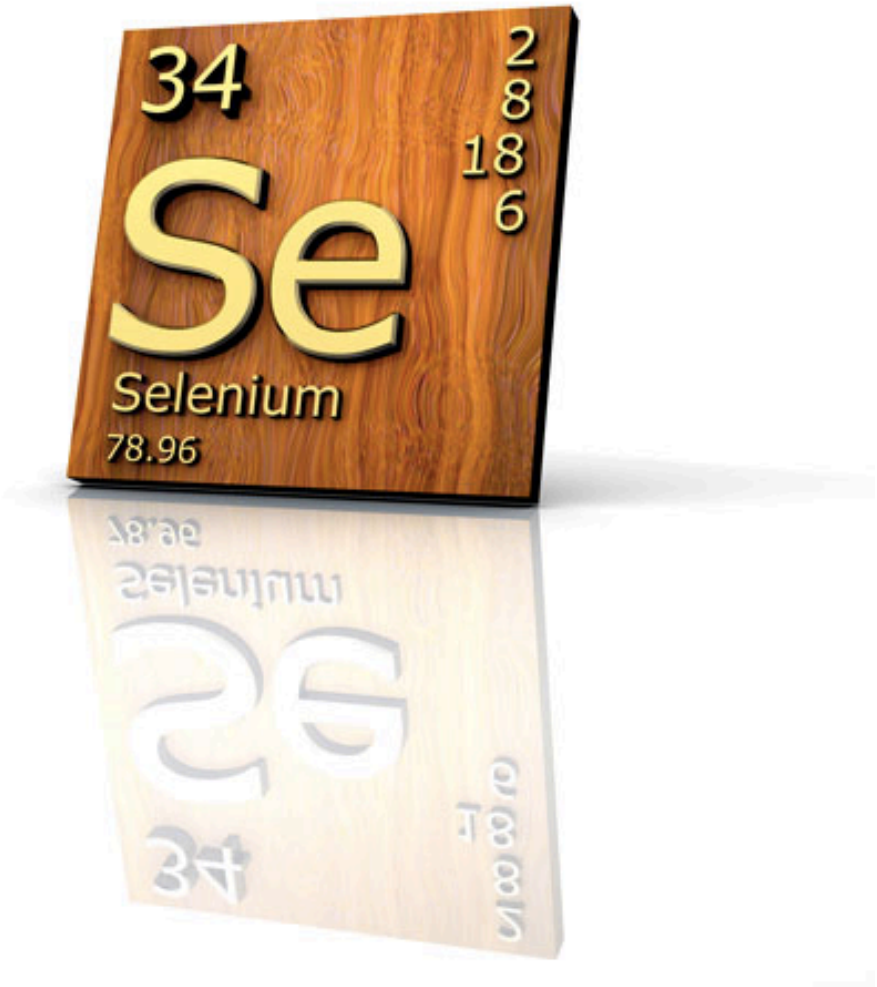
rijksuniversiteit groningen

university of groningen
GELIFES
Groningen Institute for Evolutionary Life Sciences

Selenium:
Functie in Plant en Mens



Bachelorscriptie
Door: Bernice Brands
Begeleider: L.J. de Kok
Research: Fysiologische Ecologie

Juni 2015

Selenium:
Functie in Plant en Mens

afbeelding titelblad:
http://blogs.rsc.org/mt/2012/10/01/metal-of-the-month-selenium/

Bachelorscriptie
Door: Bernice Brands
Begeleider: L.J. de Kok
Research cursus: Fysiologische Ecologie

Juni 2015

Samenvatting

500 miljoen tot een miljard van de wereldbevolking heeft een tekort aan selenium in het lichaam. Er zijn tot nu toe 25 selenium afhankelijke proteïnes gevonden in het lichaam die betrokken zijn bij uiteenlopende processen. Een tekort aan selenium kan dan ook verschillende gezondheidsproblemen veroorzaken. De meeste mensen krijgen selenium binnen via planten. Planten halen selenium weer uit de bodem en in de plant legt het een soortgelijke metabolische weg af als zwavel. Zo worden er aminozuren gevormd waar selenium in zit en dit wordt door de mens geconsumeerd. Selenium toevoegen aan meststoffen lijkt een goede manier te zijn om het selenium tekort teniet te doen. In Finland is deze manier van fortificatie een succes gebleken. Selenium is niet noodzakelijk voor de planten, maar het kan in kleine hoeveelheden een positieve werking hebben. De grens waarbij de selenium concentratie toxisch wordt is klein en dit heeft nadelige effecten voor de plant. Niet alleen een tekort van selenium maar ook een te hoge concentratie selenium kan veel negatieve effecten hebben op het milieu, planten en de gezondheid van de mens. Goede afwegingen zullen moeten worden gemaakt om de positieve effecten van selenium te kunnen verkrijgen in andere landen en gebieden.

Inhoudsopgave

Inleiding 6

Selenium metabolisme in de plant 6

Effect van selenium op planten 10

Selenium in de mens 11

Effect van te hoge selenium concentraties 14

Relatie plant en mens in selenium opname 15

Manieren van selenium toediening 16

Succes van selenium toevoeging aan meststoffen in Finland 17

Conclusies 19

Referenties 20

Inleiding

In 1818 werd het niet-metaal selenium (Se) ontdekt door de Zweedse chemicus Jons Jacob Berzelius. Schwarz en Flotz toonden 140 jaar later aan dat selenium essentieel is voor de gezondheid van dieren. Aan het einde van de jaren 60 raakte men geïnteresseerd in wat selenium doet voor de gezondheid van de mens. Onderzoekers keken of bij mensen dezelfde ziekten voorkomen die bij dieren ook voorkomen en selenium tekort als oorzaak hebben (Brown 2001). Tot nu toe zijn er 25 selenium proteïnes gevonden die in de mens voorkomen. Deze proteïnes hebben een verschillende werking in het menselijk lichaam. Het verschilt per selenium proteïne, wat de gevolgen zijn bij een tekort aan selenium (McCann & Ames 2011). Hoewel de gemiddelde selenium opname niet leidt tot het ontwikkelen van deficiëntie ziektes kan het wel te weinig zijn voor een optimale gezondheid. Door meer selenium op te nemen zou de gezondheid verbeterd kunnen worden (Hu et al. 2012). Selenium kan bijvoorbeeld helpen tegen de ontwikkeling van verschillende type kanker. Onderzoek in verschillende regio's in de wereld laat een relatie zien tussen de selenium status in het lichaam en de kans op kanker. Ook is de hoeveelheid selenium in het lichaam van kankerpatiënten gemiddeld een stuk lager (Papp et al. 2007).

Voor het grootste deel van de wereldbevolking zijn planten de grootste bron van selenium (Zhu et al. 2009). De hoeveelheid selenium in het voedsel hangt af van de seleniumbeschikbaarheid in de grond waarop de plant groeit. De seleniumconcentratie in de mens is dus afhankelijk van de seleniumconcentratie in de grond. Over het algemeen is de concentratie van selenium in de grond in Europa laag. In sommige landen waar veel mensen last hebben van een selenium tekort, zoals in de VS, grijpt de overheid in. Dit wordt gedaan door selenium toe te voegen aan voedselproducten, of meststoffen, of door het toe te dienen via supplementen (Brown 2001). In Finland wordt sinds 1984 selenium aan de meststoffen toegevoegd en hierdoor is de selenium concentratie in de gewassen gestegen (Eurola et al. 1990). Door het toevoegen van selenium aan meststoffen zou de concentratie in de gewassen tot een gewenste hoogte kunnen stijgen, maar hiervoor moet met veel factoren en processen rekening gehouden worden. De hoofdvraag luidt: is selenium toevoegen aan meststoffen een goede manier om het selenium tekort in voedsel teniet te doen? Er wordt onder andere gekeken naar hoe selenium wordt opgenomen in de plant en het metabolisme. Wat selenium voor de plant doet. Wat selenium doet in het lichaam. De effecten van een te hoge concentratie selenium in de bodem. De relatie tussen plant en mens bij selenium opname. Verschillende oplossingen voor het selenium tekort en het succes van selenium toediening aan meststoffen in Finland.

Selenium metabolisme in de plant

Seleniumbeschikbaarheid in de bodem

De hoeveelheid selenium in de grond verschilt regionaal en dat weergeeft zich in de gewassen die daar verbouwd worden. De hoeveelheid selenium in de bodem verschilt met een concentratie van 0.01 mg per kilogram tot 2.0 mg per kilogram. Hierbij is 2.0 mg per kilogram een uitzondering en ligt het gemiddelde bij 0.4 mg per kilogram. Het ligt aan de bodemconditie in welke vorm selenium het meeste voorkomt en of het beschikbaar is voor de planten (Zhu et al. 2009; Sors et al. 2005). Selenium kan in vijf

verschillende basisvormen voorkomen. Dit zijn: Selenide (Se^{2-}), thioselenaat ($SeSO_3^{2-}$), seleniet (SeO_3^{2-}), selenaat (SeO_4^{2-}) en het element selenium (Se) (Terry et al. 2000). Hierbij bepaald vooral de zuurgraad in welke vorm het selenium het meeste voorkomt. Met een hoge zuurgraad is dat selenaat, met een zure tot neutrale bodem is dat seleniet en met een lage zuurgraad komt selenide het meeste voor. In de bodem is seleniet minder beschikbaar voor planten dan selenaat, omdat seleniet geadsorbeerd wordt door ijzer oxiden en hydroxiden (Zhu et al. 2009). Ook hangt de beschikbaarheid van selenium af van de hoeveelheid sulfaat (SO_4^{2-}) en fosfaat (PO_4^{3-}) in de grond. Dit komt door de competitie tussen selenium, fosfaat en sulfaat voor de opname in de plant (Sors et al. 2005). Het zwavel (S), wat in het sulfaatmolecuul zit, en selenium komen fysisch en chemisch veel overeen. Hierdoor kan de plant haast geen onderscheidt maken tussen zwavel en selenium. Het metabolische pad die zij afleggen in de plant komt sterk overeen. Door deze overeenkomst is er ook veel competitie tussen de stoffen tijdens de opname, translocatie en assimilatie. Het selenium neemt tijdens deze stappen de plaats in van het zwavel.

Selenium opname door de plant

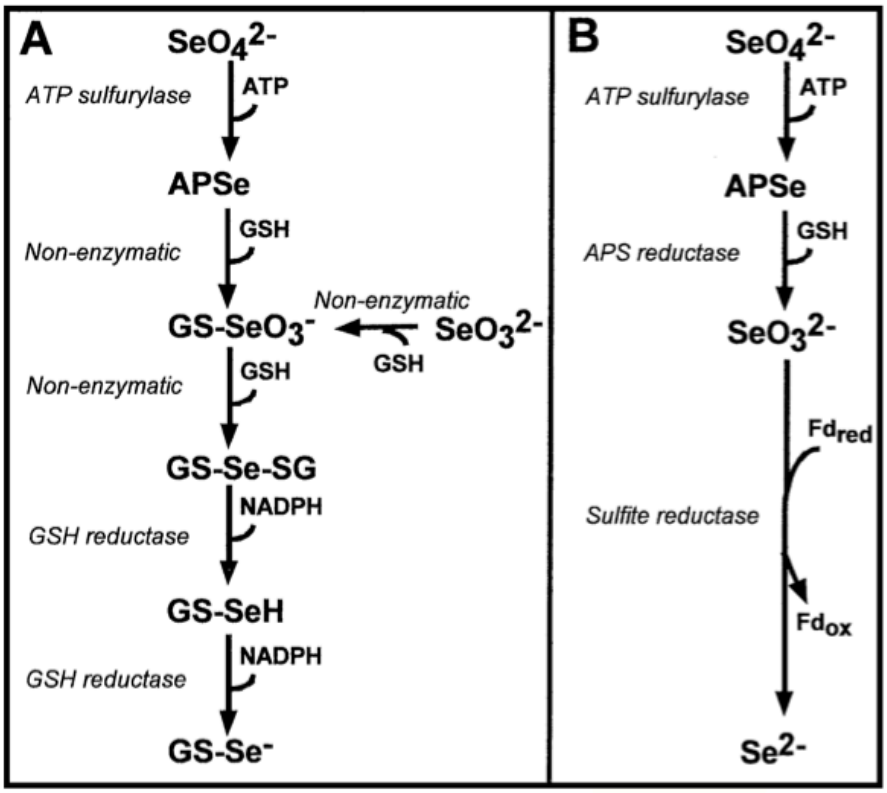
De eerste stap van de selenium accumulatie door planten is de opname uit de bodem. Plantensoorten verschillen in de opname van selenium. Je hebt drie vormen; de niet accumulatoren, die niet meer dan 100 µg selenium per gram drooggewicht opnemen, de secundaire accumulatoren en de selenium accumulatoren die tot wel 40,000 µg selenium per gram drooggewicht kunnen bevatten als ze op seleniumrijke voedselgronden leven (Rayman 2008).

Selenium wordt het meeste opgenomen in de vorm van selenaat. Seleniet en andere organische verbindingen worden ook opgenomen, maar dan in mindere mate. Selenaat en sulfaat worden opgenomen tegen de elektrochemische gradiënt in. Ze worden getransporteerd over het plasmamembraan van de epidermiscellen. Selenaat wordt opgenomen door de hoge affiniteit sulfaat transporters. De opname door de transporters wordt gedreven door co-transport met drie protonen voor elk ion. De selectie van sulfaat boven selenaat door de transporters verschilt per plantensoort en ligt ook aan de sulfaat concentratie in de bodem. Wanneer de sulfaat concentratie in de bodem hoog is, wordt er meer sulfaat opgenomen. Het verschilt ook per sulfaat transporter hoe groot deze selectiviteit is. Over de opname van seleniet is nog niet veel bekend. Het wordt opgenomen via passieve diffusie en de fosfaat concentratie in de bodem speelt een rol (Zhu et al. 2009; Sors et al. 2005).

Transport van selenium in de plant

Na de opname volgt het transport van selenium in de plant. De manier van translocatie van de wortel naar de spruit is afhankelijk van de vorm waarin selenium in de plant voorkomt. Selenaat verplaatst zich makkelijker via het xyleem naar de spruit dan seleniet en selenomethionine. Selenomethionine is beter te vervoeren dan seleniet maar minder goed dan selenaat. De spruit/wortel verhouding is 1.4 tot 17.2 als selenaat wordt opgenomen, 0.6 tot 1.0 als selenomethionine wordt opgenomen en minder dan 0.5 als seleniet wordt opgenomen. Drie uur na de toevoeging van selenaat zit de helft al in de spruit. Seleniet verplaatst zich niet snel naar de spruit, omdat het in de wortel direct wordt omgezet tot andere vormen zoals selenomethionine. Waar het selenium naartoe wordt getransporteerd in de plant hangt af van de plantensoort, het

ontwikkelingsstadium en de fysiologische conditie. In jonge planten wordt het selenium naar de jonge bladeren getransporteerd en in de reproductieve stadium naar de zaden. Het transport van selenium hangt ook af van de vorm en de concentratie waarin het wordt toegevoegd en ook van de concentratie van andere stoffen die beschikbaar zijn (Terry et al. 2000).



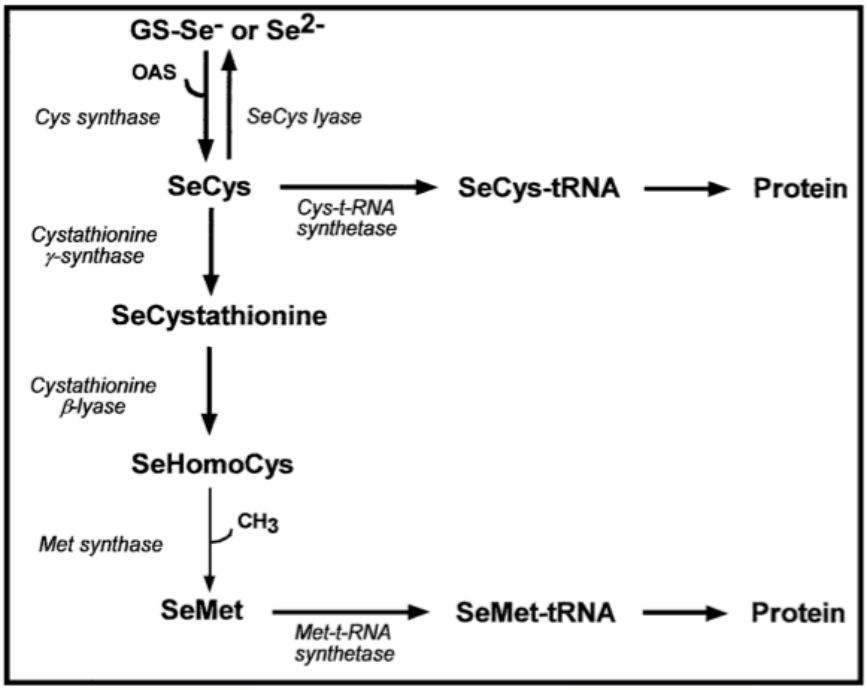
Figuur 1: A. De reductie van selenaat tot het aan glutathion verbonden selenide, waarbij seleniet via een non enzymatische manier de reductie binnen kan stappen. B. De reductie van selenaat tot selenide (Terry et al. 2000).

Assimilatie van selenium in de plant

Selenium wordt op vergelijkbare wijze als zwavel ingebouwd in aminozuren ingebouwd en vervolgens in proteïnes. Wanneer het selenaat in de bladeren is aangekomen komt het in de chloroplasten terecht en daar wordt het gemetaboliseerd door de enzymen die ook gebruikt worden bij sulfaat assimilatie. Het selenium vervangt het sulfaat in deze reacties.

De eerste stap is de reductie van selenaat door ATP sulfurylase tot adenosine fosfoselenaat (APSe). Deze vorm is een geactiveerde vorm van selenaat. Deze eerste stap lijkt de beperkende stap te zijn in de accumulatie van selenium in de plant en de reductie van selenaat. Op de manier waarbij selenium op dezelfde manier wordt geassimileerd als zwavel wordt bij de tweede stap APSe gereduceerd tot seleniet met gluathion (GSH) door APS reductase. Daarna wordt het seleniet gereduceerd tot selenide (Se^{2-}) door het enzym sulfiet reductase en hiervoor wordt ferredoxin als reductant

gebruikt. Het reductieschema wordt weergeven in Fig. 1b (Terry et al. 2000). Selenaat kan ook worden omgezet tot de aan glutathion verbonden selenide (GS-Se) (Fig. 1a; Terry et al. 2000). Dit is niet via de weg van assimilatie die zwavel ook aflegt. Hierbij is de eerste stap hetzelfde maar bij de tweede stap wordt APSe niet-enzymatisch gereduceerd tot de aan glutathion verbonden seleniet ($GS\text{-}SeO_3^-$). Hierna wordt het aan glutathion verbonden seleniet gereduceerd via glutathion tot de tussenvorm selenodiglutathion (GS-Se-SG). Wanneer seleniet in plaats van selenaat wordt opgenomen reageert het seleniet niet-enzymatisch met glutathion om selenodiglutathion te vormen. Als selenodiglutathion gevormd is wordt het gereduceerd met NADPH tot selenol (GS-SeH). Hierna wordt GS-SeH gereduceerd door glutathion reductase tot het aan glutathion verbonden selenide (GS-Se).



Figuur 2: De vorming van selenide tot selenocysteïne en selenomethionine en de incorporatie daarvan in proteïnes. De dunne pijl bij methionine synthase geeft de onderzekerheid aan of methionine synthase ook voor de vorming van selenomethionine wordt gebruikt (Terry et al. 2000).

Het selenide of het aan glutathion verbonden selenide wordt hierna geïncorporeerd in aminozuren en proteïnes (Fig. 2; Terry et al. 2000). Selenocysteïne wordt waarschijnlijk gevormd in de chloroplast. Selenide wordt gekoppeld met *O-acetylserine* door *O-acetylserine (thiol) lyase* en zo wordt selenocysteïne gevormd (Ng & Anderson 1978). Het aan glutathion verbonden selenide wordt vaker als substraat gebruikt door *o-acetylserine thiol lyase* dan selenide. De activiteit van *o-acetylserine thiol lyase* kan beïnvloed worden door de zwavel-selenide ratio. Selenide inhibeert de synthese van zwavel tot cysteïne en zwavel inhibeert de synthese van selenocysteïne. Het enzym selenocysteïne lyase kan selenocysteïne reduceren tot selenide, dit enzym is een selenium specifiek enzym. Selenomethionine wordt via dezelfde weg gemaakt als methionine. Selenomethionine wordt gemaakt uit selenocysteïne via selenocystathione en selenohomocysteïne. Cytathionine ϒ-synthase katalyseert de condensatie van phosphohomoserine met selenocysteïne om selenocystathionine te vormen.

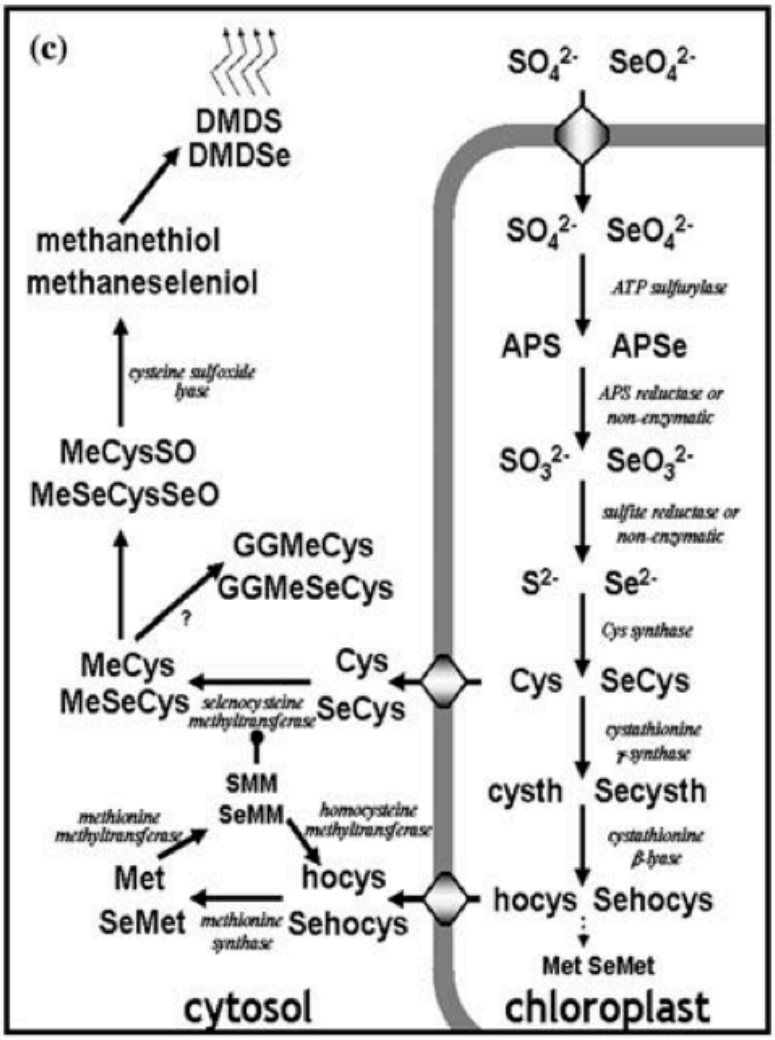
Cystathionine ϒ-synthase heeft een voorkeur voor selenium boven zwavel. Cystathionine β-lyase splitst selenocystathionine tot selenohomocysteine. Cystathione β-lyase heeft geen voorkeur voor selenium of zwavel. Het meest voor de hand liggend is dat selenomethionine wordt gevormd door het systolische enzym methionine synthase, maar daar zijn nog twijfels over. Methyltetrahydrofolate is de methyl donor.

De incorporatie van selenocysteïne en selenomethionine in proteïnes gebeurd via non specifieke substitutie. Dit gebeurd door de enzymen cysteinyl-tRNA synthetase voor selenocysteïne en methionyl t-RNA synthetase voor selenomethionine als catalyserende eerste stap (Terry et al. 2000). De assimilatie van selenaat komt dus zeer overeen met de assimilatie van sulfaat. Een goede weergave hiervan is te zien in Fig. 3 (Sors et al. 2005).

Effect van selenium op planten

Planten spelen een belangrijke rol in het doorgeven van selenium vanuit de bodem naar de mens. Voor planten is selenium niet noodzakelijk, maar het lijkt erop dat selenium in kleine hoeveelheden de groei van planten bevorderd (Hartikainen 2005). Een gemiddelde concentratie van 1 mg selenium per kilogram in de plant kan voordelen hebben, maar een toxische concentratie is boven de 5 mg per kilogram. Het verschil tussen een concentratie met positieve en negatieve werking is dus klein. Bij hoge concentraties komen er symptomen voor zoals: dwerggroei, verbleking, uitdroging, verminderde proteïne synthese en vroegtijdig doodgaan van de plant (Fig. 5 (Kaur et al. 2014). Andere symptomen zijn dat de plant minder biomassa heeft en een verminderde fotosynthetische werking. De toxische symptomen ontstaan door de overeenkomst tussen zwavel en selenium, waarbij selenium de plaats inneemt van zwavel in processen waar zwavel nodig is. Wanneer selenocysteïne incorporeert in non-specifieke selenium proteïnes kan dit toxische effecten hebben. Ook wordt er steeds meer bekend over de in-organische verbindingen van selenium die een pro-oxiderend effect kunnen hebben in de plant (Hoewyk 2013).

Een lage concentratie selenium kan de productiviteit van de plant verhogen. Het hangt van de plantensoort af welke concentratie positief of toxisch werkt en wat het effect is. Selenium kan groei bevorderend werken en de opbrengst verhogen. Het werkt als antioxidant in de plant. Het werkt als bescherming tegen pathogenen. En het houdt veroudering van de plant tegen. Ook werkt selenium tegen negatieve a-biotische factoren (Fig. 4; Kaur et al. 2014). Zoals, zware metalen, UV-B, zoutstress, waterstress, veroudering, koude stress, hoge temperatuur en uitdrogen. Deze vormen van stress zorgen voor de accumulatie van zuurstofradicalen. Selenium kan dit tegenhouden door direct of indirect antioxidanten te reguleren. Een grote hoeveelheid selenium kan juist voor een groei in de accumulatie van zuurstofradicalen zorgen, maar de rol die selenium hierin speelt is nog niet volledig bekend. Hoeveel selenium genoeg is hangt af van de mate van stress, de leeftijd van de plant en de concentraties van andere stoffen. Wat met selenium in een lage concentratie voor een positief effect kan zorgen, kan met selenium in een hoge concentratie voor het tegenovergestelde effect zorgen (Kaur et al. 2014; Feng et al. 2013; Hartikainen 2005).



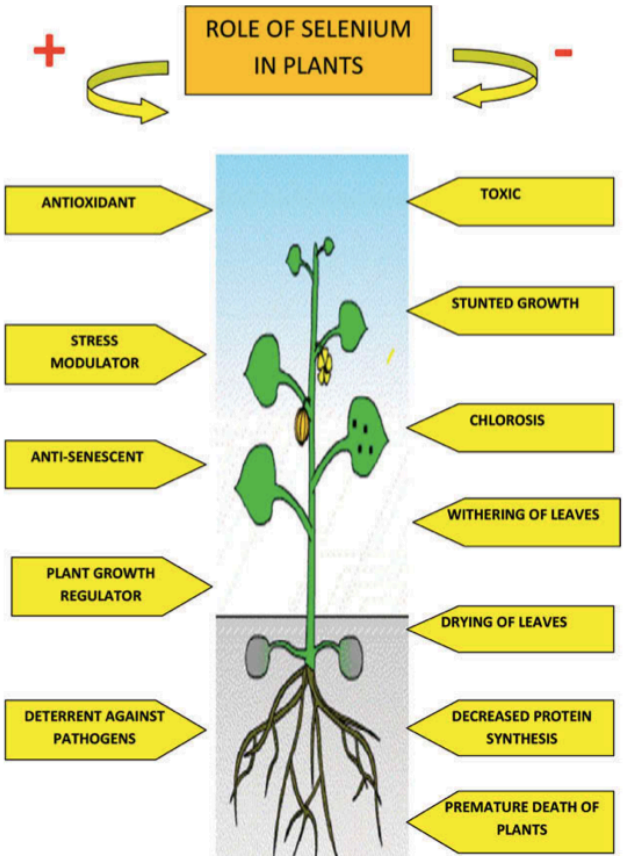
Figuur 3: De metabolische weg die selenaat aflegt is bijna gelijk met de metabolische weg die sulfaat aflegt (Sors et al. 2005).

Selenium in de mens

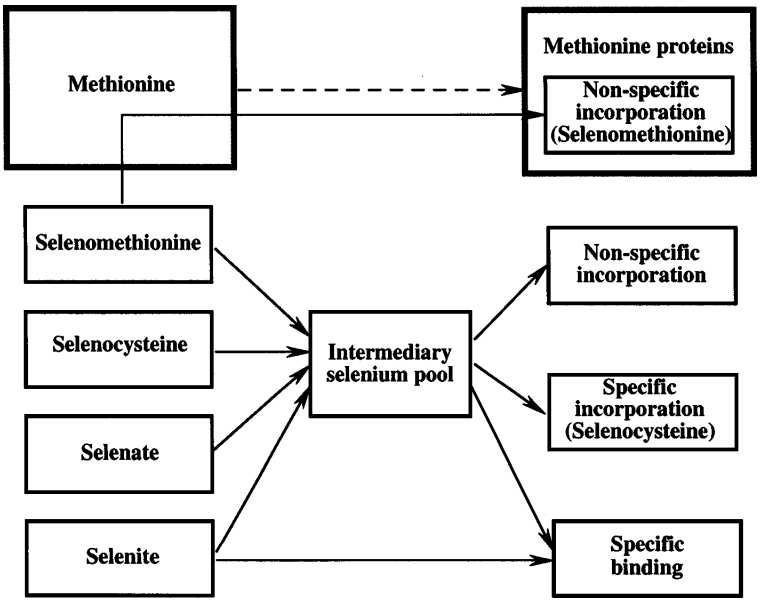
Accumulatie van selenium in de mens

Wanneer selenium wordt geconsumeerd, wat meestal via planten is, wordt het geaccumuleerd in het lichaam. Selenium komt het lichaam binnen in de vorm waarin het toegediend wordt en hoelang het in het lichaam blijft hangt ook van de toegediende vorm af. Selenomethionine blijft veel langer in het lichaam dan selenocysteïne, seleniet en selenaat. Voor het inbouwen van selenocysteïne in selenium proteïnes is een in-organische precursor nodig. Waarschijnlijk selenofosfaat. De meeste selenium komt voor in een organische vorm zoals selenocysteïne of selenomethionine. Deze stoffen moeten dus omgezet worden tot een in-organische precursor. Deze omzetting lijkt een belangrijke regulator te zijn van de hoeveelheid selenium in het lichaam. Deze controle kan een overtollige incorporatie van selenium in selenium proteïnes voorkomen zodat de concentratie niet toxisch wordt. Selenomethionine kan ook direct in zijn eigen vorm in de plaats van methionine worden geïncorporeerd in bepaalde proteïnes. In welke

proteïne selenium wordt ingebouwd hangt af van de vorm en de dosis waarin selenium aanwezig is in het lichaam, maar ook van de vorm die nodig is voor specifieke proteïnes. Dit is te zien in Fig. 5 (Brown 2001; Behne & Kyriakopoulos 2001).



Figuur 4: De positieve en negatieve rol van selenium in planten (Kaur et al. 2014).



Figuur 5: Hoe selenium dat in het voedsel zit verder wordt verwerkt in specifieke proteïnes (Behne & Kyriakopoulos 2001).

Er zijn tot nu toe 25 selenium afhankelijke selenium proteïnes gevonden in de mens. Er zit ongeveer 20 mg selenium in het hele lichaam. Selenium zit in alle weefsels en is bijna alleen maar gebonden aan proteïnes (El-Ramady et al. 2015). Glutathion peroxidase is de eerste selenium proteïne die geïdentificeerd is. Glutathion peroxidase is een selenium enzym wat de reductie van peroxides katalyseert en het maakt hierdoor deel uit van het cellulaire antioxidant beschermingssysteem. Bij de vorming van selenium proteïnes is een hiërarchie in de expressie. Dit zorgt ervoor dat bij een tekort aan selenium in het dieet de selenium concentratie bij bepaalde proteïnes op een gelijk niveau wordt gehouden en dit gebeurd in alle weefsels. Deze ranking geeft dus ook aan welke weefsels het meest leiden onder een selenium tekort (Behne & Kyriakopoulos 2001).

Country	Serum selenium concentration μmol/L (SD)
UK	1.01 (0.16)
Greece	0.79 (0.17)
West Germany	0.81 (0.12)
Sweden	1.02 (0.13)
Spain	1.1 (0.17)
Denmark	0.98 (0.18)
France	1.0 (0.18)
Belgium	1.07 (0.16)
Netherlands	1.17 (0.18)

Tabel 1: Concentratie selenium in het bloed van verschillende Europese populaties. 1.2 μmol l^{-1} per liter is nodig voor een optimale glutathion peroxidase werking (Brown 2001).

Ziekten die verband houden met een tekort aan selenium.

Ongeveer 500 miljoen tot een miljard mensen in de wereld hebben een tekort aan selenium (Tabel 1). Vooral in gebieden met weinig selenium in de bodem, zoals vulkanische landschappen, hebben mensen een tekort aan selenium (El-Ramady et al. 2015). De selenium concentraties gemeten in het bloed is een goede indicatie voor hoeveel selenium er in de bodem zit van het gebied waar die mensen wonen. Er is nog geen duidelijk aanwijzing dat een tekort van selenium in de grond in verband ligt met ziektes die heersen. Alleen in het noorden van China waar een ernstig tekort aan selenium in de bodem heerst is een verband te zien (Brown 2001). De twee ziekten die daar veel heersen en te maken hebben met een selenium tekort zijn de Keshan en Keshan Beck ziekte (El-Ramady et al. 2015).

Meer dan 40 soorten ziekteverschijnselen worden geassocieerd met een tekort aan selenium (Feng et al. 2013). De mens moet minimaal 40 μg selenium per dag innemen en bij minder is er sprake van een tekort. Selenium speelt een rol in de antioxidant aanmaak, de vruchtbaarheid van mannen en vrouwen, het metabolisme in de schildklier, het immuun systeem, het ontstaan van kanker, hormonale afscheiding in het bloed, cardiovasculaire ziekten en spier ontwikkeling en functie. Een tekort aan selenium kan leiden tot aandoeningen die hiermee gepaard gaan zoals multiple sclerose (MS), spier dystrofie, hart en vaat ziekten, kanker en problemen met de reproductie (El-Ramady et al. 2015). Selenium is een belangrijk element voor cellen die het lichaam beschermen. Wanneer er een tekort is aan selenium in het lichaam kan dit voor een verminderde T-cel productie zorgen. Thioredoxin reductase, een selenium afhankelijk enzym, zit in T cellen en reduceert thioredoxin. Thioredoxin zorgt voor de

vermenigvuldiging van normale cellen en tumor cellen. Ook zorgt een tekort aan selenium voor een verzwakte lymfosiet vermenigvuldiging en een minder goed reactievermogen hiervan. T-lymfociet cellen doden toxines en gemuteerde cellen en de synthese en activatie van deze cellen zijn selenium afhankelijk. Deze systemen werken dus tegen kanker. In terminale ziekten is een tekort aan selenium een duidelijk symptoom van de laatste fase van het leven. Een vermindering van T-cellen is ook te zien bij het respiratory distress syndrom en ook bij aids patiënten. Voor het vernieuwen van T-cellen is veel selenium nodig. Door inname van 200 µg sodium seleniet per dag gaan de T-lymfociet cellen sneller reageren (Brown 2001). Verschillende vormen van selenium zoals MeSeCys, GGMeSeCys en selenomethionine helpen goed tegen kanker. Deze vormen verminderen het voorkomen van borst, lever, prostaat en darmkanker (Sors et al. 2005). De proteïne phospholipid hydroperoxide glutathion peroxidase (GPx 4) speelt een regulerende rol bij chronische inflammatoire ziekten. Dit zijn ziekten zoals astma. De hoeveelheid selenium is verminderd bij astma patiënten. Door toevoeging van selenium aan het dieet wordt de activiteit van de peroxidases verhoogd die van selenium afhankelijk zijn (Brown 2001). Een tekort aan selenium wordt vaak geassocieerd met problemen bij de reproductie zoals zwangerschapsvergiftiging, feutale groei vermindering, onvruchtbaarheid van de man en vrouw, een miskraam, diabetes tijdens de zwangerschap, vroeggeboorte en intrahepatische cholestase (El-Ramady et al. 2015).

Effect van te hoge selenium concentraties

In veel gebieden heerst er een tekort aan selenium in de bodem, maar in sommige bodems zit zoveel selenium dat het toxische hoeveelheden aanneemt en dit kan schade toebrengen aan de omgeving, planten en mensen. Mineraalrijke bodems, zoals alkaline bodems, en andere bodems hebben soms een hoge selenium concentratie. In gebieden met selenium rijke gronden waar veel wordt geïrrigeerd is er sprake van selenium contaminatie. De bodem kan ook gecontamineerd raken door het gebruik van fosfaten uit steen als meststof. Ook kan selenium contaminatie plaatsvinden door de mijnbouw, steenkool en olieraffinage en door andere industriële bronnen. De jaarlijkse emissie van selenium is 6000 tot 13,000 ton en hiervan wordt 60% tot 80% geproduceerd door organismen die in het water leven.

Doordat selenium makkelijk accumuleert in de voedselketen kan selenium contaminatie ook zorgen voor toxische effecten bij andere lagen in de voedselketen en vooral bij vogels en vissen. Het selenium wat in de omgeving terecht komt kan impact hebben op de productiviteit van gewassen en de stabiliteit van ecosystemen. Contaminatie van de bodem op kleine schaal kan op grote schaal economische problemen opleveren.

Contaminatie heeft ook impact op de gezondheid van de mens (Zhu et al. 2009; Sors et al. 2005; El-Ramady et al. 2015). Mensen kunnen ziek worden van een toxische hoeveelheid selenium in het lichaam. De concentratie in het lichaam wordt toxisch bij een inname van meer dan 400 µg per dag. Dit komt niet alleen door het eten van gewassen op een gecontamineerde bodem maar ook door gecontamineerd water te drinken. Een toxische hoeveelheid kan leiden tot het verlies van het haar en nagels en problemen met het darmstelsel (El-Ramady et al. 2015). In plaats van genetische modificatie van planten om selenium op te nemen bij een tekort aan selenium kan dit ook van belang zijn bij een overschot van selenium in de grond. Zo kunnen planten schadelijke stoffen uit de bodem halen, zoals selenium, en dit omzetten in onschadelijke stoffen. Dit proces heet fytoremediatie. Zo kan verdere aantasting van het milieu voorkomen worden (Sors et al. 2005; Terry et al. 2000).

Relatie plant en mens in seleniumopname

Oorzaken voor een tekort aan selenium

Selenium heeft een verschillende werking in planten en mensen. Voor planten is het niet noodzakelijk maar voor mensen wel. Een tekort aan selenium heeft dus gevolgen. Het tekort aan selenium in de bodem, de planten en op deze manier in de mens heeft verschillende redenen. Verschillende oorzaken zijn het zwavel in de meststoffen wat in competitie is met selenium voor de opname. Daarnaast het telen van gewassen met een hogere opbrengst en minder selenium in de atmosfeer (wat door de vermindering van het stoken van steenkool komt). Een andere oorzaak is de mens zelf, want er wordt minder voedsel gegeten waar selenium in voorkomt, zoals granen (Rayman 2008). Wat ook tot een vermindering van selenium inname kan leiden is de afkomst van de voedselproducten. In Groot Brittannië en in andere landen van de Europese Unie is er een flinke daling in de selenium opname. Dit komt voor een groot deel door een vermindering in de import van tarwe uit Noord Amerika, wat rijk is aan selenium (Brown 2001). Maar zelfs in bodems waarin genoeg selenium aanwezig is kan het selenium niet in de juiste vorm beschikbaar zijn voor de plant. Met verandering van de seizoenen verandert de vorm van het selenium ook in de bodem. Door veel regen en een lage temperatuur kan de zuurgraad veranderen waardoor de opname van selenium door planten wordt verminderd. Tijdens het groeiseizoen wordt de selenium concentratie in de bodem minder doordat de planten het opnemen. Naarmate de winter dichterbij komt nemen de planten minder selenium op en zo blijft er meer selenium in de bodem (El-Ramady et al. 2015). Ook zit er een verschil in hoe makkelijk selenium wordt opgenomen door de plant, omdat er verschillende soorten selenium accumulatoren zijn. Er is maar een plantensoort wat een selenium accumulator is, wat het best selenium accumuleert, en wat als voedselbron wordt gebruikt en dit is de *Bertholletia excelsa*, wat Braziliaanse nootjes produceert. Wel zijn er veel secundaire accumulatoren die als gewas dienen, zoals de *Brassica* soorten en de *Allium* soorten. Graan gewassen zijn vaak non accumulators (Rayman 2008). In tabel 2 staat hoeveel selenium er gemiddeld aanwezig is in verschillende voedselbronnen in Europa (Brown 2001). De selenium concentratie in de plant hangt uiteindelijk af van de hoeveelheid selenium in de bodem waarop het gewas verbouwd wordt. De inname van het selenium verschilt per land en per gebied in dat land. Door het oogsten, de opslag, het bewerken en het bereiden van de gewassen kan ook veel selenium verloren gaan (Rayman 2008; El-Ramady et al. 2015).

Food	Mean selenium concentration μg/100 g
Milk	1.5
Beef	7.6
Pork	14.0
Lamb	3.8
Liver	42.0
Kidney	145.0
Fish	16
Fruit	1
Vegetables	2
Cereals	11
Bread	4.5
Brazil nuts	254

Tabel 2: Gemiddelde selenium concentratie in voedsel uit Europa (Brown 2001).

Selenium inname

Gemiddeld moeten mensen minimaal 40 µg selenium per dag binnenkrijgen (El-Ramady et al. 2015). Maar de werkelijke optimale hoeveelheid selenium wat opgenomen moet worden per dag hangt van veel factoren af. Het hangt af van de functie die het selenium moet verrichten in het lichaam, want voor elk mechanisme is een andere optimale hoeveelheid. Het ligt aan het aspect van de gezondheid waarnaar gekeken wordt. Ook hangt het af van in welke vorm de mens het selenium binnenkrijgt. Bij elke vorm is er een andere beschikbaarheid in het lichaam en is er een verschil in of het bruikbaar is voor de synthese van proteïnes. De hoeveelheid selenium wat opgenomen moet worden ligt ook aan andere nutriënten die worden ingenomen. Wanneer van andere belangrijke stoffen wel de aangeraden hoeveelheid wordt ingenomen, wordt de optimale hoeveelheid van selenium dat ingenomen moet worden ook minder. Het hangt ook af van genetische verschillen tussen mensen. Het verschilt per individu of de selenium proteïne activiteit verhoogt kan worden wanneer extra selenium wordt ingenomen via de voeding. De levensstijl die mensen hebben is ook belangrijk. Het gaat erom wat de leefgewoonten zijn, maar ook de leefomgeving is belangrijk. Er kan dus gekeken worden naar een populatie of individu als het om de optimale hoeveelheid selenium gaat (Rayman 2008). Voor de optimale selenium opname wordt gekeken naar de optimale werking van enzymen. Dat is altijd glutathion peroxidase geweest, maar er zijn steeds meer enzymen bekend waar selenium in zit (Brown 2001). Er wordt niet gekeken naar verschillende aandoeningen en de andere factoren in de voorgaande tekst.

Manieren van selenium toediening

Selenium toevoegen aan meststoffen

De meest primaire manier van selenium binnenkrijgen is via het eten van planten. Gewassen kunnen niet veel selenium opnemen maar toch krijgen de meeste mensen selenium binnen via planten (van Hoewyk 2013). Selenium in organische vormen is beter beschikbaar voor de mens dan in-organische vormen. Planten kunnen organische vormen als aminozuren synthetiseren en dit doorgeven aan de mens. Doordat de groei van planten verminderd wanneer de planten een te hoge concentratie selenium bevatten, vormt dit een goede barrière voor toxische hoeveelheden voor de mens. Ook kunnen planten het selenium in vluchtige stoffen omzetten om van een te hoge concentratie selenium af te komen (Carvalho and Vasconcelos 2013; Hartikainen 2005). Het selenium kan worden toegevoegd aan de meststoffen. De meest gebruikelijke vorm waarin het selenium wordt toegevoegd is sodium seleniet ($NaSeO_3$) en selenaat. Selenaat zouten worden direct opgenomen door de plant. Seleniet en minder oplosbare vormen van selenaat zouten zorgt voor een langdurige beschikbaarheid van selenium (El-Ramady et al. 2015).

Er zijn ook meerdere manieren van selenium toevoegen aan voedingsstoffen wat onder het kopje bio fortificatie valt. Bio fortificatie is de omvattende naam voor het supplementeren van micronutriënten. Dit is het creëren van geschikte planten voor bio fortificatie door het telen en door genetische manipulatie (Carvalho & Vasconcelos 2013). Dit valt onder het kopje genetische bio fortificatie. Er wordt hierbij geselecteerd en geteeld met gewassen die meer selenium accumulerende eigenschappen hebben dan

andere gewassen. Hierdoor kan de hoeveelheid selenium wat aan meststoffen wordt toegediend worden verminderd. Met het telen kan ook gekeken worden naar gewassen die hoge concentraties van specifieke selenium vormen hebben die makkelijk kunnen worden omgezet in het lichaam (Rayman 2008). Ook een vorm van genetische bio fortificatie is het telen met eigenschappen waarbij selenium in de eetbare delen van het gewas accumuleert (Zhu et al. 2009). Al deze vormen van bio fortificatie wordt niet alleen gebruikt voor selenium maar ook voor het toevoegen van andere nutriënten (Carvalho and Vasconcelos 2013). 30% van de totale wereldbevolking heeft namelijk een tekort aan micronutriënten. Bio fortificatie is een duurzame oplossing waarmee veel mensen worden bereikt (El-Ramady et al. 2015).

Het is lastig om te bepalen hoeveel selenium er aan de meststoffen toegevoegd moet worden omdat het verschil tussen het minimum wat er nodig is voor de mens (40 µg per dag) en het maximum (400 µg per dag) erg klein is (El-Ramady et al. 2015). Het is dus van belang om te weten hoe selenium zich specialiseert in de bodem, de planten en de mens om zo te kijken hoe de concentratie het best verhoogd kan worden.

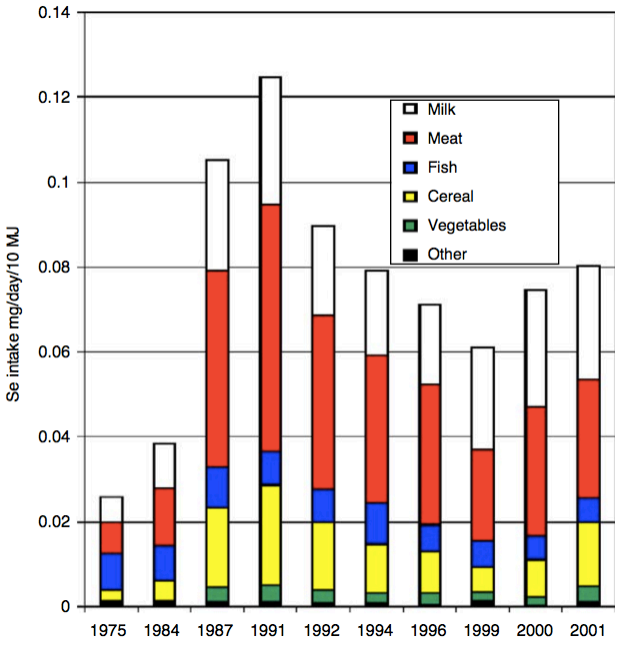
Andere methoden van selenium toedienen

Een andere bron van selenium inname zou via vlees kunnen zijn. De dieren hebben immers net zoals mensen selenium nodig. Het meeste selenium zit in de organen van die dieren zoals de nieren en lever. Maar net als mensen kunnen dieren ook een tekort aan selenium hebben door het selenium arme voedsel wat zij krijgen. Een oplossing hiervoor zou het toevoegen van selenium aan het voedsel van de dieren zijn. De dieren vormen een barrière zodat de mens geen toxische hoeveelheid binnen zal krijgen (Rayman 2008). Er kan alleen maar selenium toegevoegd worden aan het voedsel van dieren die niet grazen. Voor grazende dieren zal ook selenium via de fortificatie van meststoffen toegevoegd moeten worden aan de bodem waarop zij grazen (Walburger et al. 2008). Een andere oplossing kan het direct toevoegen van selenium aan voedingsmiddelen van de mens zijn. Hiermee wordt wel de barrière weggehaald zodat de mens een toxische hoeveelheid binnen kan krijgen. Er zijn ook oplossingen op individueel niveau. Door het eten van seleniumrijk voedsel zoals vis en schelpdieren waar zonder toevoegingen al voldoende selenium in zit kan de selenium concentratie in het lichaam verhoogd worden. Ook is er een markt voor seleniumrijk voedsel via internet en restaurants. Een andere manier van selenium binnenkrijgen is het slikken van selenium supplementen. De supplementen zijn met verschillende vormen van selenium te verkrijgen. Dat er teveel selenium ingenomen kan worden moet in het achterhoofd gehouden worden (Rayman 2008).

Succes van selenium toevoeging aan meststoffen in Finland

Finland is een voorbeeld waarbij het toedienen van selenium aan de meststoffen een succes is. Vanaf de herfst in 1984 wordt er aan de meststoffen in Finland sodium selenaat toegevoegd om de selenium concentratie in de gewassen te verhogen. Deze manier van toedienen leek de meest veilige en goedkope manier (Hartikainen 2005). Door het klimaat en de bodemsamenstelling is er in Finland sprake van een tekort aan seleniumbeschikbaarheid in de bodem. Hierdoor hebben de gewassen een lage concentratie selenium en krijgen de mensen ook te weinig selenium binnen. Dit was in 1970 rond de 20 tot 30 µg per dag (40 µg per dag is het minimum wat nodig is).

Graangewassen zijn de belangrijkste bron van selenium inname maar in Finland bevatte deze gemiddeld 10 µg per kilogram drooggewicht en soms zelfs minder. Het tekort aan selenium kon deels teniet gedaan worden door de import van graangewassen uit andere gebieden wanneer de opbrengst te laag was. De graangewassen kwamen voornamelijk uit Noord-Amerika. Het geïmporteerde graan werd gemixt met de graangewassen die in Finland groeiden en zo werd de selenium concentratie hoger. Om de opname van selenium door gewassen te verhogen en de inname door de mens te stabiliseren werd besloten om natriumselenaat aan de meststoffen toe te voegen. Een groep deskundige, aangestuurd door het ministerie van agricultuur en bebossing, evalueert elk jaar wat het effect is van selenium toevoeging aan meststoffen. De selenium concentratie wordt gecontroleerd in de meststoffen, de bodem, in veevoer, het bloed van de mens en verschillende voedingsmiddelen (Eurola et al. 1990).



Figuur 6: Selenium inname in milligram per dag via verschillende voedingsmiddelen in Finland van 1975 tot en met 2001(Hartikainen 2005).

Selenium wordt in verschillende hoeveelheden toegevoegd aan gewassen. Dit is afhankelijk van de plantensoorten waarbij het transport van selenium naar de eetbare delen verschilt. Er wordt 16 mg selenium per kilogram meststof voor graan productie gebruikt en 6 mg per kilogram voor hooi en veevoer productie. In 1991 werd de concentratie van 16 mg per kilogram voor de graan productie verminderd naar 6 mg per kilogram. Dit scheen nadelige effecten te hebben op de kwaliteit van het gewas en werd in 1998 verhoogd naar 10 mg per kilogram (Hartikainen 2005). Het doel was om de selenium concentratie in gewassen te verhogen tot 100 µg per kilogram. Er is veel verschil in het effect van selenium toevoeging aan meststoffen bij de soorten granen. Bij lente tarwe groeide de selenium concentratie met wel 20 tot 30 keer en bij winter tarwe maar 2 tot 5 keer. Het toevoegen van selenium aan meststoffen heeft effect gehad op gewassen en dierlijke producten. De selenium inname ging van 25 µg per dag in 1970 naar 110 µg per dag in 1985 tot 1988 (Eurola et al. 1990). Het effect is zichtbaar in Fig. 6 (Hartikainen 2005). Granen dragen voor 18% bij aan de selenium inname in Finland

en het effect wat ze daarin hebben is sinds 1970 verdubbeld. De selenium concentratie in lentetarwe is nu gestabiliseerd rond de 250 µg tot 300 µg per kilogram drooggewicht. De selenium concentratie in de gewassen die in de winter groeien is een stuk lager dan die in de lente groeien. Dit kan liggen aan het verschil in het verbouwen en bemesten. Er wordt minder selenium aan de meststoffen toegevoegd in de winter en ook kan het liggen aan het selenium dat wegspoelt omdat dit seizoen natter is. Ook kan selenaat seleniet worden in de winter en dat is minder goed te accumuleren door de plant. De selenium concentratie werd eerder al verhoogd door de import van graangewassen uit Noord Amerika en deze bijdrage is nog steeds zichtbaar (Eurola et al. 1990).

Conclusies

De hoofdvraag is of de toevoeging van selenium aan meststoffen een goede oplossing is om het tekort aan selenium in voedsel teniet te doen. In Finland blijkt deze manier te werken door selenium aan de meststoffen toe te voegen en zo de inname van selenium bij de mens te verhogen. Wel zijn er verschillen in hoeveel selenium er aan de meststoffen toegevoegd moet worden per plantensoort. De effecten van het toevoegen van selenium op het milieu, het voedsel en de mens wordt bijgehouden. Het tekort aan selenium in Finland kon voor de invoer van selenium in meststoffen in 1984 deels teniet gedaan worden door de invoer van graangewassen uit Noord-Amerika. Daar zit veel selenium in de grond en deze granen werden gemengd met de granen die in Finland geoogst waren. Ook na de invoer van selenium in meststoffen heeft dit nog steeds een effect. Om het beleid in Finland ook in andere landen of gebieden een succes te laten worden moet er gekeken worden naar verschillende factoren. Bij elke stap in de keten van bodem tot aan de mens is de vorm waarin het selenium voorkomt van belang. Bij de vorm waarin het selenium wordt toegevoegd aan de meststoffen moet rekening worden gehouden met hoe het uiteindelijk wordt geconsumeerd door de mens. Er moet gekeken worden of de vorm waarin de mens het selenium binnenkrijgt ook de juiste werking zal hebben in het lichaam.

Er zijn tot nu toe 25 proteïnes gevonden in de mens die afhankelijk zijn van selenium en al deze proteïnes hebben een andere werking in het lichaam. Een tekort aan selenium kan hierdoor leiden tot uiteenlopende ziekteverschijnselen. Het innemen van een optimale hoeveelheid selenium kan dit mogelijk voorkomen. Het verschilt per ziekte wat de optimale hoeveelheid selenium per dag is en er moet rekening gehouden worden met meer factoren, wat per individu verschilt. De gemiddelde hoeveelheid wat minimaal opgenomen moet worden is 40 µg selenium per dag. Het verschil tussen een tekort en een toxische hoeveelheid (400 µg per dag) selenium is niet groot. Daarom is de manier waarop het selenium wordt ingenomen van belang. Het selenium kan direct toegevoegd worden aan het eten of gelijk ingenomen worden via supplementen, maar de beste manier lijkt toch via planten te zijn. Hier wordt een barrière gevormd tussen een toxische hoeveelheid selenium en de mens doordat de plant niet goed groeit bij een hoge hoeveelheid selenium. Soms kan de plant het selenium omzetten tot vluchtige stoffen en zo van een te hoge concentratie selenium afkomen. Ook bereikt de toevoeging van selenium veel mensen en is het een duurzame, veilige en goedkope oplossing. Niet alleen selenium kan worden toegevoegd aan meststoffen, maar ook andere nutriënten waarvan een tekort heerst bij de mens.

Gewassen spelen een belangrijke rol in het doorgeven van selenium vanuit de bodem naar de mens, maar voor planten is selenium niet noodzakelijk. Wel heeft het in kleine hoeveelheden een positieve werking voor de plant als antioxidant. De grens tussen een positieve werking en een toxische werking in planten is klein. Bij een te hoge concentratie selenium in de plant kan selenium een pro-oxiderende werking hebben. Dit

door de vorming van non-specifieke selenium proteïnes en door in-organische verbindingen. Door de grote overeenkomst tussen selenium en zwavel legt selenium een soortgelijke metabolische weg af in planten. Een tekort aan selenium in de bodem komt veel voor, maar een overschot komt ook voor. Dit heeft negatieve effecten op het milieu, planten en de gezondheid van mensen. Er moeten goede afwegingen worden gemaakt over wat er per gebied moet gebeuren om de gewenste effecten van selenium te krijgen.

Referenties

Behne, D.D. and Kyriakopoulos, A. (2001) Mammalian selenium-containing proteins. Annual Review of Nutrition 21: 453-73.

Brown, K.M. (2001) Selenium, selenoproteins and human health: A review. Public Health Nutrition 4: 593-9.

Carvalho, S.M.P. and Vasconcelos, M.W. (2013) Producing more with less: Strategies and nove technologies for plant-based food biofortification. Food Research International 54: 961-971.

El-Ramady, H., Abdalia, N., Alshaal, T., Domokos-Szabolccsy, E. and Elhawat, N. (2015) Selenium in soils under climate change, implication for human health. Environmental Chemistry Letters 13: 1-19.

Eurola, M., Ekholm, P., Ylinen, M., Koivistoinen, P. and Varo, P. (1990) Effect of selenium fertilization on the selenium content of cereal-grains, flour, and bread produced in Finland. Cereal Chemistry 67: 334-337.

Feng, R., Wei, C. and Tu, S. (2013) The roles of selenium in protecting plants against abiotic stresses. Environmental and Experimental Botany 87: 58-68.

Hartikainen, H. (2005) Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 18: 309-18.

van Hoewyk, D. (2013) A tale of two toxicities: Malformed selenoproteins and oxidative stress both contribute to selenium stress in plants. Annals of Botany 112: 965-72.

Hu, Y., Mcintosh, G.H. and Young, G.P. (2012) Selenium-rich foods: A promising approach to colorectal cancer prevention. Current Pharmaceutical Biotechnology 13: 165-72.

Kaur, N., Sharma, S., Kaur, S. and Yayyar, H. (2014) Selenium in agriculture: a nutrient or contaminant for crops? Archives of Agronomy and Soil Science 60: 1593-1624.

Mcan, J.C. and Ames, B.N. (2011) Adaptive dysfunction of selenoproteins from the perspective of the triage theory: Why modest selenium deficiency may increase risk of diseases of aging. FASEB Journal 25: 1793-814.

Ng, B.H. and Anderson, J.W. (1978) Synthesis of selenocysteine by cysteine synthases from selenium accumulator and non-accumulator plants. Phytochemistry 17: 2069-2074.

Papp, L.V., Lu, J., Holmgren, A. and Kum Khanna, K. (2007) From selenium to selenoproteins: Synthesis, identity, and their role in human health. Antioxidants and Redox Signaling 9: 775-806.

Rayman, M.P. (2008) Food-chain selenium and human health: Emphasis on intake. British Journal of Nutrition 100: 254-68.

Sors, T.G., Ellis, D. and Salt, D. (2005) Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants. Photosynthesis Research 86: 373-89.

Terry N., Zayed, A., De Souza, M. and Tarun, A. (2000) Selenium in higher plants. Annual Review of Plant Physiology Plant Molecular Biology 51: 401-432.

Walburger K. J., Delcurt, T., Pulsipher, G.D., Hathaway, R.L. and Pirelli, G.J. (2008) The effect of fertilizing forage with sodium selenate on selenium concentration of hay, drain water and

serum selenium concentrations in beef heifers and calves. Canadian Journal of Animal Science 88: 79-83.

Zhu, Y.G., Pilon-Smits, E.A.H., Zhao, F., Williams, P.N. and Meharg, A.A., (2009) Selenium in higher plants: Understanding mechanisms for biofortification and phytoremediation. Trends in Plant Science 14: 436-442.