

SAŽETAK

Selen je važan element u tragovima koji sudjeluje u brojim fiziološkim i metaboličkim procesima u organizmu životinja i ljudi. Brojna su područja i regije u svijetu poznati po nedostatku selena u tlima, a samim time i u usjevima/proizvodima, što se odražava i na njegov nedostatak u životinja i ljudi. Posljednjih se godina sve više pozornosti poklanja iznalaženju optimalne metode/postupka u cilju obogaćivanja proizvoda selenom. Konzumacijom animalnih proizvoda obogaćenih selenom u humanoj prehrani moguće je zadovoljiti njihove nutritivne potrebe za selenom. Cilj ovoga rada je analizom i sintezom dostupne literature istražiti: (I) važnost selena za životinje i ljude, (II) sadržaj selena u mlijeku preživača s posebnim naglaskom na mlijeko malih preživača (ovaca i koza), (III) metode/postupke u procesu obogaćivanja mlijeka malih preživača selenom i to prije svega onih s naglaskom na hranidbeno modeliranje i prirodne postupke te (IV) neke od mogućnosti uporabe obogaćenoga mlijeka selenom u prehrani ljudi. Zaključno se može reći da su metode/postupci usmjereni u obogaćivanje mlijeka malih preživača selenom za preporuku. Prije svega su to dodavanje organskih izvora selena u hranu ili provođenje postupka biofortifikacije krmiva selenom koji slovi kao prirodni postupak čime se postižu pozitivni učinci na zdravlje životinja, kao i pozitivni učinci pri konzumaciji mlijeka obogaćenoga selenom i u ljudi, osobito pri dužem nedostatku selena u hrani.

Ključne riječi: obogaćivanje, ovčje i kozje mlijeko, anorganski i organski selen, selen, biofortifikacija

UVOD

U svijetu je sve veća potražnja za obogaćenim animalnim proizvodima s naglašenom nutritivnom vrijednosti, a između ostalog i onih obogaćenim selenom. Stoga je farmerima koji uzgajaju životinje u cilju proizvodnja animalnih proizvoda širokoga spektra nutritivnih vrijednosti. Uz poticanje razvoja ovčarstva i kozarstva, mogućnost obogaćivanja njihovih proizvoda selenom je neistražena, i tu ima jako puno porostora za buduća istraživanja koja će dati daljnje smjernice i jasniju sliku u kojem smjeru

treba dalje istraživati (Antunović i sur., 2020.). Potražnja za ovčjim i kozjim mlijekom u svijetu je sve veća, na što ukazuje i povećanje ovih proizvodnji. Slična situacija je i u Republici Hrvatskoj. U 2002. godini je u Republici Hrvatskoj otkupljeno preko 4 milijuna kg kozjeg mlijeka te gotovo 2,8 milijuna kg ovčjeg mlijeka. Kozje i ovčje mlijeko poprimaju sve značajniju ulogu u prehrani humane populacije, ne samo za djecu nego i za odraslu humanu populaciju, osobito za žene dojlje (Kapila i sur., 2013.; Miedico i sur., 2016.).

Prof. dr. sc. Zvonko Antunović, e-mail: zantunovic@fazos.hr, orcid.org/0000-0002-4922-705X, izv. prof. dr. sc. Josip Novoselec, orcid.org/0000-0001-9763-3522, doc. dr. sc. Željka Klir Šalavardić, orcid.org/0000-0003-4078-6864, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, Sveučilište J. J. Strossmayera, V. Preloga 1, 31000 Osijek, Hrvatska; Vinko Sičaja, mag. ing. agr., doktorand na poslijediplomskom sveučilišnom studiju Poljoprivredne znanosti, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, Sveučilište J. J. Strossmayera, V. Preloga 1, 31000 Osijek, Hrvatska.

Naprednim tehnologijama u procesu obogaćivanja proizvoda malih preživača (ovaca i koza) potrebno je podići koncentracije selena u njima ali također treba nastojati da ti postupci budu "prirodno predznaka" zbog brže biodostupnosti i pogodnosti za različite biološke funkcije. Navedeno će doprinijeti i kvalitetnijoj slici o tim proizvodima kod konzumenata. Međutim, obogaćivanje mlijeka mineralima mora se pažljivo provoditi ne samo zbog osiguranja željene koncentracije minerala u njemu nego i zbog izbjegavanja njihovih prekomjernih doza koje mogu dovesti do toksičnosti (Ocak i Rajendram, 2013.). Osim toga, međusobno djelovanje različitih minerala je jako važno i treba mu se posvetiti dodatna pozornost. Kako većina hrane humane populacije, pa tako i animalni proizvodi, ne sadrži dostatne koncentracije selena potrebno je razviti tzv. „funkcionalne proizvode“ kako bi se povećao unos selena (Tóth i Csapó, 2018.).

Brojni se inovativni tehnološki postupci/metode koriste diljem svijeta s ciljem proizvodnje obogaćenih proizvoda selenom prije svega animalnih proizvoda. Tako se na tržištu mogu naći svinjetina ili piletina obogaćena selenom kao i u gotovo 30-tak zemalja jaja obogaćena selenom. Tehnološki postupci/metode u procesu obogaćivanja kravljeg mlijeka organskim oblicima selena se posljednjih godina dosta istražuju (Ceballos i sur., 2009.; Calamari i sur., 2010.; Ocak i Rajendram, 2013.; Azorin i sur., 2020.) ali kod malih preživača u dostupnoj literaturi se nalazi znatno manje radova o navedenome. Tako je obogaćivanje mlijeka malih preživača selenom jedna nova "znanstvena niša" koja se može koristiti za kvalitetnu nutritivnu opskrbu ne samo mladunčadi nego i humane populacije selenom. Kako je granica optimalnih i toksičnih koncentracija selena relativno uska potrebno je pozornost obratiti na njihov sadržaj u obrocima/krmivima te u mlijeku malih preživača uz obvezno zadržavanje nutritivne kvalitete mlijeka s težnjom uklapanja u personaliziranu brigu o zdravlju humane populacije.

Kao što nedostatak minerala može uzrokovati komplikacije, prekomjerna konzumacija minerala također može izazvati negativne posljedice po konzumenta. Obogaćivanje mlijeka mineralima najčešće ne utječe na senzorna ili fizikalno-kemijska svojstva mlijeka i njihovih proizvoda. Međutim, neki od minerala mogu uzrokovati neprihvatljive promjene u boji, okusu ili teksturi mliječnih proizvoda. Visoke troškove potrebne za razvoj novih kombinacija prikladnih pripravaka u cilju povećanja minerala u

mlijeku i mliječnim proizvodima, kao i dužinu trajanja istraživanja, potrebno je prevenirati korištenjem kvalitetnijeg sustava obogaćivanja i metoda utvrđivanja (Ocak i Rajendram, 2013.).

Cilj ovoga rada je istražiti: I) važnost selena za životinje i ljude, II) sadržaj selena u mlijeku preživača s posebnim naglaskom na mlijeko malih preživača (ovaca i koza), III) metode/postupke u procesu obogaćivanja mlijeka malih preživača selenom i to prije svega onih s naglaskom na hranidbeno modeliranje i prirodne postupke te IV) neke od mogućnosti uporabe obogaćenoga mlijeka selenom u prehrani ljudi.

Sadržaj i raspodjela selena u tlu i biljkama/usjevima

U Zemljinoj kori selen je dosta zastupljen element i nalazi se u brojnim vrstama kamena, mineralima, vulkanskim stijinama, fosilnim gorivima, tlu, biljkama te vodi. Selen se rijetko nalazi u elementarnom obliku, a zastupljeniji je kao sastavni dio minerala. Stijene podrijetlom nakon erupcije vulkana sadrže obilje selena (anorganski selenit). U svijetu je različita raspodjela selena u tlu, ali je u većini tala nizak sadržaj selena i u prosjeku se kreće oko 0,4 mg/kg (od 0,01 do 2 mg/kg; Fordyce, 2013.). Primjerice, tla u tropskim područjima imaju nešto viši sadržaj selena (2–4,5 mg/kg; Mehdi i sur., 2013.), dok stepska i pustinjska tla sadrže umjerenе koncentracije selena. Tla nazvana selenoformna mogu sadržavati i do 1200 mg/kg selena (Fordyce, 2013.). Brojni su čimbenici koji utječu na sadržaj selena u tlu, počevši od vrste i teksture tla, podrijetla, mineralogije, sadržaja organske tvari, njegovim pričuvama u tlu, količine oborina i dr. (Hartikainen, 2005.). Tla podrijetlom od sedimentnih stijena (crni škrljci i dr.) sadrže selenite i selenide povezane sa sulfidnim mineralima imaju visok sadržaj selena, a kao primjer su tla u Irskoj, Kini, SAD-u (Kalifornija), Indiji (Punjab; Winkel i sur., 2015.). Treba također istaknuti da i poljoprivredne aktivnosti (navodnjavanje, dugotrajna gnojidba) također utječu i povećavaju sadržaj selena u tlima. Primjerice, stajski gnoj sadrži visoke koncentracije selena s obzirom na njegovu obvezu dodavanja u obroke životinja što također može povećati koncentracije selena u tlu (Borowska i sur., 2012.).

Selen je karakterističan i po vrlo uskoj granici između nedostatnog i toksičnog sadržaja. Smatra se da je dopuštena granična koncentracija selena za ljude do 400 µg dnevno (Vinceti i sur., 2018.).

Današnje procjene govore da oko 1 milijarda ljudi ima nedostatan unos selena hranom (Combs 2000.). Za očekivati je pogoršanje navedenoga s obzirom na sve izraženiji utjecaj klimatskih promjena koje između ostaloga smanjuju i sadržaj selena u tlima i to najčešće tlima u poljoprivrednim područjima. Naime, Jones i sur. (2017.) su pri izradi projekcije utjecaja klimatskih promjena na sadržaj selena u tlu i biljkama/usjevima, za razdoblje od 2080. - 2099., predvidjeli srednji gubitak selena u tlu od 8,4 % iz 58 % modeliranih područja, dok su predviđeni gubici selena u usjevima čak i veći (kod 66 % usjeva izgubit će se 8,7 % selena). U cilju zadovoljavanja potreba za selenom u ljudi postoji i klasifikacija tala prema ukupnom sadržaju selena u njima koju u svojoj studiji iznose Saha i sur. (2017.). Tako autori naglašavaju da postoje deificitarna (<0,125 mg/kg), marginalna (0,125-0,175 mg/kg), umjerena do visoka (0,175-3 mg/kg) i prekomjerna tla (>3 mg/kg) na temelju ukupnog sadržaja selena u tlu. Međutim, vezano za topivost selena, selen topiv u vodi je bolji pokazatelj nedostatka ili toksičnosti od sadržaja ukupnog selena u tlu (Sun i sur., 2009.).

Nedostatak određenih minerala u tlu i hrani životinja, zastupljen je širom svijeta i predstavlja značajan problem zbog negativnog utjecaja na zdravlje i životni vijek životinja i humane populacije (Kieliszek, 2019.).

I u Republici Hrvatskoj je nedostatak selena u tlu i hrani životinja dosta izražen (Antunović i sur., 2021.). Osobito je ovo naglašeno u uzgoju malih preživača s obzirom na korištenje zemljišta lošije plodnosti i neodgovarajuće pH vrijednosti. Takva tla su siromašna selenom ili sadrže biljkama nedostupne oblike selena što se onda reflektira i na male preživače na ispaši. Istraživanja Antunović-a i sur. (2010.) provedena u istočnoj Hrvatskoj na više lokaliteta s ciljem utvrđivanja koncentracija selena u tlima i zelenoj masi s pašnjaka na kojima su napasane ovce. Koncentracija selena u tlu se kretala od 0,056 mg/kg na lokaciji u okolici Donjega Miholjca do 0,98 mg/kg na lokaciji u okolici Vinkovaca s naglaskom da je kritična razina deficijencije 0,50 mg/kg koja je zabilježena na četiri lokaliteta (Valpovo, Đakovo, Slatina i Donji Miholjac). U zelenoj masi s pašnjaka koncentracija selena je odstupala od 0,0063 mg/kg na lokaciji u okolici Slatine do 0,13 mg/kg u okolici Vinkovaca s naglaskom da je kritična razina deficijencije 0,05 mg/kg koja je utvrđena na četiri lokaliteta (Slatina, Donji Miholjac, Valpovo i Baranja).

Primjetno je također da u svijetu postoje i područja gdje tla sadrže visoke koncentracije selena što ograničava korištenje usjeva uzgajanih na takvim tlima u obrocima životinja jer mogu izazvati trovanje uzrokovano visokim koncentracijama selena u hrani.

Sadržaj selena u različitim krmivima također je varijabilan. Primjerice, i biljke nakupljaju selen u svojim organima ovisno o njegovoj dostupnosti iz tla, ali njegov sadržaj značajno varira ovisno o porodici, vrsti i ekotipu unutar vrste (Mehdi i sur., 2013.) Prema stupnju apsorpcije i skladištenja selena, te provođenju metabolizma i stupnju tolerancije postoje tri osnovne skupine biljaka. Selenoformne biljke (hiperakumulatori) koje rastu na tlima bogatim selenom te sadrže i iznimno su otporne na visoke koncentracije selena (preko 1000 $\mu\text{g Se g/ST}$). One su često uzrok trovanja životinja napasanih na takvim pašnjacima. Međutim, postoje i vrste biljake zvane nehiperakumulatorske (neakumulatori) gdje se ubrajaju gotovo sve žitarice i trave, koje su osjetljive na selen pri čemu nakupljaju manje od 100 $\mu\text{g Se g/ST}$ ili one koje sadrže do 1000 $\mu\text{g Se g/ST}$ (akumulatori ili indikatori; Schiavon i Pilon-Smits 2017.a,b; Saha i sur., 2017.). Isti autori navode da se u biljkama tzv. hiperakumulatorima selen zastupljen najčešće u obliku metilselenocisteina i selenocistationina, dok je selenometionin najviše zastupljen organski oblik selena u biljkama zvanim nehiperakumulatori. Biljke usvajaju i anorganske (selenat, selenit i elementarni selen) i organski oblik (npr. Se-aminokiseline), ali ne i selenide (Chauhan i sur., 2019.) ili koloidni elementarni selen (White, 2018.). Lima i sur. (2018.) i White (2018.) ističu da je selenat glavni oblik selena koji biljke usvajaju, čiji se transport odvija preko stanične membrane i energetski je ovisan proces posredovan sustavom transporta sulfata. Trave sadrže više selena od leguminoza, ali razlika se smanjuje kako se smanjuje sadržaj selena u tlu (Minson, 1990.). Žitarice također uvelike variraju u sadržaju selena između različitih tipova tla. Primjerice, pšenica može imati više selena od ječma i zobi (Underwood i Suttle, 2001.). U Tablici 1. prikazana je koncentracija selena u različitim voluminoznim krmivima korištenim tijekom goidne u Louisiana farmi (USA) gdje je vidljiva značajna razina odstupanja.

Istraživanja provedena u Republici Hrvatskoj, osobito u sjevernim, sjeveroistočnim i istočnim područjima, ukazuju na nestašicu selena u tlima, a time i u organizmu životinja koje se hrane krmivima proizvedenim na tim tlima (Gavrilović, 1982.; Antunović i sur., 2010.).

Tablica 1. Koncentracija selena u voluminoznim krmivima/biljkama korištenim tijekom godine u Louisiana farmi (USA; Kappel i sur., 1984.)

Table 1 Variation in selenium concentrations in forages sampled throughout the year on a Louisiana farm (USA; Kappel et al., 1984)

Krmivo i broj uzoraka Forage and number of samples	Koncentracija selena, $\mu\text{g/kg}$ ST Selenium concentration, $\mu\text{g/kg}$ DM	Razina Range
Trava bahia (n = 15) Bahia grass (n = 15)	61 \pm 20	27-98
Trava bermuda (n = 5) Bermuda grass (n = 5)	173 \pm 158	71-448
Ljulj / zob (n = 9) Lolium / Oats (n = 9)	72 \pm 19	45-105
Silaža kukuruza (n = 10) Corn silage (n = 10)	59 \pm 25	27-100
Silaža sirka (n = 6) Sorghum silage (n = 6)	57 \pm 12	39-74
Sijeno lucerne (n = 9) Alfaalfa hay (n = 9)	295 \pm 197	51-954

ST- suha tvar, DM- dry matter

Važnost i potrebe za selenom u hranidbi životinja i ljudi

Selen (Se) je esencijalan element u tragovima potreban za normalan rast te zdravlje ljudi i životinja. Ubraja se u polumetale koji posjeduje kemijske i fizikalne karakteristike i metala i nemetala (Boyd, 2011).

Uloga selena u organizmu životinja i ljudi je raznolika. Primjerice, sudjeluje u zaštiti stanica od viška H_2O_2 , u detoksikaciji teških metala, regulaciji imunološkog i reprodukcijškog sustava te osigurava pravilan rad štitnjače. Selen inducira pojavu procesa sinteze selenoproteina koji su uključeni u antioksidacijski obrambeni mehanizam organizma (Kieliszek i Błażej, 2016.). Selen sudjeluje u izgradnji različitih enzima, glutation peroksidaze, tioroksinreduktaze i jodotironin dejodinaze poznatih kao antioksidacijski enzimi te u selenofosfat sintetaze koja sudjeluje u sintezi selenofosfata i katalizira vezanje selenocisteina na selenoproteine. Glutacion peroksidaza (GPx) ima zaštitnu ulogu protiv oksidacije lipidnih membrana, a jodotironin dejodinaza katalizira dejodonizaciju tiroksina (T_4) u trijodotironin

(T_3) te ima važnu ulogu u regulaciji hormona štitnjače, kontroli pravilnog razvoja, rasta i metabolizma stanica (Rosen i Liu, 2009.). Značajna je uloga selena i u regulaciji imunološkog odgovora jer stimulira imunološki sustav na pojačano stvaranje antitijela (IgG i IgM) te uzrokuje pojačano stvaranje T stanica i makrofaga (Ruseva i sur., 2013.). Također kroz svoj sinergijski učinak selen s vitaminom E doprinosi usporavanju starenja (tzv. anti age učinak) i pojačava brzinu regeneracije stanica, dok Rayman (2000.) iznosi da selen ima pozitivne učinke kod hepatitisa B i C te ima ključnu ulogu u prijenosu živčanih impulsa u središnjem živčanom sustavu.

Svjetska zdravstvena organizacija preporučuje dnevne doze selena za odraslu humanu populaciju od 55 μg (Food and Nutrition Board, 2000.). U EU za odraslu humanu populaciju dozvoljen je unos selena do 300 $\mu\text{g/dan}$. Za dob 1.-3., 4.-6., 7.-10., 11.14. i 15.-17. godine za humanu populaciju su to koncentracije od 60, 90, 130, 200 i 250 μg po danu (European Commission Health & Consumer Protection Directorate, 2000.). Tako je dnevni unos selena u različitim europskim zemljama kod odraslih nevegeterijanaca vrlo različit. U Ujedinjenom Kraljevstvu su to koncentracije od 63 $\mu\text{g/dan}$, u Francuskoj 29-43 $\mu\text{g/dan}$, u Švedskoj 24-35 $\mu\text{g/dan}$, u Belgiji 28-61 $\mu\text{g/dan}$, u Danskoj 41-57 $\mu\text{g/dan}$, u Finskoj 100-110 $\mu\text{g/dan}$, u Nizozemskoj 40-54 $\mu\text{g/dan}$, u Norveškoj 28-89 $\mu\text{g/dan}$, u Španjolskoj 79 $\mu\text{g/dan}$ (Alexander i Meltzer, 1995.; van Dokkum, 1995.; Johansson i sur., 1997.). Dozvoljene granice unosa selena za odrasle ljude u USA su 400 μg po danu (5,1 $\mu\text{mol/dan}$) pri pojavi selenoze. Za djecu u dobi od 0.-6. i 7.-12. mjeseci je 45 i 60 $\mu\text{g/dan}$ selena. Za stariju djecu od 1.-3., 4.-8. te 9.-13. godina je to 90, 150 i 280 $\mu\text{g/dan}$ selena (Food and Nutrition Board Institute of Medicine, 2000.). Međutim, Kieliszek i Blazejak (2013.) ističu da je unos selena u humane populacije u brojnim europskim zemljama značajno manji te u prosjeku iznosi oko 30 $\mu\text{g/dan}$. Nadalje, preporučeni dnevni unos selena u humanoju populaciji u Australiji i Novom Zelandu je za muškarce i žene jednak (70 $\mu\text{g/dan}$), ali odgovarajući unos selena je po dobi za muškarce u dobi od 19.-30., 31.-50. i 51.-70. godine 60 $\mu\text{g/dan}$, a za istu dob za žene 50 $\mu\text{g/dan}$ (Capra, 2006.).

Određena područja u svijetu bilježe izraziti deficit selena u tlima, ali ima i područja s njegovim suficitom. Stoga se javljaju različiti poremećaji povezani s njegovim deficitom ili suficitom u životinja i ljudi.

Nedostatak selena negativno utječe na ljudsko zdravlje, primjerice, povećava rizik od neplodnosti kod muškaraca, raka prostate, nefropatije ili rizika od nastanka neuroloških bolesti (Kryczyk i Zagrodzki, 2013.), ali uzrokuje i kardiomiopatiju i endemsku osteoartropatiju. Također uzrokuje poremećaje u regulaciji metabolizma joda što dovodi do narušavanja rada štitnjače - žlijezde odgovorne, između ostalog, za metabolizam lipida i termogenezu. Stoga u ljudi pri dugotrajnom nedostatku selena dolazi do narušavanja imuniteta, srčanih bolesti i hipotireoza. Također se naglašava da je niska koncentracija selena u humanoj populaciji povezana i s pojačanom incidencijom depresije, narušavanja raspoloženja- tjeskoba, zbunjenost i dr. (Combs, 2000.). Newman i sur. (2019.) su istaknuli da se u ljudi dodatak selena koristi u prevenciji kroničnih bolesti uključujući kardiovaskularne bolesti, rak i neurodegenerativne bolesti. Hu i sur. (2011.) ističu da selen utječe i na reguliranje rizika od bolesti, poput raka, uključujući kolorektalni karcinom. Vinceti i sur. (2018.) su proveli meta analizu (55 opservacijskih studija s više od 1.100.000 sudionika) i osam randomiziranih kontroliranih testova-RCT (ukupno 44.743 sudionika) istraživanja u cilju utvrđivanja etiološke veze između opskrbljenosti ljudi selenom i rizika od raka i učinkovitosti dodavanja selena za prevenciju raka. Autori naglašavaju da su analizom opservacijskih studija utvrdili nižu pojavnost raka i smrtnost od raka povezanih s većom opskrbljenosti ljudskog organizma selenom. Spol nije utjecao na navedene pokazatelje, iako je incidencija bila niža u muškaraca nego u žena. Najizraženije smanjenje rizika od karcinoma specifičnog za mjesto uočeno je za rak želuca, mokraćnog mjehura i prostate. Međutim, ovi nalazi imaju ograničenja zbog dizajna studije, kvalitete i heterogenosti podataka koji kompliciraju tumačenje zbirne statistike. U RCT-ovima nisu pronađeni jasni dokazi da suplementacija selenom smanjuje rizik od bilo kojeg raka ili smrtnost od raka u ljudi. U zaključku su autori naveli da, iako je u nekim opservacijskim studijama pronađena inverzna povezanost između opskrbljenosti selenom i rizika od nekih vrsta raka u ljudi, ne može se uzeti kao dokaz uzročne veze te takve rezultate treba tumačiti s osobitim oprezom.

Zaštitni učinci selena u etiologiji bolesti raka proizlaze iz njegovog djelovanja na stanične membrane koje štite od oksidacijskog stresa, kao i od

stabilizirajućeg učinka na DNA i poboljšanje staničnog imunološkog odgovora (Lönnerdal i sur., 2017.; Kieliszek, 2019.). Zarei i Hosseiniara (2022.) su istaknuli da se posljednjih godina sve više naglašava obećavajući kemoterapijski potencijal selena kod ljudi u prevenciji i liječenju raka. Pokazalo se također da suplementacija selena povećava prikladnost standardnih kemoterapijskih pristupa s ograničenim nuspojavama i bez smanjenja učinkovitosti liječenja, čime se poboljšava opće stanje oboljelih. Autori ističu da to još u potpunosti nije razjašnjeno, iako se može povezati s pojačanom antioksidacijskom zaštitom, poboljšanim imunološkim odgovorom, povećanom detoksikacijom kancerogena, modulacijom stanične proliferacije (stanični ciklus i apoptoza), te inhibicijom angiogeneze i invazije i migracije tumorskih stanica. Navedena potencijalna antikancerogena aktivnost selena ovisi o specijaciji selena, kemijskom obliku i specifičnim metaboličkim putevima ciljanih stanica i tkiva. Za buduća istraživanja usmjerena u ovome pravcu biti će potrebno jasno razjasniti antikancerogene učinke selena kod ljudi što će pridonijeti kvalitetnijem dizajniranju i optimizaciji njegovih spojeva s više specifičnih antitumorskih svojstava za moguću primjenu u liječenju raka.

Pri sastavljanju obroka za domaće životinje potrebno je dobro poznavati potrebe za selenom u cilju njihove kvalitetne oskrbe. Najčešće su one u granicama od 0,1 do 0,3 mg/kg hrane, iako su brojna istraživanja pokazala da sadržaj selena u hrani životinja može biti znatno viši (0,4-0,5 mg Se/kg hrane; NRC, 2007.). Tako nedostatak selena kroz duže vremensko razdoblje u životinja može negativno utjecati na plodnost, pojavnost zadržavanja placente, inhibiciju rasta i produktivnosti, incidenciju mastitisa, kao i bolesti bijelih mišića, s kliničkim znakovima koji uključuju lezije mišića kostura i/ili srčanog mišića (Malagoli i sur., 2015.; Mehdi i Dufasne, 2016.). Brojna su istraživanja pokazala da pri držanju životinja na pašnjacima siromašnim u selen (< 0,05 mg/kg/ST) često dolazi do njegovoga nedostatka i pojave bolesti (Whelan i sur., 1994.).

Visoke koncentracije selena u obrocima kroz duže vremensko razdoblje dovode do pojave simptoma kroničnog trovanja (povraćanje, mučnina, i proljev; Fordyce, 2005.). Akutna izloženost visokim koncentracijama selena u ljudi dovodi do opće slabosti organizma, kao i pojavi neuroloških poremećaja (Navarro-Alarcon i Vabrera-Vique, 2008.).

Brojni su čimbenici koji djeluju na ispoljavanje toksičnosti selena, počevši od njegovog oblika, korištene koncentracije, fiziološkog stanja organizma, kao i različita interakcija selena s drugim sastojcima u hrani (Fernández-Martinez i Charlet, 2009.). U usporedbi s anorganskim izvorima selena, a s obzirom na veću retenciju i manju toksičnost organskih izvora selena (selenometionin) se preporučuju pri uravnoteženoj hranidbi/prehrani (Thiry i sur., 2012.). Toksični učinak selena je multimodalni, uglavnom zbog svoje kompetitivnosti sa sumporom u brojnim biološko-aktivnim spojevima (Płaczek i sur., 2019.). Primjerice, bolest pod nazivom selenoza uzrokovana je prekomjernom konzumacijom selena kroz duže vremensko razdoblje. Ona dovodi do različitih simptoma i to pojave anemije, atrofije miokarda, ukočenosti udova i sljepoće (Karwacka i sur., 2014.), ali i gubitka kose, neplodnosti, promjena i lomljivosti papaka, kopita i noktiju, gastrointestinalnih smetnji, osipa na koži, poremećaja živčanog sustava te pojave neugodnog mirisa po "češnjaku" u izdahnutom zraku što je posljedica dimetilselenida (Li i sur., 2012.; Nazemi i sur., 2012.).

Najveće se količine selena unešenog hranom apsorbiraju u gastrointestinalnom sustavu osobito u crijevima (85-95 %; Kieliszek i Błazejak 2016.). Odmah potom dospijevaju u krvotok gdje se vežu s eritrocitima, albuminima i globulinima seruma. U tom se obliku transportiraju u brojna tkiva, a mogu se naći i u posteljici. Gotovo 50 % ukupnih količina selena u organizmu sadržano je u mišićima kostura dok su značajne količine utvrđene i u jetri, korteksu bubrega, gušterači, štitnjači, hipofizi i testisima, ali se također nakupljaju u kosi i noktima.

Već dugo je poznato, još od 1930., da životinje pri napasivanju ili konzumaciji biljaka iz roda *Astragalus*, koje su rasle na tlima bogatim selenom, i same imaju visoke koncentracije selena, što može uzrokovati različite bolesti (Khanal i Knight, 2010.). Navedeni autori ističu da se pri napasivanju životinja na paši koja sadrži iznad 5 $\mu\text{g/g}$ selena smatra opasnim za njihovo zdravlje. Visoke koncentracije selena u serumu i jetri životinja iznad 2 $\mu\text{g/g}$ posljedica su teške toksičnosti, kada između ostalog dolazi i do pojave različitih abnormalnosti hemtoloških pokazatelja. Različite su koncentracije selena u hrani koje u domaćih životinja izazivaju otrovanje selenom. Prema Aladroviću i sur. (2021.) toksične koncentracije selena u hrani za ovce su 10 mg/kg, kod

goveda 8 mg/kg, kod svinja 5-8 mg/kg, a kod perad 15 mg/kg. U domaćih životinja postoji akutno, subakutno i kronično trovanje selenom. Najčešći uzroci otrovanja domaćih životinja selenom su ingestijom s usjevima koji nakupljaju selen iz tla bogatog njime, zbog hranidbenih pogrešaka prilikom prekomjernog dodavanja različitih dodataka selena u obroke, te konzumacijom hrane/usjeva kao i korištenje vode koji potječu iz kontaminiranog područja (Aladrović i sur., 2021.).

Status selena u organizmu životinja najčešće se provjerava utvrđivanjem ukupne koncentracije selena te enzima glutation-peroksidaze (GPx) u krvi i njihovim proizvodima (Antunović i sur., 2013.). U sisavaca se selen nalazi u dvije aminokiseline, selenocisteinu i selenometioninu, a sadržan je i u polipeptidima zvanim selenoproteini. Važni selenoproteini uz glutation peroksidazu su i tioredoksin reduktaza koja štiti endotelne stanice, te selenoprotein W koji je značajan za transport selena i jodotironin dehidrogenaza koja pojačava termogenezu i metabolizam (Moeini i Jalilian, 2014.).

Sadržaj selena u mlijeku malih preživača (ovce i koze)

Mlijeko je vrijedan izvor selena i njegova koncentracija vrlo je promjenjiva i podložna brojnim čimbenicima. Dnevna konzumacija mlijeka od 100 g može osigurati do 10 % dnevne potrebe odrasle humane populacije za selenom (Knowles i sur., 2004.). Mlijeko i mliječni proizvodi su relativno jeftini, dostupni i populaciji s nižom kupovnom moći i konzumiraju se u umjerenim količinama. Stoga oni mogu predstavljati značajan put kako obogatiti prehranu humane populacije selenom. Pregledom literature u Mađarskoj Tóth i Csaőo (2018.) su istaknuli da je prosječna koncentracija selena u kravljem mlijeku 25 $\mu\text{g/l}$. U tradicionalnim obrocima mlijeko se redovito konzumira u umjerenim količinama, jer je dostupno i opskrbljuje organizam značajnom količinom Se, najmanje 50 % RDA (preporučeni dnevni unos; Fisini i sur., 2009.).

Već su provedena brojna istraživanja o povećanju koncentracija selena u mlijeku krava u cilju obogaćivanja mlijeka selenom i to prije svega hranidbom mliječnih krava obrocima s povećanim udjelom selena (Surai, 2006.). Međutim, problem predstavlja i ugradnja selena u mliječne bjelančevine (Cobo-Angel i sur., 2014.).

Koncentracije selena u mlijeku mogu se relativno brzo mijenjati ovisno o njihovom sadržaju u tlu i biljkama/usjevima koji rastu na tim tlima i koje životinje konzumiraju. Desetogodišnja istraživanja provedena u Finskoj pri gnojdbi tala gnojivima koja uključuju i selen na kojima su uzgajani usjevi koje koristimo u hranidbi životinja, dovela su do povećanja koncentracija selena u mlijeku 10 puta (Merja i sur., 2003.).

Općenito gledano, ovčje mlijeko sadrži više minerala u usporedbi s kravljim i kozjim mlijekom. Ukupan sadržaj minerala u kozjem mlijeku varira od 0,70 do 0,85 % i sličnog je udjela kao i u kravljem mlijeku. Koncentracija selena u mlijeku domaćih životinja je različita. U Tablici 2. prikazane su koncentracije selena u mlijeku različitih vrsta domaćih životinja iz koje je vidljivo da najviše selena ima u kozjem mlijeku.

Tablica 2. Koncentracija selena u mlijeku različitih vrsta domaćih životinja

Table 2 Concentration of selenium in different types of milk of domestic animals

Vrsta mlijeka Type of milk	Chia i sur. (2017.), $\mu\text{g}/100\text{ g}$	Debski i sur. (1987.), ng/ml	Park i sur. (2007.), $\mu\text{g}/100\text{ g}$
Kravlje mlijeko Cows milk	0,96	9,6	0,96
Kozje mlijeko Goat milk	1,33	13,3	1,33
Ovčje mlijeko Sheep milk	0,96	-	1,00

U tablicama 3. i 4. prikazana su istraživanja provedena pri analizi dostupne literature gdje su utvrđene koncentracije selena u mlijeku koza i ovaca. I iz navedenih istraživanja vidljiva je značajna prednost kozjeg u odnosu na ovčje mlijeko u pogledu sadržaja selena.

Tablica 3. Koncentracija selena u kozjem mlijeku iz različitih istraživanja

Table 3 Selenium concentrations of goat milk in various investigations

Zemlja Country	Jedinica Value	Koncentracija Se Se concentration	Referenca Reference
Grčka Greece	$\mu\text{g}/\text{l}$	$7,0 \pm 2,0$	Bratakos i sur. (1987.)
SAD USA	$\mu\text{g}/\text{l}$	$13,3 \pm 0,4$	Debski i sur. (1987.)
Indija India	$\mu\text{g}/\text{l}$	$20,0 \pm 9,30$	Giri i sur. (1988.)
Burundi	$\mu\text{g}/\text{l}$	$23,1 \pm 5,1$	Benemariya i sur. (1993.)
Filipini Philippines	$\mu\text{g}/\text{l}$	$9,2 \pm 31,2$	Serra i sur. (1996.)
Kanarsko otočje Canary Islands	$\mu\text{g}/\text{l}$	$9,2 \pm 31,2$	Rodriguez i sur. (2002.)
	$\mu\text{g}/100\text{ mL}$	$3,4-22,7$	Herrera i sur. (2006.)
Češka Czech Republic	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$7,32 \pm 1,62$	Rozenka i sur. (2013.)

Tablica 4. Koncentracija selena u ovčjem mlijeku iz različitih istraživanja

Table 4 Selenium concentrations of sheep milk in various investigations

Zemlja Country	Jedinica Value	Koncentracija Se Se concentration	Referenca Reference
-	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$14,00 \pm 3,00$	Hampel i sur. (2004.)
Češka Czech Republic	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$39,09 \pm 12,77$	Rozenka i sur. (2011.)
Hrvatska Croatia	$\mu\text{g}/\text{l}$	$0,023 \pm 0,004$	Antunović i sur. (2016.)
Egipat Egypt	$\mu\text{g}/\text{l}$	$0,06 \pm 0,003$	Abdel-Raheem i sur. (2019.)

Različita je i zastupljenost selena ovisno radi li se o obranom mlijeku ili ne (Tablica 5.) iz koje je vidljivo da se glavina koncentracija selena nalazi i u obranom ovčjem i kozjem mlijeku.

Tablica 5. Koncentracija selena u ovčjem i kozjem mlijeku i obranom mlijeku (Van Dael i sur., 1993. i 1992.)

Table 5 Selenium concentration of sheep's and goat's whole and skim milk (Van Dael et al., 1993 and 1992)

Mlijeko Milk	Koncentracija Se, ng/ml Selenium concentrations	
	Ovčje mlijeko Sheep milk (n = 4)	Kozje mlijeko Goat milk (n = 10)
Normalno mlijeko Normal milk	28,4 ± 1,0*	13,72 ± 0,39*
Obrano mlijeko Skim milk	28,0 ± 0,9**	12,88 ± 0,42**

*Značajne razlike, Significant differences (P<0,05)

Van Dael i sur. (1993.) ističu da je selen uglavnom zastupljen u obranom ovčjem mlijeku s 98 % ukupne koncentracije, gdje je najčešće povezan (više od 68 %) s kazeinskim frakcijama ovčjega mlijeka (Tablica 6.) što ukazuje da je selen povezan najčešće s mliječnim bjelančevinama. U kozjem obranom mlijeku isti autori (Van Dael i sur., 1992.) su utvrdili gotovo 94 % selena od njegove ukupne koncentracije zabilježene u bjelančevinama mlijeka. Autori naglašavaju da je i u kozjem mlijeku selen također najčešće povezan s kazeinskim frakcijama mlijeka (više od 69 %; Tablica 6.).

Osim količine i izvora dodanog selena koji značajno utječu na koncentraciju selena u mlijeku značajan je utjecaj i fiziološkog statusa životinje kao i sustava držanja i godišnje dobi.

Fiziološki status, prije svega stadij laktacije, također je važan jer je u ranoj laktaciji najčešće

Tablica 6. Koncentracije selena u frakcijama proteina ovčjeg (n = 6) i kozjeg (n = 10) mlijeka (Van Dael i sur., 1993. i 1992.)

Table 6 Selenium concentration of sheep's (n = 6) and goat's milk (n = 10) protein fractions (Van Dael et al., 1992 and 1993)

Frakcija Fraction	Kompozicija mlijeka, % Milk composition, %		Se, µg/kg		Mlijeko, ng Se/100 ml Milk, ng Se/100 ml	
	Ovčje mlijeko Sheep milk	Kozje mlijeko Goat milk	Ovčje mlijeko Sheep milk	Kozje mlijeko Goat milk	Ovčje mlijeko Sheep milk	Kozje mlijeko Goat milk
Mlijeko / Milk	100	100	27,4-29,4	13,3-14,1	2740-2940	1130-1410
Obrano mlijeko Skim milk	98,5	96	27,1-28,9	12,5-13,3	2710-2890	1250-1330
Proteini / Proteins	6,05	3,03				
Kazeini / Caseins	4,75	2,99	422-437	373-395	2004-2076	891-944
γ-kazeini	0,38	2,11	405-483	294-373	154-183	32-41
k-kazeini	0,43	0,30	643-750	492-550	278-324	148-165
β1-kazein	0,89	0,78	388-450	353-405	345-400	275-316
β2-kazein (αs-kazein)	1,02	-	309-395	-	316-403	-
αs-β2-kazein	2,02	1,20	304-382	349-371	614-772	419-445
Proteini sirutke Whey proteins	1,30	0,64	327-396	254-293	425-515	163-187
Igs	0,21	0,09	750-806	426-457	157-169	38-41
Igs	0,11	0,04	375-455	226-281	41-50	9-11
Igs/SA	0,15	0,07	307-363	305-342	46-54	21-24
β-Lg	0,59	0,25	241-262	243-270	142-155	61-67
α-La/β-Lg	0,23	0,15	309-358	217-238	71-82	33-36

smanjena koncentracija selena u mlijeku za razliku od kasnijih stadija laktacije. Tako su Rozenska i sur. (2013.), u istraživanjima provedenim u Češkoj, s kozama na ispaši hranjenih uz dodatak sijena, slame i stočne cigle utvrdili značajno povećanje koncentracija selena u mlijeku odmicanjem laktacije (od 7,44 do 11,10 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Isti autori naglašavaju da nije bilo značajnog utjecaja pasmine na koncentracije selena u mlijeku bijele i smeđe koze. U istraživanju provedenom u Republici Hrvatskoj Antunović i sur. (2016.) su u mlijeku dubrovačke rude također utvrdili povećanje koncentracija selena od ranog, srednjeg do kasnog stadija laktacije (0,20; 0,26 i 0,23 mg/kg Se).

Rozenska i sur. (2011.) su pri istraživanju koncentracija selena u ovčjem mlijeku u Češkoj utvrdili da su one značajno više ($P < 0,05$) tijekom zimskog (68,33 $\mu\text{g}/\text{kg}$; od 10. do 3. mjeseca) za razliku od ljetnog razdoblja (30,67 $\mu\text{g}/\text{kg}$; od 4. do 9. mjeseca) kada su bile dvostruko niže, što je vjerojatno posljedica njegovoga sadržaja u hrani ovaca.

Metode/postupci obogaćivanja mlijeka malih preživača selenom

Zbog biološke aktivnosti i važnosti za ljude i životinje koncentracija selena u njihovim obrocima je vrlo važna s obzirom na utjecaj na zdravlje i imunost (Rayman, 2000.). Zbog toga je poznavanje optimalnih koncentracija i potreba životinja i ljudi obvezno u cilju kvalitetnog balansiranja obroka ovim elementom. Nakon otkrića selena (1817.; švedski kemičar Berzelius) provedena je studija o utjecaju anorganskih oblika selena na žive organizme, a Schwartz i Folz su još 1957. utvrdili zaštitne učinke selena na žive organizme (Kieliszek i Błazejak, 2016.). Vođeni ovim pozitivnim utjecajima selena na žive organizme, on je uključen u skupinu elemenata u tragovima čiji nedostatak u obrocima može uzrokovati brojne bolesti živih organizama. Brojni su čimbenici i njihove interakcije, koje smo već ranije naveli, a koji utječu na koncentraciju selena u krmivima. Najčešći nedostatak minerala u životinja, a osobito preživača, vezan je za specifična područja i pod direktnim je utjecajem njihovog sadržaja u tlu. Obroci značajnog broja životinja u svijetu nisu dostatni u selenu što dovodi do nutritivnih poremećaja i pojave različitih bolesti. Stoga je u mnogim zemljama obvezno dodavanje selena u obroke životinja pa tako i koza i ovaca. Postoje različiti postupci/metode dodavanja/nadoknađivanja selena u obrocima ovaca i koza.

Prije svega se to obavlja kvalitetnijim balansiranjem obroka, dodavanjem u hranu kao suplemente/dodatke selena (premixi), zatim injekcijskim aplikacijama te putem slabo otpuštajućih bolusa (Antunović i sur., 2021.). U USA se selen često dodaje i postupkom drenchiranja/dodavanja kroz usta u vodenoj otopini. Povećanje koncentracije selena i iskoristivosti u hranidbi životinja može se postići klasičnom gnojibdom tala selenovim gnojivima na kojima uzgajamo krmne usjeve ili folijarnim tretmanom što se naziva agrofertifikacija, a dobiveni urodi/proizvodi su biofortificirani (Novoselec i sur., 2018.). Navedeni postupci/metode, osim što povećavaju koncentraciju selena, poboljšavaju bioraspoloživost selena u krmivima koja se koriste u hranidbi domaćih životinja. Selen se također može izravno stavljati/dodati u proizvod, ali su takvi postupci još uvijek u razvoju i nema dovoljno relevantnih zaključaka o ovoj temi (Antunović i sur., 2020.). Genetska fortifikacija se provodi s usjevima koji imaju povećanu sposobnost usvajanja i nakupljanja određenih mikroelemenata (selena) u jestivim dijelovima.

Značajnim povećanjem potreba za kvalitetnom i sigurnom hranom konzumenti/potrošači sve više zahtijevaju ne samo kvalitetnu nego i hranu dobivenu "prirodnim" metodama. Većina naših animalnih proizvoda sadrži manje količine selena. Mlijeko i mliječni proizvodi imaju važnu ulogu u ispunjavanju prehrambenih potreba za bjelančevinama i osiguravaju esencijalne minerale i vitamine. Stoga je razvoj funkcionalnih proizvoda obogaćenih selenom i standardizacija navedenih metoda/postupaka u cilju optimalnih koncentracija selena u njima i zadovoljavanja potreba humane populacije imperativ, ali i vrlo zahtjevan i kompleksan proces. Već su poznati načini i registrirani su animalni proizvodi obogaćeni selenom putem obroka i to meso svinja i peradi te jaja (Fisinin i sur., 2009.). Međutim, značajno je manje istraživanja u smjeru obogaćivanja proizvoda preživača, osim njih nekoliko o kravljem mlijeku (Tóth i Csapó, 2018.), dok je vrlo malo istraživanja provedeno s malim preživačima i u dostupnoj literaturi nema navedenih takvih registriranih proizvoda. Na tržištu postoje i dodaci prehrani s inkapsuliranim selenom. Međutim, u proizvodu obogaćenom selenom on se javlja velikim dijelom u svom prirodnom obliku kada se biljka ili životinja opskrbljuje sa selenom prirodnim putem (gnojidba/hranidba) ali je važno i pratiti u kojem obliku je selen najzastupljeniji u takvim proizvodima.

Hranidba ovaca i koza obrocima usmjerenim u obogaćivanje mlijeka selenom

Suvremeno stočarstvo potiče visoku proizvodnju životinja što ih stavlja pod iznimno veliko opterećenje a i hranidbi daje daleko značajniju ulogu u prevladavanju ovih stresnih situacija. Postizanje optimalne koncentracije selena u obrocima životinja željeni nam je ali i vrlo zahtjevan cilj, s obzirom da je koncentracija selena u krmnim smjesama i travama ovisna o brojnim čimbenicima. Među mnogobrojnim poremećajima i bolestima koje uzrokuje nedostatak selena te različitim pristupima rješavanja tih problema, smatra se da je optimizacija njegove koncentracije u hrani najvažnija. Stoga će se u daljnjem tekstu rada pozornost usmjeriti na mogućnost uporabe metoda/postupaka vezanih za moguće hranidbeno modeliranje sadržaja selena u ovaca i koza.

Dodatak i učinak različitih izvora i koncentracija selena u obrocima ovaca i koza

Selen je u hrani za životinje uglavnom u obliku L-selenometionina, što je njegov prirodni oblik u tkivu biljaka i životinja (Rovers, 2014.). Dodatak selena u obroke životinja treba izvesti vrlo pažljivo i na kontroliran način kako bi se izbjegle neželjene posljedice po životinju. Naime, mogućnost dobivanja suprotnog učinka od željenog je vrlo izgledna pri bilo kakvoj pogrešci kod dodavanja selena u hranu. Naime, selen je jedan od najotrovnijih elemenata u relativno niskim koncentracijama, ali i istovremeno esencijalni mikronutrijent s važnom biološkom ulogom u organizmu životinja (Kieliszek, 2019.).

Najveća važnost pripisuje se apsorpciji selena u gastrointestinalnom traktu organizama. U crijevima se apsorbira oko 85 – 95 % količine selena unesenog hranom. Bioraspoloživost selena ovisi o obliku njegovoga dodatka u hrani. Organski spojevi selena apsorbiraju se na razini 90–95 %, dok su anorganski spojevi u prosjeku manje dostupni za 10 % (Kieliszek i Błazejak, 2016.).

Vrsta životinja također značajno utječe na apsorpciju selena. Tako je ona nešto bolja u monogastričnih životinja (45-95 %) za razliku od poligastričnih životinja (29-50 %; Aladrović i sur., 2021.). Pri odabiru koji izvor selena koristiti treba imati na umu da se u preživača u buragu pod utjecajem mikroflora i niske pH vrijednosti selen može pretvoriti u netopivi selenid ili elementarni selen čime se smanjuje njegova ukupna biodostupnost. Vodikov selenid se

oslobađa preko buraga i plinova putem crijeva, dok se elementarni selen gubi izmetom. Navedeno daje prednost organskim u odnosu na anorganske oblike selena zbog bolje apsorpcije (Shini i sur., 2015.). Istraživanje provedeno u Australiji na mliječnim kravama pokazalo je da je čak 66 % unesenog selena hranom eliminirano iz tijela urinom, izmetom i plinovima, 17 % se izluči mlijekom, a 17 % se ugradi u tkiva krava (Walker i sur., 2010.).

Dokazano je da dodatak selena u stočnoj hrani učinkovito štiti od povišenja krvnog tlaka kod životinja koje su redovito izložene djelovanju/trovanju teškim metalima, ali umanjuje pojavu nekrotičnih lezija u testisima i životinjskom fetusu (Żarczyńska i sur., 2013.). Navedeno ukazuje da selen ima ulogu kelatora teških metala stvaranjem toksičnih kompleksa selen-metalna (Zhang, 2019.).

Zbog nedostatnih koncentracija selena u krmivima, obroke je životinja potrebno obogatiti nekim od dodataka selena, što je poprilično sigurna metoda. Dva najčešća oblika u kojima se selen daje kao anorganski dodatak u obrocima su natrijev selenit i natrijev selenat, a od organskih oblika najvažniji je selenizirani kvasac u kojem je selenometionin dominantna aminokiselina (Antunović i sur., 2020.). Dodatak selena hranom ovisi o vrsti, dobi i produktivnosti životinja. Najčešće se u hranu dodaje u količinama od 0,10 do 0,30 mg/ kg selena (Erdotan i sur., 2017.) dok neki autori navode i veće količine selena koje se mogu dati u obrocima životinja (do 0,50 mg/kg). Popularna i sigurnija metoda obogaćivanja obroka životinja selenom je unos kvasca obogaćenog selenom/selenizirani kvasac, koji se proizvodi s umjerenim do visokim sadržajem selena. Selenizirani kvasac je uglavnom izvor selenometionina tj. organskog oblika s razinom probavljivosti od 70 do 80 % (Rovers, 2014.). On predstavlja bolje apsorbirani oblik ovog elementa, čiju apsorpciju pospješuju vitamini sadržani u biomasi kvasca (uglavnom vitamini B i E; Mc Sheehy i sur., 2006.). Selenometionin se ugrađuje u tjelesne bjelancevine, čime se opskrbljuje tijelo selenom (Tóth i Csapó, 2018.) te reverzibilno otpušta tijekom pojačanih metaboličkih napora ili smanjenog unosa u organizam (Schrauzer, 2000.). Životinje za razliku od biljaka i mikroorganizama ne mogu same sintetizirati selenometionin. Međutim, sposobne su sintetizirati selenocistein iz anorganskih i organskih spojeva selena. Navedeno nastaje kao rezultat prijenosa atoma selena iz selenometionina na serin, slično

kao u slučaju sumpornih aminokiselina, metionina i cisteina, s obzirom na njegove kemijske sličnosti sa sumporom (Kieliszek i sur., 2016.). Navedeni autori naglašavaju da se selenoaminokiseline, uglavnom selenometionin, mogu nespecifično ugraditi u proteine zamjenjujući sumporne aminokiseline što predstavlja bazen, za razliku od svih preostalih oblika selena, a time ga karakterizira i najveća bioraspoloživost u usporedbi s anorganskim oblicima selena. Primjerice, u ljudskom organizmu nakupljanje i zadržavanje selena koji potječe iz seleniziranog kvasca je između 75 i 90 % (Dumont i sur., 2006.). Također se naglašava da organski oblik selena ima najmanje tri puta manju toksičnost od anorganskih oblika (Erdođan i sur., 2017.). Sukladno tome, postoji značajan interes za nadopunu obroka životinja u laktaciji organskim selenom s obzirom na mogućnost obogaćivanja njihovoga mlijeka ovim elementom. Postoje također i istraživanja o navedenom koja su puno više provedena s mliječnim kravama (Heard i sur., 2007.; Calamari i sur., 2010.), nego s malim preživačima o kojima ćemo u daljnjem tekstu rada podrobnije pisati. U većini navedenih istraživanja korištena je viša koncentracija organskog selena od onog odobrenog u Europskoj uniji (maksimalno 0,2 mg organskog selena/kg ukupnog obroka s tim da koncentracija ukupnog selena (organski + anorganski) ne smije prijeći granicu od 0,5 mg/kg ukupnog obroka (EU, 2019.). Pri hranidbi mliječnih krava obrocima s dodatkom organskog selena ne samo da se povećala koncentracija selena u mlijeku nego je povećana i njegova bioraspoloživost (Muñiz-Naveiro i sur., 2006.; Calamari i sur., 2010.), što su autori pojasnili s različitom distribucijom selena u obogaćenom mlijeku. Weiss (2005.) ističe da je veća učinkovitost prijenosa metionina iz seleniziranog kvasca u mlijeko kada je i gotovo dva puta veći sadržaj metionina u mlijeku nego u proteinima krvi. Autori naglašavaju da se metionin iz seleniziranog kvasca lako ugrađuje u mliječne proteine. Meta analizu o utjecaju oralne suplementacije selena na koncentracije selena u mlijeku krava istražili su Ceballos i sur. (2009.). Autori ističu da su u istraživanjima pri dodatku seleniziranog kvasca u obroke životinja u Australiji i na Novom Zelandu korištene veće količine kvasca nego pri dodavanju anorganskih izvora selena uspoređujući ih sa sličnim istraživanjima provedenim u Europi i Sjevernoj Americi. U zaključku ove meta analize autori ističu da je razlog navedenome vjerojatno oprez od toksičnosti anorganskih oblika selena.

Kratkotrajan dodatak (20 dana) selena različitih oblika (proteinat, laktat, selenizirani kvasac) u obroke koza u laktaciji u istraživanjima provedenima u Češkoj (Pechova i sur., 2008.a) utjecao je na značajno povećanje koncentracija selena u mlijeku koza i to već od 7. do 20. dana tretmana (Tablica 7.). Pri dodatku selena u formi proteinata i laktata u obroke koza nije bilo međusobne razlike u koncentraciji selena u mlijeku, ali je dodatak seleniziranog kvasca koji je bogat selenometioninom pokazao najveću koncentraciju selena u mlijeku.

Tablica 7. Koncentracije selena u kozjem mlijeku ovisno o izvoru selena u obroku (Pechova i sur., 2008.a)

Table 7 Selenium concentrations in goat's milk depending on the source of selenium in the meal (Pechova et al., 2008a)

Vrsta uzorka Type of sample	Koncentracija Se, $\mu\text{g/l}$ Concentration Se, $\mu\text{g/l}$
Mlijeko Milk	12,53 \pm 3,69
Mlijeko (+ 250 mg Se) Milk (+ 250 mg Se)	25,90 \pm 6,30
Mlijeko (+ 250 mg Se proteinat) Milk (+ 250 mg Se proteinat)	11,70 \pm 3,69
Mlijeko (+ 250 mg Se laktat) Milk (+ 250 mg Se lactate)	13,14 \pm 3,54

Cilj istraživanja Pechová i sur. (2008.b) bio je pratiti utjecaj nadopunjavanja obroka koza u laktaciji različitim izvorima selena (natrijev selenit, selen proteinat) na sastav mlijeka i mliječnih proizvoda. Istraživanje je provedeno od 3 mjeseca gravidnosti sve do drugog mjeseca laktacije. U laktaciji koze su dobivale u pokusnim skupinama po 565 μg Se/dan/kozi različitih izvora. Dugotrajna suplementacija selenom u obliku natrijevog selenita/proteinata nije imala značajan utjecaj na koncentraciju selena u mlijeku koza (kontrola bez dodatka selena: 13,14 \pm 4,21 $\mu\text{g/L}$, anorganski selen: 12,50 \pm 5,59 $\mu\text{g/L}$ i organski selen: 12,47 \pm 3,71 $\mu\text{g/L}$). Također nisu utvrđene ni značajne promjene u koncentracijama selena u jogurtu i siru spravljanim od istoga mlijeka pojedinih skupina koza (jogurt: 17,13 \pm 5,40; 8,12 \pm 5,49 i 19,69 \pm 6,48 $\mu\text{g/kg}$ te sir: 68,79 \pm 7,14; 70,41 \pm 6,22 i 69,66 \pm 12,68 $\mu\text{g/kg}$). Autori su zaključili da dodatak selena u obliku natrijevog selenita i selen proteinata koji

premašuje fiziološke potrebe koza nije značajno utjecao na koncentraciju selena u mlijeku i mliječnim proizvodima.

Istraživanje Petrera i sur. (2009.) imalo je za cilj utvrditi učinke dodatka različitih izvora selena (selenizirani kvasac i natrij selenit) u količini od 0,26 mg/dan u hrani koza tijekom 112 dana laktacije. Oba izvora selena značajno su povećala aktivnost GPx te sadržaj selena u krvi i plazmi. Autori su utvrdili neznačajno blago povećanje koncentracija selena u mlijeku koza hranjenih dodatkom natrij selenita u usporedbi s kontrolom čiji je obrok sadržavao 0,13 mg/kg selena, ali je u skupini hranjenoj dodatkom seleniziranog kvasca u usporedbi s obje druge skupine utvrđena značajno veća koncentracija selena u mlijeku, a slično je zabilježeno i u siru. Nije bilo utjecaja provedenih hranidbenih tretmana na količinu i kemijski sastav mlijeka koza. Autori naglašavaju veću učinkovitost seleniziranog kvasca u usporedbi s natrij selenitom.

Dodatak selena u hranu koza, u istraživanju provedenom u Kini, povećao je proizvodnju mlijeka kada je organski selen (selenizirani kvasac) bio učinkovitiji od anorganskog (natrij selenit). S povećanjem koncentracije selena u hrani povećala se

i koncentracija selena u mlijeku koza, a najbolji je učinak imao organski selen. Naime, pri dodatku 0,2 i 0,4 mg/kg organskog odnosno anorganskog selena utvrđeno je povećanje koncentracija selena u mlijeku (prosječno 130 i 148 % odnosno 110 i 126 % u odnosu na kontrolu). Najbolji rezultati su postignuti 30 dana nakon početka istraživanja. Stoga Zhang i sur. (2018.) preporučuju da je dodatak organskog selena (0,4 mg/kg selena) u osnovnu hranu primjenjiv za obogaćivanje mlijeka selenom u Guanzhong mliječnim koza (Tablica 8.).

U istraživanju u Italiji (Tozzi i sur., 2016.) provedenom s dodatkom različitih izvora selena (selenizirani kvasac i natrij selenit) u hranu koza u količini od 0,14 mg/kg selena/ST tijekom 45 dana utvrđene su značajne promjene koncentracija selena u mlijeku. U skupini koza koja je hranjena obrocima s dodatkom seleniziranog kvasca značajno je povećana koncentracija selena u mlijeku u odnosu na skupinu hranjenu dodatkom natrij selenita (44,71, odnosno 39,29 $\mu\text{g/l}$). Koncentracija selena u mlijeku koza obje skupine hranjene s dodatkom različitih izvora selena bila je značajno veća u usporedbi s kontrolom koja je u obroku imala 0,07 mg/kg selena/ST, a u mlijeku 31,19 $\mu\text{g/l}$ selena. Utvrđen je također značajno

Tablica 8. Utjecaj izvora i razine dodatka selena na koncentraciju selena u mlijeku Guanzhong mliječne pasmine koza u Kini tijekom različitih stadija laktacije (Zhang i sur., 2018.)

Table 8 Effects of se sources and levels on the Se concentration of milk at different stages in Guanzhong dairy goats (Zhang et al., 2018)

Tretman sa selenom, mg/kg Selenium treatments, mg/kg	Koncentracija Se, ng/mL / Concentrations of Se, ng/mL		
	30. dan / Day 30	60. dan / Day 60	120. dan / Day 120
Kontrola (bez selena) Control (without selenium)	11,2	11,4 ^c	11,2 ^c
0,2 anorganski Se 0.2 inorganic Se	10,9	12,5 ^c	12,6 ^c
0,4 anorganski Se 0.4 inorganic Se	11,5	14,4 ^b	14,4 ^b
0,2 organski Se 0.2 organic Se	11,1	14,8 ^b	14,9 ^b
0,4 organski Se 0.4 organic Se	11,6	16,9 ^a	16,8 ^a
0,2 anorganski Se + 0,2 organski Se 0.2 inorganic Se + 0.4 organic Se	10,8	14,2 ^b	14,5 ^b
SEM	0,2	0,5	0,3
P – vrijednost P – values	0,84	0,004	0,001

SEM- standardna pogreška srednje vrijednosti; Standard error

veći prijenosom iz krvi u mlijeko u skupine koza hranjene dodatkom seleniziranog kvasca u odnosu na onu s natrij selenitom (31,29, odnosno 26,95 %), kao i značajno viši u kontrolnoj skupini u odnosu na obje pokusne skupine (49,66 %). Također su utvrđene i značajne razlike u koncentracijama selena u kozjem siru ovisno o izvoru selena u hrani kada je prosječna koncentracija selena u siru kontrolne skupine bila 230 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a u pokusnih skupina hranjenih dodatkom seleniziranog kvasca ili natrij selenita 353 $\mu\text{g}/\text{kg}$, odnosno 306 $\mu\text{g}/\text{kg}$. S obzirom na nešto slabije rezultate u koncentracijama selena u skupini hranjenoj s dodatkom natrij selenita autori su zaključili da je dodatak seleniziranog kvasca (organski izvor selena) učinkovitiji te da je to dobar put u uporabi obogaćenog kozjeg mlijeka selenom u cilju sprečavanja vrlo izraženog nedostatka selena u prehrani humane populacije.

Istraživanja Wang i sur. (2019.) provedena s mliječnim kozama u USA pri hranidbi s različitim razinama kvasca obogaćenog selenom (0; 0,23; 0,46 i 0,69 mg/kozi/danu) tijekom 21 dan pokazala su povećanje koncentracije selena u mlijeku s povećanjem dodatka kvasca obogaćenog selenom u hrani. U mlijeku koza hranjenih kvascem obogaćenim selenom u količini od 0,69 mg/dan značajno je povećana (dva puta) koncentracija selena u odnosu na kontrolnu skupinu (0,027 mg/kg : 0,014 mg/kg; $P < 0,05$). Autori naglašavaju da nije utvrđena promjena između hranidbenih tretmana u količini mlijeka te u njegovom masnokiselinskom profilu. Uz navedeno, značajno je poboljšan i antioksidacijski status koza hranjenih obrocima s dodatkom seleniziranog kvasca. Utvrđeno je linearno smanjenje koncentracija MDA, povećanje koncentracija ukupnog antioksidativnog kapaciteta te kvadratno povećanje koncentracija GPx u serumu.

Pri hranidbi mliječnih koza tijekom laktacije (do 180 dana nakon jarenja), u Poljskoj, obrocima s dodatkom (0,7 i 0,6 mg Se/kozi/dan) anorganskog (natrij selenit) i organskog selena (selenizirani kvasac) Reczyńska i sur. (2019.) su utvrdili dva puta povećanje u skupini hranjenoj organskim usporedno s anorganskim selenom na kraju istraživanja. Naime, na početku istraživanja utvrđene su slične koncentracije selena u mlijeku u skupini hranjenoj obrocima s dodatkom organskog odnosno anorganskog selena (11,1 odnosno 11,8 $\mu\text{g}/\text{l}$), dok je ona na kraju istraživanja značajno povećana i iznosila (31,8 : 16,1 $\mu\text{g}/\text{l}$; $P \leq 0,05$). Autori navode i povećanje

količina proizvedenog mlijeka za oko 100 kg (oko + 15 %), te sadržaja bjelančevina i masti za 6 i 3 kg (+24 i + 17 %) ali i smanjenje broja somatskih stanica za oko 22 % u mlijeku koza hranjenih obrocima s dodatkom organskog selena.

U istraživanju Mousaie i sur. (2017.) pri hranidbi ovaca, 5 tjedana prije i 5 tjedana nakon janjenja, obrocima s dodatkom selenometionina (5 mg Se-Met/ST) i selen-krom-metionina (3 mg Cr-Met/ST) utvrđena je značajno viša koncentracija selena u mlijeku (138 i 197 $\mu\text{g}/\text{l}$) u odnosu na mlijeko kontrolne skupine i skupine hranjene s dodatkom krom-metionina (30 i 26 $\mu\text{g}/\text{l}$). Također, nije utvrđen utjecaj hranidbenog tretmana na količinu i kompoziciju ovčjeg mlijeka.

Biofortifikacija krmiva selenom

Biofortifikacija je prirodna i sigurna metoda opskrbe životinja i ljudi mineralom/selenom. Međutim, potrebna je stroga kontrola koncentracije selena u suhoj tvari biljaka/usjeva. Ova klasična metoda se zove agronomska biofortifikacija a provodi se gnojidbom tala selenovim gnojivima na kojima se uzgajaju navedeni usjevi ili njihovom folijarnom primjenom/prihranom željenim mineralom, kao i predtretmanom sjemena. Biljke akumuliraju selen uglavnom u anorganskom obliku, a zatim sintetiziraju seleno-aminokiseline u selenometionin i tako postaju izvor njegovog organskog oblika za životinje (Lyons i sur., 2007.). Organski izvor selena je znatno sigurniji za ljude i životinje zbog manje mogućnosti njihovoga predoziranja pri konzumaciji biofortificiranih usjeva/biljaka selenom (Terry i sur., 2000.). Primjerice, biljke/usjevi koji rastu na tlima bogatim selenom ne sadrže više od 10 mg/kg u suhoj tvari selena. Većina biljaka sadrži samo 1-2 mg/kg selena, ali kako smo već ranije pojasnili postoje i biljke koje mogu skladištiti značajno veće količine selena.

Biofortifikacija se može kombinirati i s uzgojem sorata/genotipa s povećanom sposobnošću usvajanja mikroelemenata/selena u cilju povećanja njihove koncentracije u jestivim usjevima kao i poboljšanja prinosa na tlima nedostatnim/nedostupnim mikroelementima (Borg i sur., 2009.). Biofortifikacija biljaka je najčešće zastupljena u područjima gdje su tla deficitarna selenom i najviše se koristi u zemljama poput Australije, SAD-a, Novog Zelanda, Ujedinjenog Kraljevstva ili Finske, gdje su u nekima donešeni zakonski propisi o obveznom obogaćivanju mineralnih gnojiva selenom. Finska je jedna od prvih

zemalja koja je uvela u zakonske regulative obvezno korištenje gnojiva temeljenih na selenu zbog njegove niske koncentracije u okolišu/tlu te time i nedostatka u prehrani ljudi i hranidbi životinja (Alfthan et al. 2015.). Navedena mjera dovela je do povećanja koncentracija selena u jarih žitarica za 15 puta, a njihovom konzumacijom u mlijeku za 3 puta. Slična istraživanja provedena su i u Novom Zelandu, Velikoj Britaniji (Curtin i sur., 2006.; Lyons i sur., 2007.), pa i u Republici Hrvatskoj (Galić i sur., 2021.).

Primjena gnojiva na bazi selena je u malim količinama svega 10-20 g/ha selena s ciljem postizanja povoljnih učinaka biofortifikacije. U cilju kvalitetnije raspodjele i lakše primjene često se koriste neka komercijalna gnojiva, primjerice urea ili kalcijev nitrat, koja onda predstavljaju “nosač” komponentu gdje se selen umiješa (Ramkissoo i sur., 2019.). Navedena gnojidba dovodi do povećanja ukupnog i bioraspoloživog selena što povećava i koncentraciju selena u biljkama/usjevima koje rastu na tako gnojnim tlima (Broadley i sur., 2010.). Međutim, važno je istaknuti da samo oko 12 % koncentracija gnojiva selena unešenih u tlo biljke usvajaju jer je većina selena fiksirana u tlu te nije bioraspoloživa (Broadley i sur., 2010.). Stoga je za svaku fazu rasta biljaka potrebno ponoviti gnojidbu tla s navedenim gnojivima. Ros i sur. (2016.) ističu da je folijarna primjena gnojiva na bazi selena na biljkama/usjevima čak 8 puta učinkovitija nego klasična gnojidba tala navedenim gnojivima. Autori kao razlog navode brzinu procesa usvajanja i asimilacije selena čime se izbjegavaju kompleksni procesi koji se odvijaju u tlu te skraćuje vrijeme translokacije selena i poboljšava biodostupnost selena iz korijena do ploda biljke/usjeva (Ramkissoo i sur., 2019.).

Primjena i drugih agrotehničkih mjera (navodnjavanje) može povećati sadržaj selena u tlu, bilo pogodujući njegovoj boljoj topljivosti iz već postojećih mineralnih spojeva u tlu ili unošenjem selena u tlo pri natapanju vodom bogatom selenom (Bajaj i sur., 2011.). Također i biljni materijal bogat selenom može se koristiti kao zeleno gnojivo u cilju povećanja koncentracija selena u tlima ili kao dopunsko krmivo u obrocima životinja, ali uz obvezno utvrđivanje koncentracija selena u njima (Bañuelos i sur., 2009.). Biljke hiperakumulatori selena koje sadrže značajne količine selena u organskom obliku također mogu biti alternativa u praksi pri uzgoju kao usjev ili međuusjev kada će na kraju vegetacijske sezone svoje dijelove (listove, plodove..) odložiti na

tlo i time obogatiti tlo selenom (Wan i sur., 2018.). Smatra se da se biofortifikacija putem gnojidbe tala selenom provodi u područjima gdje je nedostatan sadržaj selena u tlu ispod 0,6 mg/kg, odnosno kada prevladavaju uvjeti u tlu koji ometaju njegovu bioraspoloživost biljkama (Gupta i Gupta, 2000.). Brojni su čimbenici koji utječu na uspjeh provođenja biofortifikacije. Prije svega to su metoda gojidbe sa selenom, količina/doza primijenjenog selena, izvor selena, sadržaj selena u tlu, vrsta/sorta usjeva, agrotehničke mjere provedene na tlu, okoliš i vremenski uvjeti, te faza rasta usjeva i korištenje i drugih mikronutrijenata (Bañuelos i sur., 2009.; D’Amato i sur., 2020.; Schiavon i sur., 2020.). Mogućnost navodnjavanja deficitarnih tala selenom vodama bogatim selenom također je jedna od mjera koja još uvijek nije u potpunosti zaživjela (Wu i sur., 2015.) s obzirom na nedostatak kompleksnijih istraživanja vezano za posljedice mogućeg bržeg oslobađanja selena u okoliš, osobito pri evapotranspiraciji čime je moguće izazvati onečišćenja okoliša. Inokulacija tla/sjemena korištenjem bakterija koje pospješuju rast biljaka/usjeva također može biti uspješna mjera u poboljšanju učinaka biofortifikacije selenom.

Zadnjih se godina provode istraživanja primjenom selenovih nanočestica u zamjenu s konvencionalnim selenovim gnojivima u cilju obogaćivanja biljaka/usjeva selenom (Juárez-Maldonado i sur., 2019.; Borowska i Jankowski, 2021.). Selenove nanočestice se razlikuju po obliku i veličini a sintetiziraju se od prekursora selena najčešće iz selenita i selenata, uz neke redukcijske tvari (npr. proteini, fenoli, alkoholi i amini) koje proizvode bakterije, gljive i biljni ekstrakti (Nayantara i Kaur, 2018.). Kako ističu Borowska i Jankowski (2021.) one su manje toksične od anorganskih izvora selena a budućim istraživanjima treba dodatno potvrditi ove navode.

U cilju smanjenja nedostatka selena u područjima s njegovim nedostatnim količinama u tlu koristi se biofortifikacija temeljena na razvoju uzgoja usjeva s visokim sadržajem selena. Prije svega se ona provodi u Finskoj, Ujedinjenom Kraljevstvu, Novom Zelandu, Malaviju, dijelovima Kine, Tibetu i Brazilu (Alfthan i sur., 2015.; Joy i sur., 2022.; Wu i sur., 2015.). Selenom obogaćeni usjevi često su bogati i brojnim drugim mineralima i antioksidacijskim spojevima koji su korisni za zdravlje ljudi te se takvim usjevima/hrani daje značajna prednost u usporedbi sa suplementacijom ljudi tabletama bogatim selenom (D’Amato i sur., 2020.).

Biljke koje se uzgajaju na livadama i pašnjaci- ma predstavljaju važan izvor hranjivih tvari u hranid- bi životinja, osobito preživača. Pri gnojidbi pašnjaka sa selenom Filley i sur. (2007.) su zaključili da bi s obzirom na sadržaj selena u biljkama s pašnjaka gnojnog natrijevim selenitom u količini od 0,6 do 2,2 kg/ha to mogla biti učinkovita metoda kvalitetne opskrbe životinja na ispaši selenom. Sadržaj selena u biljkama tijekom duljeg razdoblja također ovisi o vremenu provedene gnojidbe. Tako su McDowell i sur. (2002.) istaknuli da je dva tjedna nakon gno- jidbe s 1000 mg/Se/ha sadržaj selena u vlasulji bio 2,42 mg/kg, nakon 4 tjedna sadržaj se smanjio na 1,23 mg/kg, nakon 16 tjedana se još više smanjio na 0,28 mg/kg, a nakon 22 tjedna utvrđena je opti- malna koncentracija selena potrebna u hranidbi ži- votinja (0,17 mg/kg). Navedeni autori zaključuju da je razdoblje između primjene selenovih gnojiva na livadama i pašnjacima i vremena kada biljke postaju pogodne za hranidbu životinja dugo, a može biti sigurnije koristiti ovu metodu u jesen ili ju primijeniti zajedno s gnojidbom dušika u rano proljeće.

Placzek i sur. (2019.) iznose da je dokazano da se pri gnojidbi selenom (5-10 g/ha selena) u uzgoju žitarica, livada i pašnjaka povećava sadržaj selena u njima u cilju zadovoljavanja njihovih potreba.

Različita je i učinkovitost usvajanja i pretvorbe anorganskog u organski selen te sadržaj selena ovisno o vrsti biljke/usjeva, ali i klimatskim uvjetima, načinu uzgoja i samoj tehnologiji prerade/korištenja biljaka/usjeva (Broadley i sur., 2010.). Primjerice, selenati su pokretljiviji u otopini tla, dok su seleni- ti pokretljiviji i snažno adsorbirani željeznim i alu- minijevim oksidima i hidroksidima te se zbog toga zadržavaju u tlu asorpcijom u korist selenata, kao i drugih iona, poput sulfata (Fordyce, 2013.). White i sur. (2018.) ističu da sulfati mogu inhibirati usvaja- nje selena kod biljaka/usjeva i to najčešće selenata, ali na navedeno značajan utjecaj ima omjer S:Se u tlu. Međutim, fosfati primjerice mogu potaknuti mobilizaciju selena i povećati njegovu bioraspo- loživost samim biljkama (Fordyce, 2013.). Tako su žitarice vrlo učinkovite u nakupljanju selena u svo- jim sjemenkama/plodovima i to najčešće kao sele- nometionin (Broadley i sur., 2010.), dok, primjerice, mahunarke (soja i lucerna) nakupljaju selenometio- nin i selenocistein, ali ne i metilirane selenove ami- nokiseline (Chan i sur., 2010.; Hajiboland i Amjad, 2008.). Naime, Schrauzer (2003.) ističe da su naj- veće koncentracije selenometionina sadržane u

korijenu i zrnu biljke, dok listovi imaju manju koncen- traciju. Poznato je da primjenom natrijevog selenita dolazi do nakupljanja selenita u korijenu, a primje- nom natrijevog selenata organski oblici se nakuplja- ju u izdancima biljaka. Međutim, ako su u tlu dostup- na oba oblika selena pri uzgoju pšenice na takvim tlima značajno se više unosi selenat. S obzirom na sadržaj selena u biljkama Hawkesforda i Zhao (2007.) ističu da se u žitaricama koje sadrže ispod 0,02 mg/kg selena u suhoj tvari smatra nedostat- nim, sadržaj selena od 0,02 do 0,04 mg/kg niskim, a sadržaj od 0,04 do 0,1 mg/kg srednje do visok, dok je sadržaj iznad 0,1 mg/kg previsok.

Istraživanje Acuti-ja i sur. (2019.) provedeno je u Italiji sa Sarda ovacima u laktaciji koje su hra- njene peletiranom krmnom sjesom (350 g/dan) kojoj je dodano lišće masline obogaćeno selenom (204g lista/kg). Istraživanje je trajalo 56 dana, a u krmnu smjesu su dodani listovi maslina čija su stabla tretirana selenatom (sadržaj selena u listu 7,83 mg/kg) uz sijeno lucerne po volji. Utvrđeno je značajno povećanje količine mlijeka u pokusnih ovaca (1,58:1,46 L), te povećanje koncentracije se- lena u mlijeku i krvi kao i aktivnosti SOD-a u krvi, ali nije bilo promjena u BCS-u, sastavu mlijeka i krvnim pokazateljima. U zaključku autori navode da oksidativni status istraživanih ovaca u laktaciji nije bio značajno promijenjen.

Vrlo je malo istraživanja vezano za učinke biofor- tifikacije na brojne druge komponente/hranjive tvari koje sadržavaju biljke/usjevi. Ove učinke posebno je važno istražiti s obzirom da usjevi/hrana obogaće- na selenom sadrži brojne druge hranjive tvari važne za zdravlje životinja i ljudi, kao što su drugi mine- rali i antioksidacijske komponente. Navedeno može povećati hranidbenu vrijednost obogaćenih krmiva stoga je provođenje sveobuhvatne analize utjecaja biofortifikacije sa selenom na zdravlje ljudi i životinja neophodno (Newman i sur., 2019.).

Pri korištenju biofortificiranih krmivima oboga- ćenih selenom u obrocima ovaca i koza ciljano se želi povećati koncentracija selena u krvi istih što će pridonijeti i poboljšanju proizvodnih i zdravstvenih učinaka ali i dobivanje željenih koncentracija selena u njihovim proizvodima (mlijeku) te zadovoljavanju potreba za selenom humane populacije. Poznato je da humana populacija svoje potrebe u selenu u najvećoj mjeri osigurava konzumacijom raznovrsne hrane biljnog i životinjskog podrijetla. Navedena istraživanja koja koriste biofortificirana krmiva sa se-

lenom u hranidbi malih preživača u pravcu obogaćivanja njihovoga mlijeka selenom imaju opravdanost i kroz prizmu zadovoljavanja potreba humane populacije za prirodnim izvorom selena.

Buduća istraživanja potrebno je usmjeriti u proučavanje biofortificiranih usjeva sa selenovim nanočesticama, zatim biofortifikaciju provoditi s više vrsta nutrijenata, osobito onih esencijalnih za ljude, rabiti mikrobiološku integraciju agronomske biofortifikacije i optimiziranja biofortifikacije sa selenom u nepovoljnim uvjetima. Navedenim postupcima će se proizvesti hrana vrhunske kvalitete obogaćena zdravim spojevima selena, ali i drugih željenih komponenti (Schiavon i sur., 2020.).

Primjeri korištenja mlijeka obogaćenog selenom u prehrani ljudi

Selen se smatra esencijalnim elementom u tragovima od temeljne važnosti za ljude i životinje. Kako je nedostatak selena jako izražen i široko rasprostranjen među humanom populacijom u svijetu potrebno ga je nadoknaditi dodavanjem u obroke/proizvode obogaćene selenom ili korištenjem biomase stanica kvasca obogaćenog selenom u prehrani (Kieliszek, 2019.).

U dostupnoj literaturi nema istraživanja koja su koristila obogaćeno mlijeko malih preživača selenom u prehrani ljudi. Međutim, kako je to novi smjer koji bi se mogao vrlo uspješno implementirati u daljnjem tekstu ovoga poglavlja prikazat ćemo dostupna istraživanja koja su koristila kravlje mlijeko obogaćeno selenom u prehrani ljudi te ukazati na moguće prednosti/nedostatke njegove uporabe.

Obogaćivanje mlijeka selenom mora se pozorno provoditi ne samo zbog osiguranja njegove željene koncentracije nego i zbog izbjegavanja prekomjernih koncentracija koje mogu biti toksične. Selen iz mlijeka i mesa je visoko biorasploživ za humanu populaciju. Stoga obogaćivanje hrane selenom, u ovom slučaju mlijeka, može značajno povećati njegovu koncentraciju u mlijeku i poboljšati opskrbljenost humane populacije njime čime će doći do postizanja njegovih optimalnih koncentracija. Cobo-Angel i sur. (2014.) ističu da je hranidbenim modifikacijama moguće relativno lako promijeniti koncentracije selena u mlijeku krava u željenom pravcu. Navedeni autori naglašavaju da je učinkovitiji prijenos selena iz kvasca obogaćenog selenom (organski izvor) u mlijeko u usporedbi s anorganskim izvorom (natrijev selenit/selenat). Ljudski or-

ganizam lakše apsorbira organske spojeve u usporedbi s anorganskim spojevima (Kieliszek, 2019.). Bojazan postoji pri supranutritivnom unosu selena (unošenje značajno viših koncentracija selena od fizioloških potreba) jer navedeno može uzrokovati različite bolesti i poremećaje u humane populacije koja već ima odgovarajući unos selena.

Brojne studije su pokazale da u procesu obogaćivanja mlijeka preživača (Ocak i Rajedram, 2013.), prije svega krava, ali i manji broj provedenih s kozama i ovacama, pri uporabi različitih izvora selena u hrani, ne utječe na količinu te senzorna ili fizikalno-kemijska svojstva mlijeka i mliječnih proizvoda. Bez obzira na navedeno već spomenute pokazatelje potrebno je uvijek pratiti u procesu obogaćivanja mlijeka selenom. Također je potrebno reći da su još uvijek u fazi istraživanja i procesu razvoja i određene kombinacije pripravaka na bazi selena. Međutim, one su ipak znatno skuplje i duže je vrijeme postizanja željenoga rezultata u odnosu na izravno dodavanje, prije svega organskog selena u hranu mliječnih životinja, ali i korištenje biofortificiranih krmiva sa selenom u njihovoj hranidbi u cilju obogaćivanja mlijeka selenom.

Fermentirana hrana/mlijeko sadrži bakterije mliječne kiseline koje nakupljaju značajne količine selena, slično kvascu. Azorín (2020.) te Alzate i sur. (2010.) ističu da mlijeko i njegovi proizvodi (sir, jogurt) mogu biti uspješan izvor selena kroz njihovo obogaćivanje sa selenom za poboljšanje unosa organskoga selena u humanoj populaciji.

Gonzalez-Arrojo i sur. (2016.) su izvijestili da se obogaćivanjem kravljega mlijeka selenom povećava i sadržaj funkcionalnih hranjivih tvari u mlijeku poboljšavajući njegovu hranidbenu vrijednost, što pozitivno utječe na zdravlje konzumenata. Stoga se mlijeko obogaćeno selenom može smatrati "funkcionalnom hranom". Međutim, u procesu obogaćivanja mlijeka selenom ne smiju se mijenjati druga svojstva mlijeka, primjerice sadržaj elemenata u tragovima. Navedeni autori su zaključili da obogaćivanje kravljega mlijeka selenom nije utjecalo na sadržaj ostalih elemenata u tragovima (Co, Cu, I i Zn).

Prehrana je glavni čimbenik koji doprinosi razvoju imunokompetencije. Tako su Pfrimer i sur. (2018.) u prehrani starijih osoba kravljim mlijekom obogaćenim selenom i vitaminom E tijekom 12 tjedana utvrdili pozitivan utjecaj na stabilnost nekih upalnih medijatora te moduliranje citokina.

Neto i sur. (2019.) su proveli dvije studije o učincima korištenja kravljega mlijeka bioobogaćenog antioksidansima (selenom i vitaminom E) na zdravlje djece tijekom 60 dana. Konzumacija kravljeg mlijeka obogaćenog selenom i vitaminom E u djece značajno je utjecala na povećanje koncentracija seleno i vitamina E u krvi. Povećanje broja trombocita i limfocita u krvi bilo je u djece koja su konzumirala mlijeko krava hranjenih obrokom s dodatkom suncokretovog ulja te seleno i vitamina E. Autori su zaključili da se konzumacijom bioobogaćenog kravljega mlijeka povećava koncentracija seleno i vitamina E u krvi u djece, što može biti korisno za njihovo zdravlje.

Starenjem humane populacije sve je veći broj oboljelih od raka te dolazi do ispoljavanja drugih imunoloških poremećaja stoga primjena seleno u hranidbi mliječnih životinja može biti učinkovita strategija za proizvodnju mlijeka obogaćenog selenom koje će se rabiti u prehrani humane populacije (Mousaie i sur., 2019.). Naime, utvrđeno je da su bjelančevine mlijeka obogaćenog selenom visoko bioraspložive i potencijalno vrlo učinkovite u smanjenju bolesti, primjerice raka debelog crijeva (Walker i sur., 2010.).

Hu i sur. (2011.) su uspoređivali učinke dodatka (150 mg/dan) mliječnog proteina obogaćenog selenom s kvascem (selenizirani kvasac) u ljudi tijekom 6 tjedana kada je slijedila pauza od 6 tjedana. Autori su zaključili da je mliječni protein obogaćen selenom učinkovito regulirao ekspresiju nekoliko rektalnih selenoproteina relevantnih za rizik od CRC (kolorektalni karcinom).

ZAKLJUČAK

Analizom dostupne literature može se zaključiti da su metode/postupci usmjereni u obogaćivanje mlijeka malih preživača selenom za preporuku. Prije svega su to dodavanje organskih izvora seleno u hranu ili provođenje postupka biofortifikacije krmiva selenom koji slovi kao prirodni postupak čime se postižu pozitivni učinci na zdravlje životinja, kao i pozitivni učinci pri konzumaciji mlijeka obogaćenog selenom i u ljudi, osobito pri dužem nedostatku seleno u hrani.

LITERATURA

1. Abdel-Raheem, S. M., Mahmoud, G. B., Senosy, W., El-Sherry, T. M., (2019.): Influence of vitamin E and selenium supplementation on the performance, reproductive indices and metabolic status of Ossimi ewes. *Slov. Vet. Res.*, 56, Suppl. 22: 353–63.
2. Acuti, G., Forte, C., D'Amato, R., Beghelli, D. Regni, L., Rueca, F., Proietti, P., Businelli, D. Trabalza-Marinucci, M. (2019.): Use of selenium-enriched olive leaves in sheep diets: effects on performance, oxidative status and milk and plasma selenium levels. *Book of Abstract of 23rd Congress of Animal Science and Production Association*, Soreento, June 11-14, 2019. pp. 88., *Italian J. Anim. Sci.*, 18, suppl. 1.
3. Aladrović, J., Lozančić, I., Lojkić, M., Pušić, I., Pađen, L., Prevendar Crnić, A. (2021.): Fiziološki i toksični učinci seleno u životinja. *Hrvatski veterinarski vjesnik*, 29(1): 22-31.
4. Alexander, J., Meltzer, H. M. (1995.): Selenium. In: Oskarsson A Ed. *Risk evaluation of essential trace elements - essential versus toxic levels of intake*. Copenhagen: Nordic Council of Ministers, Nord, 18: 15-65.
5. Alfthan, G., Euroala, M., Ekholm, P., Venäläinen, E.R., Root, T., Korkalainen, K., Hartikainen, H., Salminen, P., Hietaniemi, V., Aspila, P., Aro, A. (2015.): Effects of nationwide addition of selenium to fertilizers on foods, and animal and human health in Finland: From deficiency to optimal selenium status of the population. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 31: 142-147.
6. Alzate, A, Pérez-Conde, M. C., Gutiérrez, A. M., Camara, C. (2010.): Selenium-enriched fermented milk: A suitable dairy product to improve selenium intake in humans. *International Dairy Journal*, 20: 761-769.
7. Antunović, Z., Steiner, Z., Vegara, M., Šperanda, M., Steiner, Z., Novoselec, J. (2010.): Concentration of selenium in soil, pasture, blood and wool of sheep. *Acta Vet-Beograd*, 60: 263-271.
8. Antunović, Z., Klapac, T., Čavar, S., Šperanda, M., Pavić, V., Novoselec, J., Klir, Ž. (2013.): Status of selenium and correlation with blood GSH-Px in goats and their kids in organic breeding fed with different levels of organic selenium. *Arch. Anim. Breed.*, 56: 169–177.
9. Antunović, Z., Marić, I., Novoselec, J., Lončarić, Z., Mioč, B., Engler, M., Kerovec, D., Samac, D., Klir, Ž. (2016.): Effect of lactation stage on the concentration of essential and selected toxic elements in milk of Dubrovačka ruda - Croatian endangered breed *Mljekarstvo*, 66(4): 312-321.
10. Antunović, Z., Novoselec, J., Klir Šalavardić, Ž. (2020.): Obogaćivanje janječeg mesa selenom. *Krmiva*, 62(2): 85-96.

11. Antunović, Z., Novoselec, J., Klir Šalavardić, Ž. (2021.): Primjena biofortificiranih krmiva obogaćenih mikroelementima u hranidbi ovaca. 23. savjetovanje uzgajivača ovaca i koza u Republici Hrvatskoj. 30.9. – 1.10.2021. Rabac, Zbornik radova, 75-86.
12. Azorín, A., Madrid, J., Martínez, S., López, M., Belén López, M., López, J., Hernández, F. (2020.): Can Moderate Levels of Organic Selenium in Dairy Cow Feed Naturally Enrich Dairy Products? *Animals*, 10, 2269.
13. Bajaj, M., Eiche, E., Neumann, T., Winter, J., Gallert, C. (2011.): Hazardous concentrations of selenium in soil and groundwater in North-West India. *J. Haz. Mater.*, 189(3): 640-646.
14. Benemariya, H. Robberecht, H., Deelstra, H. (1993.): Zinc, copper, and selenium in milk and organs of cow and goat from Burundi, Africa. *Sci. Total. Environ.*, 128: 83–98.
15. Bañuelos, G. S., Robinson, J., Da Roche, J. (2009.): Developing selenium-enriched animal feed and biofuel from canola planted for managing Se-laden drainage waters in the Westside of Central California. *Int. J. Phytorem*, 12: 243–254.
16. Borg, S., Brinch-Pedersen, H., Tauris, B., Holm, P. B. (2009.): Iron transport, deposition and bioavailability in the wheat and barley grain. *Plant and Soil*, 325 (1-2): 15-24.
17. Borowska, K., Koper, J., Grabowska, M. (2012.): Impact of farmyard manure and different doses of nitrogen on the availability of selenium by spring barley (*Hordeum vulgare* L.). *Ecol Chem Eng A.*, 19(6): 547-554.
18. Borowska, M., Jankowski, K. (2021.): Green synthesis of selenium nanoparticles: characterization and application in Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds, 2: 171-190.
19. Boyd, R. (2011.): Selenium stories. *Nature Chem.* 3, 570.
20. Bratakos, M., Zafirooulos, T., Viskos, P., Ioannou, P. (1987.): Selenium in foods produced and consumed in Greece. *J. Food Sci.*, 52: 817–822.
21. Broadley, M. R., Alcock, J., Alford, J., Cartwright, P., Foot, I., Fairweather-Tait, S. J., Hart, D. J., Hurst, R., Knott, P., McGrath, S. P., Meacham, M. C. (2010.): Selenium biofortification of highyielding winter wheat (*Triticum aestivum* L.) by liquid or granular Se fertilisation. *Plant Soil*, 332: 5–18.
22. Calamari, L., Petrerá, F., Bertin, G. (2010.): Effects of either sodium selenite or Se yeast (Sc CNCM I-3060) supplementation on selenium status and milk characteristics in dairy cows. *Livest. Sci.*, 128: 154–165.
23. Capra, S. (2006.): Nutrient Reference Values for Australia and New Zealand: Including Recommended Dietary Intakes. Commonwealth of Australia. Canberra, Australia
24. Ceballos, A., Sánchez, J., Stryhn, H., Montgomery, J. B., Barkema, H. W., Wichtel, J. J. (2009.): Meta-analysis of the effect of oral selenium supplementation on milk selenium concentration in cattle. *J. Dairy Sci.*, 92: 324–342.
25. Chan, Q., Afton, S. E., Caruso, J. A. (2010.): Selenium speciation profiles in selenite-enriched soybean (Glycine Max) by HPLC ICPMS and ESI-ITMS. *Metallomics*, 2(2): 147–153.
26. Chauhan, R., Awasthi, S., Srivastava, S., Dwivedi, S., Pilon-Smits, E.A.H., Dhankher, O.P., Rudra, D. (2019.): Understanding selenium metabolism in plants and its role as a beneficial element. *Crit Rev Environ Sci Tech.*, 49: 1937–1958.
27. Chia, J., Burrow, K., Carne, A., McConnell, M., Samuelsson, L., Day, L., Young, W., El-Din, A., Bekhit, A. (2017.): Minerals in Sheep Milk. Milk as a functional food from nonbovine sources. *Nutrients in Dairy and Their Implications for Health and Disease*. Elsevier Inc. 345-362.
28. Cobo-Angel, C., Witchel, J., Ceballos-Márquez, A. (2014.): Selenium in milk and human health. *Animal Frontiers*, 4(2): 38–43.
29. Combs, G. F. Jr. (2000.): Food system-based approaches to improving micronutrient nutrition: the case for selenium. *Biofactors*, 12(1–4): 39–43.
30. Curtin, D. R., Hanson, T. N., Lindley, R. C. (2006): Butler Selenium concentration in wheat (*Triticum aestivum*) grain as influenced by method, rate, and timing of sodium selenate application. *New Zeal J Crop Hort Sci.*, 34: 29–339.
31. D'Amato, R., Regni, L., Falcinelli, B., Mattioli, S., Benincasa, P., Dal Bosco, A., Pacheco, P., Proietti, P., Troni, E., Santi, C., Businelli, D. (2020.): Current Knowledge on Selenium Biofortification to Improve the Nutraceutical Profile of Food: A Comprehensive Review. *J. Agric. Food Chem.*, 68: 4075–4097.
32. Debski, B., Picciano, M. F., Milner, J. A. (1987.): Selenium content and distribution of human, cow and goat milk. *J. Nutr.*, 117: 1091–1097.
33. Dumont, E., Vanhaecke, F., Cornelis, R. (2006.): Selenium speciation from food source to metabolites: A critical review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385: 1304–1323.
34. Erdoğan, S., Karadaş, K., Yilmaz, A., Karaca, S. (2017.): The effect of organic selenium in feeding of ewes in late pregnancy on selenium transfer to progeny. *R. Bras. Zootec.*, 46, 2: 147-155.

35. EU Commission Implementing Regulation (EU) 2019/804 of 17 May 2019 Concerning the Renewal of the Authorisation of Organic form of Selenium Produced by *Saccharomyces Cerevisiae* CNCM I-3060 and of Selenomethionine Produced by *Saccharomyces Cerevisiae* NCYC R397 as Feed Additives for All Animal Species and Repealing Regulations (EC) No 1750/2006 and (EC) No 634/2007 (Text with EEA Relevance).
36. Fernández-Martínez, A., Charlet, L. (2009.): Selenium bioavailability and cycling in the environment: A structural chemist's point of view. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 8: 81–110.
37. Filley, S. J., Peters, P. A. S., Bouska, C., Pirelli, G., Oldfield, J. (2007.): Selenium fertilization of pastures for improved forage selenium content. *PAS*, 23: 144–147.
38. Finley, J. W. (2006.): Bioavailability of selenium from foods. *Nutr. Rev.*, 64: 146–151.
39. Fisini, V. I., Papazyan, T. T., Surai, P. F. (2009.): Producing selenium-enriched eggs and meat to improve the selenium status of the general population. *Critical Reviews in Biotechnology*, 29(1): 18–28.
40. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine: Dietary reference intakes for vitamin C, vitamin E, selenium, and carotenoids. A report of the Panel on Dietary Antioxidants and Related Compounds, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and Interpretation and Uses of Dietary Reference Intakes, and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes. 2000, Washington, DC: National Academy Press, 1–20.
41. Fordyce, F. M. (2005.): Selenium Deficiency and Toxicity in the Environment; Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P., Eds.; Elsevier Academic Press: Amsterdam, NY, USA, pp. 373–416.
42. Fordyce, F. M. (2013.): Selenium deficiency and toxicity in the environment. *Essentials of medical geology*, revised edn. Dordrecht: Springer, 375–416.
43. Galić, L., Vinković, T., Ravnjak, B., Lončarić, Z. (2021.): Agronomic Biofortification of Significant Cereal Crops with Selenium—A Review. *Agronomy* 11, 1015.
44. Gavrilović, B. (1982.): Važnost količine selena u tlu i krmivima u odnosu na pojavu nekih bolesti goveda, svinja i ovaca. *Stočarstvo*, 36(11–12): 409–420.
45. Giri, J., Jeyanthi, G. P., Selvi, S. (1988.): Evaluation of selenium and chromium content in selected foods. *Ind. J. Nutr. Dietet.*, 25: 140–143.
46. González-Arrojo, A., Soldado, A., Vicente, F., Sánchez, M. L. F., Sanz-Medel, A., Delgado, B. R. (2016.): Changes on Levels of Essential Trace Elements in Selenium Naturally Enriched Milk. *Journal of Food and Nutrition Research*, 4(5): 303–308.
47. Gupta, U. C., Gupta, S. C. (2000.): Selenium in soils and crops, its deficiencies in livestock and humans: Implications for management. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(11–14): 1791–1807.
48. Hajiboland, R., Amjad, L. (2008.): The effects of selenate and sulphate supply on the accumulation and volatilization of Se by cabbage, kohlrabi and alfalfa plants grown hydroponically. *Agric. Food Sci.*, 17(2): 177–189.
49. Hampel, K., Schöne, F., Böhm, V., Leiterer, M., Jahreis, G. (2004.): Composition and nutritional importance of sheep milk and sheep milk products. *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, 11: 425–430.
50. 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(4): 309–318.
51. Hawkesford, M. J., Zhao, F. J. (2007.): Strategies for increasing the selenium content of wheat. *J. Cereal Sci.*, 46: 282–292.
52. Heard, J. W., Stockdale, C. R., Walker, G. P., Leddin, C. M., Dunshea, F. R., McIntosh, G. H., Shields, P. M., McKenna, A., Young, G. P., Doyle, P. T. (2007.): Increasing selenium concentration in milk: Effects of amount of selenium from yeast and cereal grain supplements. *J. Dairy Sci.*, 90: 4117–4127.
53. Herrera, M. A., Peláez, P., Fresno, M., Rodríguez, E., Darias, J., Diaz, C. (2006.): Mineral and trace element concentrations of dairy products from goats' milk produced in Tenerife (Canary Islands). *International Dairy Journal*, 16: 182–185.
54. Hu, Y., McIntosh, G. H., Leu, R. K. L., Upton, J. M., Woodman, R. J., Young, G. P. (2011.): The influence of selenium-enriched milk proteins and selenium yeast on plasma selenium levels and rectal selenoprotein gene expression in human subjects. *British Journal of Nutrition*, 106: 572–582.
55. Johansson, L., Åkesson, B., Alexander, J. (1997.): Availability of selenium from soils in relation to human nutritional requirements in Sweden – Is there a need for supplementation. Report. Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, 104 pp.
56. Jones, G. D., Droz, B., Greve, P., Gottschalk, P., Poffet, D., McGrath, S. P., Seneviratne, S. I., Smith, P., Winkel, L. H. E. (2017.): Selenium deficiency risk predicted to increase under future climate change. *PNAS*, 114(11): 2848–2853.

57. Joy, E. J. M., Kalimbara, A. A., Sturgess, J., Banda, L., Chiutsi-Phiri, G., Manase, H., Gondwe, J., Ferguson, E. L., Kalumikiza, Z., Bailey, E. H., Young, S. D., Matandika, L., Mfutso-Bengo, J., Millar, K., Niksic, M., Segovia de la Revilla, L., Likoswe, B. H., Phuka, J. C., Phiri, F. P., Lark, R. M., Gashu, D., Langley-Evans, S. C., Ander, E. L., Lowe, N. M., Dangour, A. D., Nalivata, P. C., Broadley, M. R. Allen, E. (2022.): Biofortified Maize Improves Selenium Status of Women and Children in a Rural Community in Malawi: Results of the Addressing Hidden Hunger With Agronomy Randomized Controlled Trial. *Front. Nutr.*, 8: 788096.
58. Juárez-Maldonado, A., Ortega-Ortíz, H., Morales-Díaz, A. B., González-Morales, S., Morelos-Moreno, Á., Cabrera-De la Fuente, M., Sandoval-Rangel, A., Cadenas-Pliego, G., Benavides-Mendoza, A. (2019.): Nanoparticles and nanomaterials as plant biostimulants. *Int. J. Mol. Sci.*, 20(1): 162.
59. Kapila, R., Kavadi, P. K., Kapila, S. (2013.): Comparative evaluation of allergic sensitization to milk protein of cow, buffalo and goat. *Small Ruminant Research* 112: 191–198.
60. Kappel, L. C., Ingraham, R. H., Morgan, E. B., Dixon, J. M., Zeringue, L., Wilson, D., Babcock, D. K. (1984.): Selenium concentrations in feeds and effects of treating pregnant Holstein cows with selenium and vitamin E on blood selenium values and reproductive performance. *American Journal of Veterinary Research* 45: 691–694.
61. Karwacka, A., Dullin, P., Galbas, M. (2014.): The effects of selenium deficiency in animals. *Adv. Biochem.*, 60(3): 365-370.
62. Khanal, D.R.; Knight, A.P. (2010.): Selenium: Its role in livestock health and productivity. *J. Agric. Environ.*, 11: 101–106.
63. Kieliszek, M. (2019.): Selenium–Fascinating Microelement, Properties and Sources in Food. *Molecules*, 24: 1298.
64. Kieliszek, M., Błażejczak, S. (2016.): Current Knowledge on the Importance of Selenium in Food for Living Organisms: A Review. *Molecules*, 21: 609.
65. Kieliszek, M.; Błażejczak, S. (2013.): Selenium: Significance, and outlook for supplementation. *Nutrition*, 29: 713–718.
66. Knowles, S. O., Grace, N. D., Knight, T. W., McNabb, W. C., Lee, J. (2004.): Adding nutritional value to meat and milk from pasture-fed livestock. *N. Z. Vet. J.*, 52: 342–351.
67. Kryczyk, J., Zagrodzki, P. (2013.): Selen w chorobie Gravesa-Basedowa. *Postepy Hig. Med. Dosw.*, 67: 491–498.
68. Li, S., Xiao, T., Zheng, B. (2012.): Medical geology of arsenic, selenium and thallium in China. *Sci. Total Environ.*, 421–422: 31–40.
69. Lima, L. W., Pilon-Smits, E. A. H., Schiavon, M. (2018.): Mechanisms of selenium hyperaccumulation in plants: A survey of molecular, biochemical and ecological cues. *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.*, 304-416.
70. Lönnerdal, B., Vargas-Fernández, E., Whitacre, M. (2017.): Selenium fortification of infant formulas: Does selenium form matter? *Food Funct.*, 8: 3856–3868.
71. Lyons, M. P., Papazyan, T. T., Surai, P. F. (2007.): Selenium in food chain and animal nutrition: Lessons from nature-review. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.*, 20(7): 1135-1155.
72. Malagoli, M., Chiavon, M., dall'Acqua, S., Pilon-Smit, E. A. H. (2015.): Effects of selenium biofortification on crop nutritional quality. *Front. Plant Sci.*, 6: 280.
73. McDowell, L. R., Valle, G., Cristaldi, L., Davis, P. A., Rosendo, O., Willinson, N. S. (2002.): Selenium availability and methods of selenium supplementation for grossing ruminants. *Proc. 13 Annual. Florida Ruminant Nutrition Symp.*, 86-102.
74. Mc Sheehy, S.; Yang, L.; Mester, Z. (2006.): Selenomethionine extraction from selenized yeast: An LC-MS. Study of the acid hydrolysis of a synthetic selenopeptide. *Microchim. Acta (MCA)*, 155: 373–377.
75. Mehdi, Y.; Hornick, J. L.; Istasse, L.; Dufrasne, I. (2013.): Selenium in the environment, metabolism and involvement in body functions. *Molecules*, 18: 3292–3311.
76. Mehdi, Y., Dufrasne, I. (2016.): Selenium in Cattle: A Review. *Molecules*, 21: 54.
77. Merja, E., Alfthan, G., Aro, A., Ekholm, P., Hietaniemi, V., Rainio, H., Rankanen, R., Venäläinen, E. R. (2003.): Results of the Finnish selenium monitoring program 2000– 2001. *Agric. Food Res. Reports*, 36.
78. Miedico, O., Tarallo, M., Pompa, A. E., Chiaravalle, A. E. (2016.): Trace elements in sheep and goat milk samples from Apulia and Basilicata regions (Italy): Valuation by multivariate data analysis. *Small Ruminant Research*, 135: 60-65.
79. Minson, D. J. (1990.): *Forage in Ruminant Nutrition*. Academic Press, New York, 295-382.
80. Moeini, M. M., Jalilian, M. T. (2014.): Effect of selenium and vitamin e injection during late pregnancy on immune system and productive performances of Sanjabi ewes and their lambs. *Global J. Anim. Sci. Res.*, 2(3): 210-219.

81. Mousaie, A., Valizadeh, R., Chamsaz, M. (2017.): Seleniummethionine and chromium-methionine supplementation of sheep around parturition: impacts on dam and offspring performance. *Archives of Animal Nutrition* 71(2): 134-149.
82. Muñiz-Naveiro, Ó., Domínguez-González, R., Bermejo-Barrera, A., Bermejo Barrera, P., Cocho, J. A., Fraga, J. M. (2006.): Study of the bioavailability of selenium in cows' milk after a supplementation of cow feed with different forms of selenium. *Anal. Bioanal. Chem.* 385: 189–196.
83. Navarro-Alarcon, M., Cabrera-Vique, C. (2008.): Selenium in food and the human body: A review. *Sci. Total Environ.*, 400: 115–141.
84. Nayantara Kaur, P. (2018.): Biosynthesis of nanoparticles using ecofriendly factories and their role in plant pathogenicity: a review. *Biotech Res Innov* 2, 1: 63–73.
85. Nazemi, L., Nazmara, S., Eshraghyan, M.R., Nasseri, S., Djafarian, K., Yunesian, M., Sereshti, H., Moameni, A., Shahtaheri, S.J. (2012.): Selenium status in soil, water and essential crops of Iran. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, 9: 1–11.
86. Neto, A. S., Salles, M. S. V., Junior, L. C. R., Cozzolini, S. M. F., Goncalves, M. T. M., Junior, J. E. F., Zanetti, M. A. (2019.): Increasing Selenium and Vitamin E in Dairy Cow Milk Improves the Quality of the Milk as Food for Children. *Nutrients*, 11: 12-18.
87. Newman, R., Waterland, N., Moon, Y., Tou, Y. C. (2019.): Selenium Biofortification of Agricultural Crops and Effects on Plant Nutrients and Bioactive Compounds Important for Human Health and Disease Prevention – a Review. *Plant Foods for Human Nutrition*. 74, 4: 449-460.
88. Novoselec, J., Klir, Ž., Domaćinović, M., Lončarić, Z., Antunović, Z. (2018.): Biofortification of feedstuffs with microelements in animal nutrition. *Poljoprivreda* 24(1): 25-34.
89. NRC. (2007.): *Nutrient Requirements of Dairy Cattle*. 9th Ed. National Academy Press, Washington, DC, USA.
90. Ocak, E., Rajendram, R. (2013.): Fortification of Milk with Mineral Elements. U: Preedy V., Srirajakanthan R., Patel V. (eds) *Handbook of Food Fortification and Health*. Nutrition and Health. Humana Press, New York, NY.
91. Park, Y.W., Juárez, M., Ramos, M. & Haenlein, G. F. W. (2007.): Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. *Small Ruminant Research*, 68: 88–113.
92. Pechova, A., Misurova, L., Pavlata, L., Dvorak, R. (2008.a): Monitoring of Changes in Selenium Concentration in Goat Milk During Short-Term Supplementation of Various Forms of Selenium. *Biol Trace Elem. Res.*, 121: 180–191.
93. Pechová, A., Janštová, B., Mišurová, L., Dračková, M., Vorlová, L., Pavlata, L. (2008.b): Impact of Supplementation of Various Selenium Forms in Goats on Quality and Composition of Milk, Cheese and Yoghurt. *Acta Vet. Brno*, 77: 407-414.
94. Petrera, F., Calamari, L., Bertin, G. (2009.): Effect of either sodium selenite or Se-yeast supplementation on selenium status and milk characteristics in dairy goats. *Small Ruminant Research*, 82: 130-138.
95. Pfrimer, K., Ferriolli, E., Takeuchi, P. L., Salles, M. S. V., Saran-Netto, A., Zanetti, M. A., Roma-Junior, L. C., Braga, C. B. M., Domenici, F. A., Valim, Y. M. L., Paschoalato, A. B. P., Marchi, L. F., Azzolini, A. E. C. S., Donadi, E. A., Martinez, E., Vannucchi, H. (2018.): Effects of the Consumption of Milk Biofortified with Selenium, Vitamin E, and Different Fatty Acid Profile on Immune Response in the Elderly. *Mol. Nutr. Food Res.*, 62: 1700307.
96. Płaczek, A., Stępień, P., Żarczyński, P., Patorczyk-Pytlik, B. (2019.): Methods for enrichment of animal diets with selenium. *J. Elem.*, 24(3): 1159-1172.
97. Ramkissoon, C., Degryse, F., da Silva, R. C., Baird, R., Young, S. D., Bailey, E. H., McLaughlin, M. J. (2019.): Improving the efficacy of selenium fertilizers for wheat biofortification. *Sci. Rep.*, 9(1): 19520.
98. Rayman, M.P. (2000.): The importance of selenium to human health. *Lancet*, 356: 233–241.
99. Reczyńska, D., Witek, B., Jarczak, J., Czopowicz, M., Mickiewicz, M., Kaba, J., Zwierzchowski, L., Bagnicka, E. (2019.): The impact of organic vs. inorganic selenium on dairy goat productivity and expression of selected genes in milk somatic cells. *Journal of Dairy Research*, 86: 48–54.
100. Rodriguez, E. M. R., Alaejos, M. S., Romero, C. D. (2002.): Mineral content in goats' milks. *J Food Qual.*, 25: 343–358.
101. Ros, G. H., van Rotterdam, A. M. D., Bussink, D. W., Bindraban, P. S. (2016.): Selenium fertilization strategies for bio-fortification of food: an agro-ecosystem approach. *Plant Soil*, 404(1-2): 99-112.
102. Rosen, B. R., Liu, Z. J. (2009.): Transport pathways for arsenic and selenium: A mini review. *Environ. Int.*, 35: 512–515.
103. Rovers, M. (2014.): New generation of organic selenium for animal nutrition. *Int. Dairy T.*, 13(4): 7-9.

104. Rozenská, L., Hejtmánková, A., Koliňová, D., Miňolová, D. (2011.): Selenium and iodine content in sheep milk from farms in central and east Bohemia. *Scientia agriculturae bohemica*, 42(4): 153–158.
105. Rozenská, L., Hejtmánková, A., Koliňová, D., Miňolová, D. (2013.): Effects of lactation stage, breed, and lineage on selenium and iodine contents in goat milk. *Czech J. Food Sci.*, 31: 318–322.
106. Ruseva, B., Himcheva, I., Nankova, D. (2013.): Importance of selenoproteins for the function of the thyroid gland. *Medicine*, 3: 60–64.
107. Saha, U., Fayiga, A., Sonon, L. (2017.): Selenium in the Soil-Plant Environment: A Review. *International Journal of Applied Agricultural Sciences*, 3(1): 1-18.
108. Schiavon, M., Pilon-Smits, E. A. (2017.a): The fascinating facets of plant selenium accumulation -biochemistry, physiology, evolution and ecology. *New Phytol.*, 213(4): 1582–1596.
109. Schiavon, M., Pilon-Smits, E. A. H. S. (2017.b): Selenium Biofortification and Phytoremediation Technologies: A Review. *J. Environ. Qual.*, 46: 10–19.
110. Schiavon, M., Nardi, S., dalla Vecchia, F., Ertani, A. (2020.): Selenium biofortification in the 21st century: status and challenges for healthy human nutrition. *Plant Soil.*, 1-26.
111. Schrauzer, G. N. (2000.): Selenomethionine. A review of its nutritional significance, metabolism and toxicity. *J. Nutr.*, 130: 1653-1656.
112. Serra, A. B., Serra, S. D., Nakamura, K., Orden, E., Cruz, L. C., Fujihara, T. (1996.): Effect of selenium in soluble glass bolus on selenium content of milk and blood of goats. *Biol Trace Elem Res.*, 55: 207–212.
113. Shini, S., Sultan, A., Bryden, W. L. (2015.): Selenium biochemistry and bioavailability: Implications for animal agriculture. *Agriculture*, 5: 1277–1288.
114. Sun, W., Huang, B., Zhao, Y., Shi, X., Darilek, J., Deng, X., Wang, H., Zou, Z. (2009.): Spatial variability of soil selenium as affected by geologic and pedogenic processes and its effect on ecosystem and human health. *Geochem. J.*, 43: 217–225.
115. Surai, P. (2006.): Selenium in nutrition and health. Nottingham, Nottingham University Press.
116. Terry, N., Zayed, A.M., Desouza, M.P., Tarun, A.S. (2000.): Selenium in higher plants. *The Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 51: 401–432.
117. Thiry, C., Ruttens, A., De Temmerman, L., Schneider, Y., Pussemier, L. (2012.): Current knowledge in species-related bioavailability of selenium in food. *Food Chem.*, 130: 767–784.
118. Tóth, R. J., Csapó, J. (2018.): The role of selenium in nutrition. A review. *Acta Univ. Sapientiae Alimentaria*, 11: 128-144.
119. Tozzi, B., Liponi, G. B., Turchi, B., Casini, L., Fratini, F., Minieri, S., Incerti, E., Gatta, D. (2016.): Fortification of dairy goats' products with various selenium sources. *Large Animal Review*, 22: 257-263.
120. Underwood, E. J., Suttle, N. F. (2001.): *The Mineral nutrition of Livestock*, 3rd edition. CABI publishing, UK, 614.
121. Van Dael, P., Shen, L., Van Renterghem, R., Deelstra, H. (1993.): Selenium content of sheep's milk and its distribution in protein fractions. *Z. Lebensm. Unters. Forsch*, 196: 536-539.
122. Van Dael, P., Shen, L., Van Renterghem, R., Deelstra, H. (1992.): Selenium content of goat milk and its distribution in protein fractions. *Z. Lebensm. Unters. Forsch*, 195(1): 3-7.
123. Van Dokkum W., van der Torre, H. W., Schaafsma, G., Kistemaker, C., Ockhuizen, T. (1992.): Supplementation with selenium-rich bread does not influence platelet aggregation in healthy volunteers. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 46: 445-450.
124. Vinceti, M., Dennert, G., Crespi, C. M., Zwahlen, M., Brinkman, M., Zeegers, M. P. A., Horneber, M., D'Amico, R., Del Giovane, C. (2018.): Selenium for preventing cancer. *Cochrane Database of Systematic Reviews* 1, CD005195.
125. Walker, G. P., Dunshea, F. R., Heard, J. W., Stockdale, C. R., Doyle, P. T. (2010.): Output of selenium in milk, urine, and feces is proportional to selenium intake in dairy cows fed a total mixed ration supplemented with selenium yeast. *J Dairy Sci.*, 93: 4644–4650.
126. Wan, J., Zhang, M., Adhikari, B. (2018.): Advances in selenium-enriched foods: from the farm to the fork. *Trends Food Sci. Tech.*, 76: 1–5.
127. Wang, P., Wu, J., Lin, G., Koontz, A., Luo, J. (2019.): Effects of selenium yeast supplementation on milk selenium concentration, milk performance, milk fatty acid profile, and antioxidant and immunity status in lactating dairy goats. *Journal of Dairy Science*, 102, Suppl. 1: 248.
128. Weiss, W. P. (2005.): Selenium sources for dairy cattle. In: *Proc. of Tri-State Dairy Nutr. Conf.*, Fort Wayne, IN, USA. p. 61–71.
129. Whelan, B. R., Barrow, N. J., Peter D. W. (1994.): Selenium fertilizers for pastures grazed by sheep. Selenium concentrations in whole blood and plasma. *Australian Journal of Agricultural Research*, 45: 863-875.
130. White, P.J. (2018.): Selenium metabolism in plants. *Biochim Biophys Acta Gen. Subj.* 0304-4165.

131. Winkel, L. E. H., Vriens, B., Jones, G. D., Schneider, L. S., Pilon-Smits, E., Bañuelos, G. S. (2015.): Selenium Cycling Across Soil-Plant-Atmosphere Interfaces: A Critical Review *Nutrients*, 7: 4199-4239.
132. Wu, Z., Bañuelos, G. S., Lin, Z. Q., Liu, Y., Yuan, L., Yin, X., Li, M. (2015.): Biofortification and phytoremediation of selenium in China. *Front Plant Sci.*, 6: 136.
133. Zarei, S., Hosseiniara, S. M. (2022.): Selenium as a Mineral with Anti-Cancer Properties. *Novelty in Clinical Medicine*, 1(1): 4-25.
134. Zhang, L., Liu, X. R., An, X. P., Zhou, Z. O., Cao, B. Y., Song, Y. X. (2018.): Supplemented Organic and Inorganic Selenium Affects Milk Performance and Selenium Concentration in Milk and Tissues in the Guanzhong Dairy Goat. *Biol. Trace Elem. Res.*, 183(2): 254-260.
135. Zhang, X. W. (2019.): My Element: Selenium. *Chem. Eur. J.*, 25: 2649–2650.
136. Żarczyńska, K., Sobiech, P., Radwińska, J., Rękawek, W. (2013.): Effects of selenium on animal health. *J. Elementol.*, 18: 329–340.

SUMMARY

Selenium is an important trace element that participates in numerous physiological and metabolic processes in animals and human organism. Many areas in the world are known for its lack of selenium in soil, and in crops/products, which is then reflected in its deficiency in animals and humans. In recent years, more attention has been paid to finding the optimal method/procedure in order to enrich the product with selenium. By consuming animal products enriched with selenium in the human diet, it is possible to meet their nutritional needs for selenium. By analyzing the available literature, the aim of this paper is to research: (I) the importance of selenium for animals and humans; (II) the selenium content in ruminants' milk with special emphasis on small ruminants milk (sheep and goats); (III) methods/procedures in enrichment of small ruminants' milk with selenium, especially those with an emphasis on nutritional modeling and natural methods; and (IV) some of the possibilities of using milk enriched with selenium in human nutrition. In conclusion, the methods/procedures aimed at enrichment of small ruminants milk with selenium can be recommended. This includes the addition of organic sources of selenium in the diet, or biofortification of feed with selenium, also known as a natural process which may lead to positive effects on animal health, as well as positive effects on humans when consuming milk enriched with selenium, especially when selenium deficiency is prolonged.

Keywords: enrichment, sheep and goat milk, selenium, inorganic and organic source of selenium, biofortification

