

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

ПОРОШОК ЧЕСНОКА, ОБОГАЩЕННОГО СЕЛЕНОМ

Н.А. Голубкина*, **Т.М. Середин**, **А.А. Кошеваров**, **Л.М. Шило**,
Е.В. Баранова, **Л.В. Павлов**

ФГБНУ Федеральный научный центр овощеводства,
Московская обл., Одинцовский район, пос. ВНИИССОК

РЕЗЮМЕ. Широкий спектр биологического действия чеснока определяется антиоксидантными свойствами и специфическим набором содержащих серу и селен соединений. Выраженные антиканцерогенные свойства этих производных, и в особенности метилированных форм селенсодержащих аминокислот и пептидов чеснока, явились основанием разработки технологии производства обогащенной селеном продукции в условиях гидропоники и выпуска порошка чеснока с высоким содержанием микроэлемента. Целью работы было осуществление биохимической характеристики и элементного состава чеснока, обогащенного селеном, в условиях, позволяющих выпуск такого продукта в промышленном масштабе (внесение в почву селената натрия). Установлено, что при дозе 85 мг селената натрия на 1 кв. м уровень обогащения селеном луковиц возрастает в 16,7 раз, антиоксидантная активность увеличивается на 20%, содержание полифенолов – на 40 %. Обогащение селеном не влияло на содержание макроэлементов, снижало уровни аккумуляции растениями тяжелых металлов (Ni, Al, Cd, Cu, Pb), а также I и Mo. Обогащение селеном приводило к возрастанию в чесноке микроэлементов антиоксидантного действия (Si, Mn, Zn). Результаты исследования легли в основу создания ОСТ на производство функционального продукта питания – порошка чеснока, обогащенного селеном.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: порошок чеснока, селен, элементный состав, антиоксиданты.

ВВЕДЕНИЕ

Селен является аналогом серы и легко замещает последнюю в органических соединениях живых организмов. Наиболее важными биологически активными соединениями чеснока, ответственными за антиканцерогенные свойства, являются соединения серы: ди- и трисульфиды, а также метилированные формы селенсодержащих аминокислот и пептидов: Se-Met-Se-Cys и γ -глутамил-Se-Met-Se-Cys (Dong et al., 2001; Fang et al., 2012; Ip, Ganther, 1992; Ip, Lisk, 1995; Yang et al., 2005). Последние, как было показано, обладают существенно более высокой противораковой активностью, чем соответствующие соединения, содержащие серу (Ip et al., 1992). Установлено, что обогащенный селеном чеснок в 2 раза более эффективен в защите организма от аденокарциномы, чем обогащенные селеном дрожжи, благодаря высоким концентрациям γ -глутамил-Se-Met-Se-Cys (Ip et al., 2000). Доказан широкий спектр биологического действия обогащенного селеном чеснока, включающий защи-

ту от токсического действия тяжелых металлов, таких как As, Cd, Hg, Sn и др. (Zhao et al., 2013), мощное антиоксидантное, кардиопротекторное, противовоспалительное и антибактериальное действие. Высокая биологическая активность характерна также и для продуктов переработки чеснока, обогащенного селеном: масла чеснока, спиртовых экстрактов и порошка (Bayan et al., 2014; Escudero et al., 2012). В промышленном масштабе в настоящее время выпускается только порошок чеснока, выращенного в условиях гидропоники. Такой препарат (Selenoforce) производится американской фирмой Sabinsa corp и успешно завоевывает международный рынок БАДов. Тем не менее следует отметить, что промышленное крупномасштабное производство чеснока, обогащенного селеном, в настоящее время отсутствует.

В России не только не производятся препараты чеснока с высоким содержанием селена, но и сама проблема импортозамещения чеснока, закупаемого в основном в Китае, до настоящего

* Адрес для переписки:

Голубкина Надежда Александровна
E-mail: segolubkina45@gmail.com

времени не решена. Однако последние годы характеризуются значительным положительным сдвигом в отечественном производстве чеснока, что дает основание для разработки технологии получения продукции, обогащенной селеном.

Цель исследования – оценка пищевой ценности и антиоксидантной активности чеснока, обогащенного селенатом натрия, и сравнение биохимических показателей соответствующего порошка с показателями качества выпускаемых в настоящее время специй на основе порошка чеснока.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Чеснок (сорт Добрыня) выращивали на опытных полях ФГБНУ «Федеральный научный центр овощеводства» (ФНЦО, Московская область, 55°39'23"N, 37°12'43" E), на дерновоподзолистой тяжело суглинистой почве pH 6,8, содержание органического вещества – 2,1%, азота – 108 мг/кг, P₂O₅ – 450 мг/кг, K₂O – 357 мг/кг, суммы обменных оснований – 95,2%. Размер делянки 0,5×5 м, пятикратная повторность.

Селенат вносили в почву вместе с жидкими удобрениями Fertika lux (N – 1,6; P₂O₅ – 2,0; K₂O – 2,7; Fe – 0,01; B – 0,002; Cu – 0,001; Mn – 0,01; Mo – 0,002; Zn – 0,001%), общая доза – 75 мг селената натрия/м². Для улучшения процесса обогащения и исключения эффекта токсичности селена обогащение осуществляли в течение 2,5 мес. (июнь-август) раз в неделю, используя разбавленный раствор селената натрия: 7,5 мг селената добавляли в 25 мл удобрений Fertika, разбавляли до 10 л в расчете на 2 м почвы.

Урожай чеснока собирали в середине августа. Зубки очищали от шелухи, измельчали пластиковым ножом и высушивали в сушильном шкафу при температуре 70 °С до постоянной массы. Полученный материал гомогенизировали, порошок хранили в герметически закрытых полиэтиленовых пакетах до начала анализов.

Для сравнения использовали порошок чеснока, поступающий в розничную продажу в Москве («Индаго» Щелково, «Гранда» Новосибирск, «Каждый день» Екатеринбург, «Kamis» Польша), а также образец высушенного чеснока урожая 2017 г., выращенного в Таиланде.

Уровень антиоксидантной активности определяли по методу (Максимова и др., 2001), основанному на титровании раствора перманганата калия экстрактом чеснока в кислой среде. Результаты выражали в миллиграмм-эквивалентах

галловой кислоты на 100 г сухой массы. Уровень сахаров устанавливали цианидным методом (Кидин, 2008).

Общее содержание полифенолов определяли, в 70%-ном этанольном экстракте образцов, колориметрически, используя реактив Фолина-Чиколтау (Golubkina et al, 2017), на спектрофотометре Unico 2804 UV (США). Концентрацию полифенолов рассчитывали, используя калибровочную кривую, построенную по пяти концентрациям галловой кислоты (0–90 мкг/мл), и выражали в миллиграмм-эквивалентах галловой кислоты на 100 г сухой массы.

Содержание селена устанавливали флуориметрически (Alfthan, 1984), используя в каждом определении референс-стандарт – образец лиофилизованной белокочанной капусты с регламентированным содержанием селена 150 мкг/кг сухой массы.

Содержание золы определяли гравиметрически нагреванием образцов до 510 °С.

Для определения концентрации Al, As, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, I, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, V и Zn в порошке чеснока, обогащенного и не обогащенного селеном, использовали метод ИСП-МС (квадрупольный масс-спектрометр Nexion 300D; Perkin Elmer Inc., Shelton, CT 06484, USA) в условиях, описанных в работе (Golubkina et al., 2017). Анализ осуществляли в АНО «Центр биотической медицины» (Москва).

Содержание водорастворимых веществ устанавливали с использованием портативного кондуктометра TDS-3 (Россия).

Статистическую обработку результатов осуществляли, используя критерий Стьюдента и статистическую программу Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

При обогащении растений селеном чаще всего используют неорганические соли микроэлемента: селенаты или селениты. Применение этих производных селена при выращивании чеснока осуществляли в условиях гидропоники, внекорневого и корневого внесения селена (табл. 1). При этом наибольшее внимание уделялось условиям, обеспечивающим максимальные уровни обогащения с наибольшим накоплением веществ антиканцерогенного действия (метилированных форм селеносодержащих аминокислот) и технологии гидропоники, позволяющей строго контролировать уровни поступления селена в растения и ис-

ключающей загрязнение окружающей среды микроэлементом. Тем не менее такой подход пригоден лишь для получения небольшого объема продукции.

Кроме того, отдельные работы показывают, что, несмотря на то, что чеснок относится к группе вторичных аккумуляторов селена, его рост ингибируется при использовании высоких доз микроэлемента, причем токсическое действие более выражено для селенита, чем селената (Gupta, Gupta, 2014).

Таким образом, производство обогащенного селеном чеснока имеет две проблемы. С одной стороны, при высоких концентрациях селена подавляется рост и снижаются антиоксидантные свойства продукта и аккумуляция серы, однако, луковицы содержат наибольшее количество веществ антиканцерогенного действия, с другой стороны, низкие концентрации микроэлемента стимулируют рост, повышают содержание антиоксидантов, не подавляют накопление растениями серы (соединения которой также об-

ладают противораковым действием), однако, обеспечивают более умеренное накопление метилированных форм селенсодержащих аминокислот (известных антиканцерогенов).

Внекорневое внесение селена (Poldma et al., 2011) снижало уровень полифенолов и аскорбиновой кислоты в луковицах, однако приводило к возрастанию общей антиоксидантной активности. Такое обогащение в значительной степени затруднено в связи с малой листовой поверхностью чеснока и наличием на поверхности листьев воскового слоя. Попытки внесения селена в почву осуществлялись с использованием удобрений пролонгированного действия (АПИОНов) (Хрыкина и др, 2007) и на фоне использования арбускулярно-микоризных грибов (Larsen et al., 2006).

Оба способа представляются экологически безопасными и обеспечивают высокий уровень обогащения, однако, первый отличается сравнительной дороговизной, а второй требует проведения дополнительных исследований по установлению пищевой ценности получаемого продукта.

Таблица 1. Методы обогащения чеснока селеном

Форма селена	Метод обогащения	Эффект	Литература
Na ₂ SeO ₃ /Na ₂ SeO ₄ 0,01–0,1–1–10–100 мг/л	Гидропоника	Ингибирование роста при высоких дозах, снижение токсичности ртути	Zhao et al, 2013a
Na ₂ SeO ₃ 3–6 мкМ/л		Низкие дозы – увеличение биомассы, GPX, CAT, уменьшение активности SOD, замедление старения	Chen et al, 2016
10-100 мг/л Se+6 и Se+4		Ингибирование роста	Zhao et al, 2013b
50 мкМ/л K ₂ SeO ₃ /K ₂ SeO ₄		MeSeCys+g-GluMeSeCys, антагонизм с серой	Tsuneyoshi et al, 2006
Na ₂ SeO ₄ 10–50–100 мг/л	Внекорневое внесение	Антагонизм с S, K, Ca, аскорбиновой кислотой и ПФ, увеличение АОА	Poldma et al, 2011
АПИОНЫ с 3% селената	Корневое внесение	Увеличение концентрации селена в 10 раз	Хрыкина и др, 2007
Арбускулярно-микоризные грибы			Larsen et al, 2006

Таблица 2. Биохимические показатели порошка чеснока, поступающего в розничную продажу и обогащенного селеном

Изготовитель	Наименование	Зола, %	ПФ*	АОА*	ВРВ**, %	Сахара, %
Щелково	Индана	3,54 ^{ab}	780 ^a	4030 ^a	37,5 ^a	66,8 ^a
Новосибирск	Гранда	3,8 ^a	505 ^b	3290 ^b	35,1 ^a	68,3 ^a
Екатеринбург	Каждый день	3,3 ^{bc}	370 ^c	3010 ^b	35,1 ^a	71,4 ^a
Польша	Kamis	2,8 ^c	370 ^c	2580 ^c	30,8 ^b	69,7 ^a
M ± SD		3,36±0,31	506±137	3230±430	34,6±1,9	69,1±1,5
CV, %		9,2	27,1	13,1	5,5	2,2
Тайланд	рынок	4,3 ^d	800 ^a	4340 ^a	41 ^c	57,1 ^b
ФНЦО	контроль	3,7 ^a	369 ^c	3320 ^b	34,6 ^a	66,1 ^a
ФНЦО	Se	4,0 ^e	512 ^b	3960 ^c	35,5 ^a	66,4 ^a

Примечание: * – в мг-экв ГА/100 г; **ВРВ – водорастворимые вещества; значения в столбцах с одинаковыми индексами статистически не различаются (p > 0,05)

Биохимический состав чеснока. Порошок высушенного чеснока является наиболее доступным видом специй на основе чеснока, используемых повседневно населением большинства стран мира, включая Россию. Опыт Финляндии по биофорификации растений селеном (Hartikainen, Хие, 1999) показывает, что использование селеносодержащих удобрений позволяет осуществлять крупномасштабное обогащение продукции растениеводства микроэлементом без значимого влияния на уровень загрязнения окружающей среды селеном. Для внедрения в практику такого способа получения обогащенного селеном чеснока необходимо было оценить уровень биохимических изменений качества порошка чеснока и изменения элементного состава получаемой продукции.

В выбранных условиях обогащения уровень обогащения чеснока составил 16,7, а концентрация микроэлемента в конечном продукте составил 1500 мкг/кг сухой массы.

Сравнение исследованных показателей качества обогащенного селеном продукта с соответствующими данными для специй на основе порошка чеснока (табл. 2) выявило характерный интервал концентраций по содержанию полифенолов, моно- и дисахаров, золы, антиоксидантной активности и содержания водорастворимых соединений.

Данные табл. 2 показывают, что наиболее стабильными показателями для Российской продукции являются показатели общего содержания сахаров и водорастворимых соединений (коэффициенты вариации 2,2 и 5,5% соответственно) – параметров, отличающихся от показателей качества продукции Таиланда, характеризующейся более высоким уровнем водорастворимых соединений и достоверно более низким содержанием сахаров. Наибольший коэффициент вариации выявлен по содержанию полифенолов и в несколько меньшей степени – антиоксидантной активности (27,1 и 13,1% соответственно). Известно, что уровень инсоляции, температура выращивания и другие факторы окружающей среды могут значительно изменять указанные показатели качества, что хорошо объясняет более высокий антиоксидантный статус чеснока, привезенного из Таиланда. В то же время обращает внимание, что при выбранных дозах селена и содержание полифенолов, и уровень антиоксидантной активности порошка чеснока значительно выше, чем у порошка, полученного из луко-

виц контрольных растений (на 38 и 20% соответственно), что свидетельствует о повышении качества сушеного порошка в условиях умеренного обогащения растений селеном. Кроме того, следует отметить достоверно более высокие уровни минеральных веществ в порошке с повышенным содержанием микроэлемента

Элементный состав чеснока. Известно, что элементный состав растений диктуется в первую очередь биохимическими характеристиками почвы, генетическими особенностями растения и явлениями синергизма-антагонизма между элементами (Kabata-Pendias, 2011). В связи с этим представляют интерес возможные изменения элементного состава продукта при обогащении чеснока селеном (табл. 3 и 4, рис. 1).

Таблица 3. Влияние обогащения селеном чеснока на содержание тяжелых металлов в луковицах (мг/кг сухой массы)

Элемент	Контроль	Обогащенный	Различия
As	0,02±0,003	0,02±0,003	–
Cr	0,09±0,013	0,09±0,014	–
Sn	0,009±0,0019	0,01±0,002	–
Sr	1,71±0,17	2,06±0,21	–
V	0,02±0,003	0,01±0,002	–
Al	9,91±0,99	5,84±0,58	Ум. в 1,7 раза
Cd	0,13±0,016	0,08±0,0121	Ум. в 1,6 раза
Cu	1,8±0,18	1,39±0,14	Ум. в 1,4 раза
Pb	0,58±0,07	0,36±0,043	Ум. в 1,6 раза
Ni	0,49±0,059	0,29±0,035	Ум. в 1,7 раза

Таблица 4. Влияние обогащения селеном чеснока на содержание микроэлементов луковиц (мг/кг сухой массы)

Элемент	Контроль	Обогащенный	Эффект обогащения
B	8,11±0,81	7,79±0,78	–
Co	0,009±0,0017	0,008±0,0015	–
Fe	29,99±3	33,33±3,33	–
Li	0,002±0,0003	<0,00075	–
I	0,02±0,002	0,009±0,0018	Снижение в 2,2 раза
Mo	1,27±0,13	0,67±0,08	Снижение в 1,9 раза
Mn	3,6±0,36	5,07±0,51	Повышение в 1,4 раза
Se	0,09±0,006	1,5±0,1	Повышение в 16,7 раз
Si	5,94±0,59	10,11±1,01	Повышение в 1,7 раз
Zn	17,11±1,71	26,48±2,65	Повышение в 1,5 раз

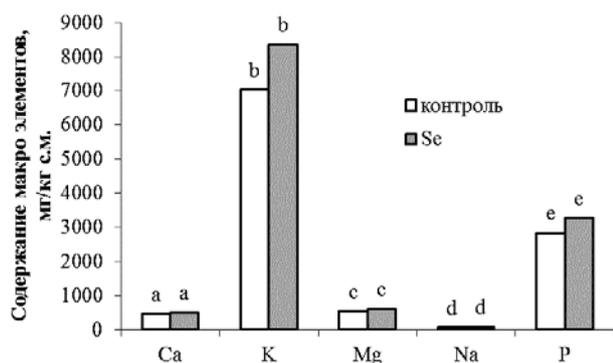


Рис. 1. Содержание макроэлементов в чесноке

Данные рис. 1 свидетельствуют о том, что при выбранном способе обогащения и дозе селен не оказывает влияния на содержание макроэлементов (K, Na, P, Mg, Ca), что соответствует данным Poldma (Pöldma et al., 2013), подтверждающим отсутствие такого влияния при использовании малых доз микроэлемента в отличие от использования высоких доз, при которых проявляются антагонистические взаимосвязей селена с K и Ca.

В то же время результаты проведенного исследования позволили выявить характерные изменения содержания ряда тяжелых металлов и микроэлементов в конечном продукте под действием селената натрия.

Хорошо известно, что селен в биологических системах является антагонистом тяжелых металлов, снижая их аккумуляцию растениями (Kabata-Pendias, 2011). В условиях проведенного эксперимента обогащение селеном снижало уровень накопления чесноком Al, Cd, Cu, Pb и Ni, что свидетельствует о повышении качества обогащенного селеном порошка сушеного чеснока и подтверждает данные Gupta (Gupta, Gupta, 2016). Антагонистические взаимосвязи селена здесь проявлялись наиболее интенсивно для Ni и Al и снижались в ряду: Ni, Al > Cd, Pb > Cu (табл. 3).

Аккумуляция В, Со, Fe и Li не зависело от внесения селена в почву, двукратное снижение наблюдалось для Мо и I, в то время как содержание Mn, Si и Zn в порошке чеснока возрастало в 1,4–1,7 раз в результате обогащения растений селенатом натрия (табл. 4). Выявленные закономерности определяют характерные особенности элементного состава получаемого функционального продукта питания. Возрастание в конечном продукте Mn, Si и Zn представляется особенно важным, поскольку может обес-

печить оптимизацию потребления человеком этих эссенциальных микроэлементов.

Обращает внимание, что обогащение чеснока селеном приводит к возрастанию уровней аккумуляции элементов, проявляющих антиоксидантные свойства в биологических системах. Так, Si известен своими антиоксидантными свойствами, обеспечивающими мощный защитный эффект в растениях в условиях оксидантного стресса (Kim et al., 2017) и обеспечивающий положительное влияние на здоровье человека (Farooq, Dietz, 2015). Интересно в связи с этим отметить, что по известным данным Si снижает токсичность Al путем снижения уровня этого элемента в растении (Dorneles et al., 2016). Аналогичное явление наблюдается и для чеснока: в обогащенном продукте отмечается повышенное содержание Se, Si и пониженный уровень Al.

Цинк входит в состав многочисленных ферментов антиоксидантного действия. Причем, дефицит цинка в почвах, растениях и у человека широко распространен во многих странах мира, включая Россию (Wessells, Brown, 2012).

В активный центр многих ферментов антиоксидантного действия (супероксид дисмутаза, оксалаат оксидаза, оксалаат декарбоксилаза, липоксигеназа) входит марганец (Zhu, Richards, 2017).

Сниженные уровни йода в порошке обогащенного селеном чеснока по сравнению с порошком обычного чеснока с позиций практики не имеют принципиального значения в связи со следовыми количествами микроэлемента. В то же время следует отметить, что, хотя взаимосвязь йода и селена в растениях до сих пор до конца не изучена, отдельные данные свидетельствуют о том, что обогащение селеном растений может приводить к снижению уровня йода (листья шпината, Zhu et al., 2004).

Молибден входит в состав фермента сульфидоксидазы, участвующего в метаболизме серы, и снижение его уровня в обогащенном чесноке косвенно свидетельствует о существовании антагонистических взаимосвязей как между Мо и Se, так и между S и Se. С другой стороны, установлено, что Se и Мо проявляют антагонизм в растениях (Zhang et al., 2012), что подтверждает полученные данные снижения уровня молибдена в 2 раза в чесноке при обогащении селеном. Молибден входит в состав также ряда других ферментов: ксантинооксидазы, определяющей антиоксидантные свойства крови; альдегидоксидазы, участвующей

совместно с ксантинооксидазой в метаболизме лекарственных препаратов и токсинов; ускоряет выведение из организма токсинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволило впервые получить подробные биохимические характеристики и данные элементного состава порошка сушеного чеснока, обогащенного селеном, и установить повышенные уровни антиоксидантов (полифенолов, Zn, Mn, Si, общей антиоксидантной активности) и пониженные концентрации I и Mo, а также тяжелых металлов (Cd, Pb, Al, Ni, Cu) в функциональном продукте питания.

Ежедневное потребление 10 г порошка селен-обогащенного чеснока обеспечивает поступление в организм человека около 15 мкг Se (что составляет около 21% суточной потребности в микроэлементе) в виде метилированных форм селен-содержащих аминокислот, обладающих выраженным антиканцерогенным действием.

Результаты исследования легли в основу разработки ОСТ на порошок чеснока, обогащенного селеном.

ЛИТЕРАТУРА

- Кидин В.В., Дерюгин И.П., Кобыленко В.И. Практикум по агрохимии. Москва: изд. Колос, 2008: 236–240.
- Максимова Т.В., Никулина И.Н., Пахомов Б.П., Шарина Е.И., Чакова З.В.ю Арзамасцев А.П. Метод определения антиоксидантной активности пат. РФ 2170930 С1, 2001
- Хрыкина Ю.А., Голубкина Н.А., Никульшин В.П., Григорьянц И.К., Богачев В.Н. Аккумуляция селена чесноком *Allium sativum* L. Вестник российской академии сельскохозяйственных наук. 2007, 5:32–33.
- Alfthan G. A micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry. Anal. Chim. Acta. 1984, 65:187–194.
- Bayan L., Koulivand P.H., Gorji A. Garlic: a review of potential therapeutic effects. Avicenna J. of Phytomedicine. 2014, 4(1):1–14.
- Bodnar M., Konieczka P., Namiesnik J. The properties, functions, and use of selenium compounds in living organisms. J. Environ. Sci. Health Part C. 2012, 30:225–252. doi: 10.1080/10590501.2012.705164.
- Chen B., Lian H.F., Liu Y.Y., Yu X.H., Sun Y.L., Sun X.D., Shi Q.H., Liu S.Q. Effect of selenium and sulfur on antioxidants and physiological parameters of garlic plants during senescence. J. Integr. Agric. 2016, 15:566–572.
- Dong Y., Lisk D., Block E., Ip C. Characterization of the biological activity of γ -glutamyl-Se-methyl-Se-Cys: a novel, naturally occurring anticancer agent from garlic. Cancer Res. 2001, 61(7):2923–2928.
- Dorneles A.O.S., Pereira A.S., Rossato L.V., Possebom G., Sasso V.M., Bernardy K., Sandri R. de Q., Nicoloso F.T., Ferreira P.A.A., Tabaldi L.A. Silicon reduces aluminum content in tissues and ameliorates its toxic effects on potato plant growth. Cienc. Rural. 2016, 46 (3): <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20150585>.
- Escudero L.B., Monasterio R.P., Lipinski V.M., Filippini M.F., Wuilloud R.G. Selenized garlic: a future prospect or already a current functional food? Rev. FCS UNCUIYO. 2012, 44(1): 301–318.
- Farooq M.A., Dietz K.-J. Silicon as Versatile Player in Plant and Human Biology: Overlooked and Poorly Understood. Front Plant Sci. 2015, 6:994. doi: 10.3389/fpls.2015.00994.
- Fang Y., Luo P., Hu Y., Ma N., Yang W., Xin Z., Zhao L., Hu Q. Bioaccumulation and speciation analysis of selenium in garlic (*Allium sativum* L). Food Sci. 2012, 33:1–5.
- Galeas M.L., Zhang L.H., Freeman J.L., Wegner M., Pilon-Smits E.A.H. Seasonal fluctuations of selenium and sulfur accumulation in selenium-hyperaccumulators and related non-accumulators. New Phytol. 2007, 173:517–525. doi: 10.1111/j.1469-8137.2006.01943.x.
- Golubkina N.A., Kosheleva O.V., Krivenkov L.V., Dobrutskaya H.G., Nadezhkin S., Caruso G. Intersexual differences in plant growth, yield, mineral composition and antioxidants of spinach (*Spinacia oleracea* L.) as affected by selenium form. Sci. Hort. 2017, 225:350–358.
- Gupta M., Gupta S. An Overview of Selenium Uptake, Metabolism, and Toxicity in Plants. Front Plant Sci. 2016, 7: article 2074. doi: 10.3389/fpls.2016.02074.
- Hartikainen H., Xue T. The promoting effect of selenium on plant growth as triggered by ultraviolet irradiation. J. Environ. Qual. 1999, 28(4):1272–1275.
- Ip C., Ganther H.E. Comparison of selenium and sulfur analogs in cancer prevention. Carcinogenesis. 1992, 13:1167–1171.
- Ip C., Lisk D.J. Efficacy of cancer prevention by high selenium garlic is primarily dependent on the action of selenium. Carcinogenesis. 1995, 16:2649–2652.
- Ip C., Birringer M., Block E., Kotrebai M., Tyson J.F., Uden P.C., Lisk D.J. Chemical speciation influences comparative activity of selenium-enriched garlic and yeast in mammary cancer prevention. J. Agr. Food Chem. 2000, 48:2062–2070.
- Kabata-Pendias A. Trace elements in plants and soils-2011. CRC press.
- Kim Y.-H., Khan A.L., Waqas M., Lee I.-J. Silicon Regulates Antioxidant Activities of Crop Plants under Abiotic-Induced Oxidative Stress: A Review. Front Plant. Sci. 2017, 8, article 510. 2017 Apr. 6. doi: 10.3389/fpls.2017.00510.
- Larsen E.H., Lobinski R., Burger-Meijer K., Hansen M., Ruzik R., Mazurowska L., Rasmussen P.H., Sloth J.J., Scholten O., Kik C. Uptake and speciation of selenium in garlic cultivated in soil amended with symbiotic fungi (mycorrhiza) and selenite. Anal. Bioanal. Chem. 2006, 385:1098–1108 DOI 10.1007/s00216-006-0535-x.

Põldma P., Moor U., Tõnutare T., Herodes K., Rebane R. Selenium treatment under field conditions affects mineral nutrition, yield and antioxidant properties of bulb onion (*Allium cepa* L.). *Acta Sci. Pol., Hortorum Cultus*. 2013, 12(6):167–181.

Põldma P., Tonutare T., Viitak A., Luik A., Moor U. Effect of selenium treatment on mineral nutrition, bulb size and antioxidant properties of garlic (*Allium sativum* L.). *J. Agric. Food Chem*. 2011, 59:5498–5503.

Tsuneyoshi T., Yoshida J., Sasaoka T. Hydroponic cultivation offers a practical means of producing selenium enriched garlic. *J. Nutr*. 2006, 136:870–872.

Wessells K.R., Brown K.H. Estimating the Global Prevalence of Zinc Deficiency: Results Based on Zinc Availability in National Food Supplies and the Prevalence of Stunting. *PLoS One*. 2012, 7(11): e50568. doi: 10.1371/journal.pone.0050568.

Yang S., Wu T., Wu Y. Research progress on anti-cancer active substances in selenium rich garlic. *J. Hubei Inst. Nationalities*. 2005, 23:134–136.

Zhang M., Hu C., Zhao X., Tan Q., Sun X., Li N. Impact

of molybdenum on Chinese cabbage response to selenium in solution culture. *Soil. Sci. Plant. Nutr*. 2012, 58(5):595–603, DOI: 10.1080/00380768.2012.723603.

Zhao J., Gao Y., Li Y.-F., Hu Y., Peng X., Dong H., Li B., Chen C., Chai Z. Selenium inhibits the phytotoxicity of mercury in garlic (*Allium sativum*). *Environ. Res*. 2013a, 125:75–81.

Zhao J., Hu Y., Gao Y., Li Y., Li B., Dong Y., Chai Z. Mercury modulates selenium activity via altering its accumulation and speciation in garlic (*Allium sativum*). *Metallomics*-2013b, 5:896–903.

Zhu W., Richards N.G.J. Biological functions controlled by manganese redox changes in mononuclear Mn-dependent enzymes. *Essays Biochem*. 2017, 61(2):259–270. doi: 10.1042/EBC20160070.

Zhu Y. G., Huang Y. H., Hu Y., Liu Y. X., Christie P. Interactions between selenium and iodine uptake by spinach (*Spinacia oleracea* L.) in solution culture. *Plant and Soil*. 2004, 261(1–2):99–105. DOI:10.1023/B:PLSO.0000035539.58054.e1.

POWDER OF GARLIC FORTIFIED WITH SELENIUM

**N.A. Golubkina, T.M. Seredin, A.A. Koshevarov, L.M. Shilo,
H.V. Baranova, L.V. Pavlov**

Federal scientific center of vegetable production,
Moscow region 143072, Odintsovo district, VNISSOK, Seleccionnaya 14; e-mail: segolubkina45@gmail.com

ABSTRACT. Wide spectrum of garlic biological activity is connected with antioxidant properties and peculiar sulfur and selenium derivatives. Significant anti-carcinogenic effect of these compounds and especially methylated forms of selenium containing aminoacids and peptides became the basis for technology development of selenium enriched garlic production in hydroponic conditions. The aim of the present study was evaluation of biochemical characteristics and element composition of selenium enriched garlic using ground application of sodium selenate. The total dose of sodium selenate 75 mg per m² resulted in 16.7 biofortification level, 20% increase of antioxidant activity and 40% increase of polyphenol content. Biofortification with selenium did not affect the content of macro elements but significantly decreased accumulation of heavy metals (Ni, Al, Cd, Cu, Pb), and also I and Mo. Additional incorporation of selenium into garlic bulbs elevated the levels of trace elements possessing antioxidant properties: Si, Mn, Zn. The results of the investigation became the basis for the development of regional standard on production of functional food species – powder of garlic fortified with selenium.

KEYWORDS: garlic powder, selenium, element composition, antioxidants.

REFERENCES

- Kidin V.V., Derjugin I.P., Kobjaenko V.I. *Praktikum po agrohimii*. Moskva: izd. Kolos, 2008: 236–240.
- Maksimova T.V., Nikulina I.N., Pahomov B.P., Sharina E.I., Chakova Z.V. *Metod opredelenija antioksidantnoj aktivnosti pat. RF 2170930 S1*, 2001
- Hrykina Ju.A., Golubkina N.A., Nikul'shin V.P., Grigor'janc I.K., Bogachev V.N. *Akkumulirovanie selena chesnokom Allium sativum L. Vestnik Rossijskoj akademii sel'skohozjajstvennyh nauk*. 2007, 5:32–33.
- Alfthan G. A micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry. *Anal. Chim. Acta*. 1984, 65:187–194.
- Bayan L., Koulivand P.H., Gorji A. Garlic: a review of potential therapeutic effects. *Avicenna J. of Phytomedicine*. 2014, 4(1):1–14.
- Bodnar M., Konieczka P., Namiesnik J. The properties, functions, and use of selenium compounds in living organisms. *J. Environ. Sci. Health Part C*. 2012, 30:225–252. doi: 10.1080/10590501.2012.705164.

- Chen B., Lian H.F., Liu Y.Y., Yu X.H., Sun Y.L., Sun X.D., Shi Q.H., Liu S.Q. Effect of selenium and sulfur on antioxidants and physiological parameters of garlic plants during senescence. *J. Integr. Agric.* 2016, 15:566–572.
- Dong Y., Lisk D., Block E., Ip C. Characterization of the biological activity of γ -glutamyl-Se-methyl-Se-Cys: a novel, naturally occurring anticancer agent from garlic. *Cancer Res.* 2001, 61(7):2923–2928.
- Dorneles A.O.S., Pereira A.S., Rossato L.V., Possebom G., Sasso V.M., Bernardy K., Sandri R. de Q., Nicoloso F.T., Ferreira P.A.A., Tabaldi L.A. Silicon reduces aluminum content in tissues and ameliorates its toxic effects on potato plant growth. *Cienc. Rural.* 2016, 46 (3): <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20150585>.
- Escudero L.B., Monasterio R.P., Lipinski V.M., Filippini M.F., Wuilloud R.G. Selenized garlic: a future prospect or already a current functional food? *Rev. FCS UNCUIYO.* 2012, 44(1): 301–318.
- Farooq M.A., Dietz K.-J. Silicon as Versatile Player in Plant and Human Biology: Overlooked and Poorly Understood. *Front Plant Sci.* 2015, 6:994. doi: 10.3389/fpls.2015.00994.
- Fang Y., Luo P., Hu Y., Ma N., Yang W., Xin Z., Zhao L., Hu Q. Bioaccumulation and speciation analysis of selenium in garlic (*Allium sativum* L.). *Food Sci.* 2012, 33:1–5.
- Galeas M.L., Zhang L.H., Freeman J.L., Wegner M., Pilon-Smits E.A.H. Seasonal fluctuations of selenium and sulfur accumulation in selenium-hyperaccumulators and related non-accumulators. *New Phytol.* 2007, 173:517–525. doi: 10.1111/j.1469-8137.2006.01943.x.
- Golubkina N.A., Kosheleva O.V., Krivenkov L.V., Dobrutskaia H.G., Nadezhkin S., Caruso G. Intersexual differences in plant growth, yield, mineral composition and antioxidants of spinach (*Spinacia oleracea* L.) as affected by selenium form. *Sci. Hort.* 2017, 225:350–358.
- Gupta M., Gupta S. An Overview of Selenium Uptake, Metabolism, and Toxicity in Plants. *Front Plant Sci.* 2016, 7: article 2074. doi: 10.3389/fpls.2016.02074.
- Hartikainen H., Xue T. The promoting effect of selenium on plant growth as triggered by ultraviolet irradiation. *J. Environ. Qual.* 1999, 28(4):1272–1275.
- Ip C., Ganther H.E. Comparison of selenium and sulfur analogs in cancer prevention. *Carcinogenesis.* 1992, 13:1167–1171.
- Ip C., Lisk D.J. Efficacy of cancer prevention by high selenium garlic is primarily dependent on the action of selenium. *Carcinogenesis.* 1995, 16:2649–2652.
- Ip C., Birringer M., Block E., Kotreba M., Tyson J.F., Uden P.C., Lisk D.J. Chemical speciation influences comparative activity of selenium-enriched garlic and yeast in mammary cancer prevention. *J. Agr. Food Chem.* 2000, 48:2062–2070.
- Kabata-Pendias A. Trace elements in plants and soils- 2011. CRC press.
- Kim Y.-H., Khan A.L., Waqas M., Lee I.-J. Silicon Regulates Antioxidant Activities of Crop Plants under Abiotic-Induced Oxidative Stress: A Review. *Front Plant. Sci.* 2017,8. article 510. 2017 Apr. 6. doi: 10.3389/fpls.2017.00510.
- Larsen E.H., Lobinski R., Burger-Meijer K., Hansen M., Ruzik R., Mazurowska L., Rasmussen P.H., Sloth J.J., Scholten O., Kik C. Uptake and speciation of selenium in garlic cultivated in soil amended with symbiotic fungi (mycorrhiza) and selenite. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, 385:1098–1108 DOI 10.1007/s00216-006-0535-x.
- Pöldma P., Moor U., Tõnutare T., Herodes K., Rebane R. Selenium treatment under field conditions affects mineral nutrition, yield and antioxidant properties of bulb onion (*Allium cepa* L.). *Acta Sci. Pol., Hortorum Cultus.* 2013, 12(6):167–181.
- Pöldma P., Tonutare T., Viitak A., Luik A., Moor U. Effect of selenium treatment on mineral nutrition, bulb size and antioxidant properties of garlic (*Allium sativum* L.). *J. Agric. Food Chem.* 2011, 59:5498–5503.
- Tsuneyoshi T., Yoshida J., Sasaoka T. Hydroponic cultivation offers a practical means of producing selenium enriched garlic. *J. Nutr.* 2006, 136:870–872.
- Wessells K.R., Brown K.H. Estimating the Global Prevalence of Zinc Deficiency: Results Based on Zinc Availability in National Food Supplies and the Prevalence of Stunting. *PLoS One.* 2012,7(11): e50568. doi: 10.1371/journal.pone.0050568.
- Yang S., Wu T., Wu Y. Research progress on anti-cancer active substances in selenium rich garlic. *J. Hubei Inst. Nationalities.* 2005, 23:134-136.
- Zhang M., Hu C., Zhao X., Tan Q., Sun X., Li N. Impact of molybdenum on Chinese cabbage response to selenium in solution culture. *Soil. Sci. Plant. Nutr.* 2012, 58(5):595-603, DOI: 10.1080/00380768.2012.723603.
- Zhao J., Gao Y., Li Y.-F., Hu Y., Peng X., Dong H., Li B., Chen C., Chai Z. Selenium inhibits the phytotoxicity of mercury in garlic (*Allium sativum*). *Environ. Res.* 2013a, 125:75–81.
- Zhao J., Hu Y., Gao Y., Li Y., Li B., Dong Y., Chai Z. Mercury modulates selenium activity via altering its accumulation and speciation in garlic (*Allium sativum*). *Metallomics*-2013b, 5:896–903.
- Zhu W., Richards N.G.J. Biological functions controlled by manganese redox changes in mononuclear Mn-dependent enzymes. *Essays Biochem.* 2017, 61(2):259–270. doi: 10.1042/EBC20160070.
- Zhu Y. G., Huang Y. H., Hu Y., Liu Y. X., Christie P. Interactions between selenium and iodine uptake by spinach (*Spinacia oleracea* L.) in solution culture. *Plant and Soil.* 2004, 261(1–2):99–105. DOI:10.1023/B:PLSO.0000035539.58054.e1.