

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

**ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ
В ПШЕНИЦЕ, РИСЕ, КУКУРУЗЕ И ГОРЧИЦЕ
В УСЛОВИЯХ ГИПЕРСЕЛЕНОЗА**

**М.Г. Скальная¹, С.К. Джаисвал², Р. Пракаш², Н.Т. Пракаш², А.Р. Грабеклис^{1,3*},
И.В. Жегалова^{1,4}, Ф. Джан⁶, С. Гуо⁶, А.А. Тиньков^{1,3}, А.В. Скальный^{1,3,5,7}**

¹ Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

² Университет Тапар, Пенджаб, Индия

³ Ярославский государственный университет, г. Ярославль, Россия

⁴ Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова (Сеченовский университет), Москва, Россия

⁵ Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Россия

⁶ Сианьский университет транспорта, КНР

⁷ Институт микроэлементов при ЮНЕСКО, Лион, Франция

РЕЗЮМЕ. Целью настоящего исследования явилось определение содержания макроэлементов (Са, Mg, К, Na, Р) в зерновых, произрастающих на территориях с высоким содержанием селена (Пенджаб, Индия). Определение содержания селена и макроэлементов (Са, Mg, К, Na, Р) в образцах проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Установлено, что уровень селена в пшенице, горчице, рисе и кукурузе, произрастающих на почвах с высоким содержанием селена, превышает контрольные значения более чем в 590, 111, 85, и 64 раз соответственно. В то же время воздействие селена в процессе выращивания приводило к выраженному снижению содержания Са, К, Na, Р в образцах пшеницы, риса и горчицы, тогда как уровень магния был в меньшей степени подвержен воздействию селена. Отмечено, что наиболее устойчивой культурой является пшеница. Образцы горчицы, напротив, характеризовались достоверным повышением содержания Са, К, Mg, Р, тогда как лишь уровень натрия характеризовался снижением, как и в случае других культур. Таким образом, при использовании продуктов, произрастающих на территориях, богатых селеном, необходимо учитывать не только содержание селена, но и содержание других минеральных веществ. Наряду с этим для выявления непосредственных механизмов наблюдаемых изменений необходимо проведение детального анализа почвы, кинетики химических элементов в организме культурных растений при воздействии селена (транслокация), а также взаимоотношений микроэлементов и микроорганизмов ризосферы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: культуры, селен, минералы, кальций, магний.

ВВЕДЕНИЕ

Селен является эссенциальным химическим элементом, выполняющим целый ряд функций в основном за счет структурной роли в составе селенопротеинов (Hatfield et al., 2014). При этом дефицит селена взаимосвязан с нарушением здоровья как на индивидуальном, так и популяционном уровнях (Скальный, Киселев, 2010). По последним оценкам, в мире более 1 млрд человек живут в условиях дефицита селена (Jones et al., 2017). В связи с этим разработка адекватных методов коррекции обеспеченности организма человека селеном является важнейшим аспектом превентивной медицины (Ваьuelos et al., 2017).

Обогащение селеном культурных растений является одной из наиболее подходящих стратегий предотвращения дефицита селена (Gupta, Gupta, 2002). В частности, обогащение селеном культурных растений является экономически выгодным способом воздействия на обеспеченность селеном жителей Австралии (Lyons et al., 2005).

Одним из способов обогащения является выращивание культурных растений на богатых селеном почвах (Yasin et al., 2015; Ros et al., 2016). В частности, ряд зерновых характеризуется выраженной аккумуляцией селена из богатых селеном почв (Yasinetal., 2015), более выражен-

* Адрес для переписки:

Грабеклис Андрей Робертович
E-mail: journaltem@gmail.com

ной чем в случае других культурных растений, таких как картофель, бобовые, овощи, фрукты (Hua et al., 2015). Также показано, что обогащенные селеном зерновые отличаются большей абсорбируемой фракцией селена по сравнению с селенсодержащими биологически-активными добавками (Lavu et al., 2016).

В то же время исследование пищевой ценности обогащенных селеном культур представляет значительный практический интерес (Malaconi et al., 2015)

Цель исследования – определение содержания макроэлементов (Ca, Mg, K, Na, P) в образцах пшеницы, риса, кукурузы и горчицы, произрастающих на территориях с высоким содержанием селена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы пшеницы, риса, кукурузы, горчицы с высоким содержанием селена были собраны в регионе Наваншар-Хошиарпур, Пенджаб, Индия (32.46° N, 74.32° E), характеризующимся высоким содержанием селена в почвах (Jaiswal et al., 2015). В качестве контроля были взяты образцы зерновых, произрастающие на почвах с нормальным содержанием селена, Патиала, Индия (30.33° N, 76.38° E). Содержание селена в богатой селеном и контрольной почвах составляло 6,5±0,3 и 1,08±0,23 мг/кг соответственно (Jaiswal et al., 2012). Для исследования использовано восемь образцов каждой культуры с высоким и низким содержанием селена.

Пробоподготовка образцов производилась методом микроволнового разложения в азотной кислоте при температуре 180 °C в течение 20 мин в системе Berghof Speedwave 4 (Berghof Products & Instruments, Eningen, Германия). Определение содержания селена и макроэлементов (Ca, Mg, K, Na, P) проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе NexION 300D (Perkin Elmer Inc., Shelton, CT, США) после калибровки с использованием стандартных наборов Universal Data Acquisition Standards (Perkin Elmer Inc.). На протяжении всех анализов проведена внутренняя онлайн стандартизация с использованием стандартных растворов иттрия (Y) и родия (Rh) (Perkin Elmer Inc., Shelton, США). Содержание селена и макроэлементов в пробах выражалось в микрограммах на грамм сухой массы.

Статистический анализ осуществлялся с использованием языка программирования R 3.4.1 (Австрия). Нормальности распределения данных определялись посредством теста Шапиро–Уилка. Полученные данные свидетельствовали об отсутствии нормальности распределения как абсо-

лютных данных, так и после их логарифмирования, часто используемого для log-нормального преобразования данных. Вследствие ненормального распределения в качестве описательных статистик были использованы значения медианы и 25–75 перцентилей. Для оценки статистической достоверности различий между двумя группами использован U-тест Манн–Уитни с поправкой на множественное сравнение. Различия считались достоверными при $p < 0,5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные данные свидетельствуют о выраженном влиянии содержания селена в почвах на его аккумуляцию в плодах культурных растений (табл. 1). Установлено, что уровень селена в пшенице, горчице, рисе и кукурузе, произрастающих на почвах с высоким содержанием селена (Пенджаб, Индия), превышает контрольные значения более чем в 590, 111, 85, и 64 раз соответственно. При этом абсолютные значения содержания селена в образцах как с высоким, так и низким содержанием селена располагаются в следующем ряду: горчица > пшеница > кукуруза > рис.

Воздействие селена в процессе выращивания также оказывало существенное влияние на содержание макроэлементов в образцах сельскохозяйственных культур. Так, богатая селеном пшеница характеризовалась достоверным снижением содержания Ca, K, Na и P на 33%, 31%, 76% и 5% соответственно по сравнению с контрольными значениями,

Таблица 1. Содержание селена в образцах пшеницы, горчицы, риса и кукурузы (мкг/г), произрастающих на почвах с различным уровнем селена

Образец	Содержание Se		p value
	Нормальное	Высокое	
Пшеница	0,180 (0,170–0,200)	106,5 (104,0–109,5)	0,004
Горчица	1,090 (0,995–1,115)	121,0 (118,5–123,0)	0,002
Рис	0,250 (0,235–0,260)	21,41 (21,25–21,57)	0,003
Кукуруза	0,380 (0,380–0,395)	24,43 (23,89–24,97)	0,002

Таблица 2. Уровень макроэлементов в образцах пшеницы с высоким и низким содержанием селена (мкг/г)

Элемент	Содержание Se		p value
	Нормальное	Высокое	
Ca	523,0 (472,0–543,5)	349,5 (343,8–355,2)	0,003
K	3437 (3422–3462)	2380 (2359–2435)	0,003
Mg	1308 (1211–1334)	1164 (1140–1178)	0,160
Na	95,86 (60,58–101,8)	22,64 (21,85–23,47)	0,019
P	3477 (3416–3565)	3318 (3277–3393)	0,009

Более выраженное изменение содержания минеральных веществ под влиянием селена было отмечено в случае риса (табл. 3). Так, содержание кальция, калия и натрия в образцах риса с высоким содержанием селена характеризовалось более чем 5-, 2- и 23-кратным снижением по сравнению с культурой, произрастающей на почвах с нормальным содержанием селена. В то же время снижение уровня магния и фосфора составило соответственно 18 и 22% относительно контрольных значений.

Аналогично уровень Са, К и Na в образцах кукурузы, произрастающей в условиях избыточной концентрации селена, был ниже контрольных значений более чем в 3, 2 раза и 55 раз соответственно (табл. 4). При этом снижение уровня фосфора составило 17%, тогда как содержание магния в образцах кукурузы достоверно не изменялось.

Таблица 3. Уровень макроэлементов в образцах риса с высоким и низким содержанием селена (мкг/г)

Элемент	Содержание Se		p value
	Нормальное	Высокое	
Ca	222,0 (149,4–230,5)	44,64 (43,40–46,72)	0,002
K	1279 (1258–1412)	553,0 (532,8–563,2)	0,002
Mg	316,0 (291,0–317,5)	241,5 (240,0–244,5)	0,003
Na	90,44 (55,87–90,71)	3,750 (2,635–4,482)	0,002
P	1173 (1126–1241)	912,5 (902,0–934,2)	0,003

Таблица 4. Уровень макроэлементов в образцах кукурузы с высоким и низким содержанием селена (мкг/г)

Элемент	Содержание Se		p value
	Нормальное	Высокое	
Ca	534,0 (474,5–552,5)	154,0 (153,0–155,5)	0,002
K	5887 (5824–6252)	2440 (2410–2452)	0,001
Mg	986,0 (953,5–1003)	999,0 (977,0–1021)	0,463
Na	1537 (1511–1600)	27,00 (26,21–27,82)	0,001
P	3492 (3468–3813)	2897 (2870–2903)	0,001

Таблица 5. Уровень макроэлементов в образцах горчицы с высоким и низким содержанием селена (мкг/г)

Элемент	Содержание Se		p value
	Нормальное	Высокое	
Ca	3365 (3238–3465)	6057 (6006–6209)	0,001
K	5870 (5808–6192)	7260 (7058–7438)	0,002
Mg	2417 (2282–2460)	3394 (3290–3457)	0,001
Na	159,0 (127,0–168,0)	59,48 (54,51–59,97)	0,001
P	5757 (5679–6035)	8696 (8284–9083)	0,001

Интересно, что характер изменения минерального состава горчицы вследствие воздействия высоких концентраций селена существенно отличался от такового в других культурах (табл. 5). Так, содержание кальция, калия, магния и фосфора в образцах горчицы с высоким уровнем селена превышало контрольные значения на 80, 24, 40 и 51% соответственно. Наряду с этим снижение было отмечено лишь в случае натрия, составляя при том 63% по сравнению с соответствующими показателями горчицы, произрастающей на почвах с низким содержанием селена.

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют о многократном повышении уровня селена в сельскохозяйственных культурах, произрастающих на территориях с высоким содержанием селена (Пенджаб, Индия), что согласуется с ранее полученными данными (Sharma et al., 2009; Jaiswal et al., 2012). Вместе с тем, наряду с изменением содержания селена в культурах, также отмечалось выраженное изменение минерального состава образцов. Так, воздействие селена в процессе выращивания приводит к выраженному снижению содержания Са, К, Na, P в образцах пшеницы, риса и кукурузы, тогда как уровень магния был в меньшей степени подвержен воздействию селена. Также стоит отметить, что наиболее устойчивой культурой является пшеница. Образцы горчицы, напротив, характеризовались достоверным повышением содержания Са, К, Mg, P, тогда как лишь уровень натрия характеризовался снижением, как и в случае других культур.

Генетический анализ продемонстрировал, что в образцах риса локусы количественного признака (ЛКП), регулирующие содержание Se, Pb, P и Mg, были обнаружены в тех же генах, как в случае листьев, так и зерен (Norton et al., 2010).

Ранее проведенные исследования продемонстрировали влияние воздействия селена на содержание макроэлементов в ряде культур. Так, подобное влияние было показано на примере кукурузы (Pazurkiewicz-Kocot et al., 2003). В частности, избыточное воздействие селена приводило к повышению содержания фосфора и кальция, снижению уровня калия, а также отсутствию достоверных изменений содержания магния (Nawrylak-Nowak, 2008).

Показано, что пшеница, произрастающая в различных условиях, также различно реагирует на воздействие селена. Так, польская пшеница характеризуется снижением кумуляции магния в наземных частях растения, тогда как подобные изменения в образцах финской пшеницы были отмечены в корнях, причем содержание фосфора,

серы, кальция и калия достоверно не изменялись (Zembala et al., 2010). В то же время влияние селена на содержание магния в наземных частях и корнях пшеницы характеризовалось дозозависимостью (Filek et al., 2010).

Следует отметить, что существенным отличием данных работ от настоящего исследования является степень воздействия селена, которая была крайне выраженной при произрастании растений на богатых селеном территориях Пенджаб (Индия), приводящая к увеличению содержания металлоида в образцах в 64–950 раз от нормального уровня (Патиала, Индия).

Наблюдаемые изменения в содержании минеральных веществ в культурах под влиянием селена могут являться следствием целого ряда механизмов. Возможно прямое взаимодействие между селеном и химическими элементами, которое может как ограничивать, так и повышать биодоступность минералов. Так, в частности, показано, что селениты способны взаимодействовать с фосфатами в почве (Dhillon, Dhillon, 2003). Помимо этого, изменение содержания селена в почвах и соотношения его отдельных форм также может изменять pH почвы (Dhillon, Dhillon, 2003), что может оказывать существенное влияние на биодоступность калия, кальция и магния (Gransee, Fühns, 2013).

Различия в динамике содержания макроэлементов в исследуемых культурах, в частности, особенности элементного состава горчицы в ответ на культивирование на богатых селеном почвах, могут быть обусловлены тем фактором, что горчица является наиболее выраженным аккумулятором селена по сравнению с зерновыми. При этом наиболее распространенными формами селена в наземных частях горчицы являются селенометионин (85,5 и 48%) и S-(метилселено)-цистеин (6,3 и 3,1%) при воздействии Se(IV) и Se(VI) соответственно (Kahakachchi et al., 2004). В то же время в пшенице воздействие селена приводит к снижению содержания селенометионина с 85 до 72% (от общего количества селена), тогда как количество S-(метилселено)-цистеина увеличивалось с неопределяемых величин до 0,5% (Cubadda et al., 2010).

ВЫВОДЫ

При использовании продуктов, произрастающих на территориях, богатых селеном, необходимо учитывать не только содержание селена, но и содержание других минеральных веществ. Наряду с этим для выявления непосредственных механизмов наблюдаемых изменений необходимо проведение детального анализа почвы, кинетики химических элементов в организме куль-

турных растений при воздействии селена (транслокация), а также взаимоотношений макроэлементов и микроорганизмов ризосферы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (17-55-45027) «Локализация селена и других микроэлементов в сельскохозяйственных культурах, выращенных на почвах с высоким содержанием селена» и Department of Science and Technology, Government of India (INT/RUS/RFBR/P-252).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Афтанас Л.И., Бонитенко Е.Ю., Вареник В.И., Грабеклис А.Р., Киселев М.Ф., Лакарова Е.В., Нечипоренко С.П., Николаев В.А., Скальный А.В., Скальная М.Г. Элементный статус населения России. Часть 1. Общие вопросы и современные методические подходы к оценке элементного статуса индивидуума и популяции / Под ред. А.В. Скального, М.Ф. Киселева. СПб: Медкнига «ЭЛБИ-СПб», 2010. 416 с.

(Aftanas L.I., Bonitenko E.Ju., Varenik V.I., Grabeklis A.R., Kiselev M.F., Lakarova E.V., Nechiporenko S.P., Nikolaev V.A., Skal'nyj A.V., Skal'naja M.G. Jelementnyj status naselenija Rossii. Chast' 1. Obshhie voprosy i sovremennye metodicheskie podhody k ocenke jelementnogo statusa individuuma i populjacji / Pod red. A.V. Skal'nogo, M.F. Kiseleva. SPb: Medkniga «JeLBI-SPb», 2010. 416 s. [in Russ.].)

Bañuelos G.S., Lin Z Q., Broadley M. Selenium Biofortification. In Selenium in plants. Springer International Publishing, 2017. 231–255. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-56249-0_14/

Cubadda F., Aureli F., Ciardullo S., D'Amato M., Raggi A., Acharya R., Reddy R.A.V., Prakash N.T. Changes in selenium speciation associated with increasing tissue concentrations of selenium in wheat grain. Journal of agricultural and food chemistry. 2010, 58(4): 2295–2301.

Dhillon K.S., Dhillon S.K. Distribution and management of seleniferous soils. Adv Agron. 2003, 79, 119–184.

Filek M., Zembala M., Kornaś A., Walas S., Mrowiec H., Hartikainen H. The uptake and translocation of macro- and microelements in rape and wheat seedlings as affected by selenium supply level. Plant Soil. 2010, 336(1–2): 303–312.

Gransee A., Fühns H. Magnesium mobility in soils as a challenge for soil and plant analysis, magnesium fertilization and root uptake under adverse growth conditions. Plant Soil. 2013, 368(1–2): 5–21.

Gupta U.C., Gupta S.C. Quality of animal and human life as affected by selenium management of soils and crops. Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. 2002, 33(15–18): 2537–2555.

Hatfield D.L., Tsuji P.A., Carlson B.A., Gladyshev V.N. Selenium and selenocysteine: roles in cancer, health, and development. Trends Biochem Sci. 2014, 39(3): 112–120.

Hawrylak-Nowak B. Effect of selenium on selected macronutrients in maize plants. J Elem. 2008, 13(4): 513–519.

Hua S., Sheng Xu Luob Y.X., Luo Z., Fan C. Enrichment of Se in Soil-Crop Systems in the Selenium-rich Region and their Effects for the Enrichment of Heavy Metals. 5th International Conference on Advanced Design and Manufacturing Engineering (ICADME 2015). 2015:795–800

Jaiswal S.K., Prakash R., Nagaraja T.P. Selenium in storage proteins of wheat cultivated on selenium impacted soils of Punjab, India. Acta Aliment. 2015, 44(2): 235–241.

- Jaiswal S.K., Prakash R., Acharya R., Reddy A.V., Prakash N.T. Selenium content in seed, oil and oil cake of Se hyperaccumulated Brassica juncea (Indian mustard) cultivated in a seleniferous region of India. *Food Chem.* 2012, 134(1): 401–404.
- Jones G.D., Droz B., Greve P., Gottschalk P., Poffet D., McGrath S.P., Winkel L.H. Selenium deficiency risk predicted to increase under future climate change. *PNAS.* 2017, 114(11): 2848–2853.
- Kahakachchi C., Boakye H.T., Uden P.C., Tyson J.F. Chromatographic speciation of anionic and neutral selenium compounds in Se-accumulating Brassica juncea (Indian mustard) and in selenized yeast. *J. Chromatogr. A.* 2004, 1054(1): 303–312.
- Lavu R.V.S., Van De Wiele T., Pratti V.L., Tack F., Du Laing G. Selenium bioaccessibility in stomach, small intestine and colon: Comparison between pure Se compounds, Se-enriched food crops and food supplements. *Food Chem.* 2016, 197: 382–387.
- Lyons G.H., Judson G.J., Ortiz-Monasterio I., Genc Y., Stangoulis J.C., Graham R.D. Selenium in Australia: selenium status and biofortification of wheat for better health. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2005, 19(1): 75–82.
- Malagoli M., Schiavon M., dall'Acqua S., Pilon-Smits E.A. Effects of selenium biofortification on crop nutritional quality. *Front. Plant. Sci.* 2015, 6: 280.
- Norton G.J., Deacon C.M., Xiong L., Huang S., Meharg A.A., Price A.H. Genetic mapping of the rice ionome in leaves and grain: identification of QTLs for 17 elements including arsenic, cadmium, iron and selenium. *Plant Soil.* 2010, 329(1–2): 139–153.
- Pazurkiewicz-Kocot K., Galas W., Kita A. The effect of selenium on the accumulation of some metals in Zea mays L. plants treated with indole-3-acetic acid. *Cell. Mol. Biol. Lett.* 2003, 8(1): 97–104.
- Ros G.H., Rotterdam A.M.D., Bussink D.W., Bindraban P.S. Selenium fertilization strategies for bio-fortification of food: an agro-ecosystem approach. *Plant Soil.* 2016, 404(1–2): 99–112.
- Sharma N., Prakash R., Srivastava A., Sadana U.S., Acharya R., Prakash N.T., Reddy A.R. Profile of selenium in soil and crops in seleniferous area of Punjab, India by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009, 281(1): 59–62.
- Yasin M., El Mehdawi A.F., Jahn C.E., Anwar A., Turner M.F., Faisal M., Pilon-Smits E.A. Seleniferous soils as a source for production of selenium-enriched foods and potential of bacteria to enhance plant selenium uptake. *Plant Soil.* 2015, 386(1–2): 385–394.
- Zembala M., Filek M., Walas S., Mrowiec H., Kornaś A., Miszalski Z., Hartikainen H. Effect of selenium on macro- and microelement distribution and physiological parameters of rape and wheat seedlings exposed to cadmium stress. *Plant Soil.* 2010, 329(1–2): 457–468.

THE EFFECT OF CULTIVATION ON SELENIFEROUS SOILSON THE LEVEL OF MACROELEMENTS IN CEREALS

**M.G. Skalnaya¹, S.K. Jaiswal², R. Prakash², N.T. Prakash², A.R. Grabeklis^{1,3},
I.V. Zhegalova^{1,4}, F. Zhang⁶, X. Guo⁶, A.A. Tinkov^{1,3}, A.V. Skalny^{1,3,5,7}**

1. Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Miklukho-Maklaya St., 6, Moscow, 105064, Russia
2. Thapar University, Patiala 147004, India
3. Yaroslavl State University, Sovetskaya St., 14, Yaroslavl, 150000, Russia
4. I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Malaya Trubetskaya St., 8, Moscow, 119992, Russia
5. Orenburg State University, Pobedy Ave., 13, Orenburg, 460352, Russia
6. School of Public Health, Health Science Center, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi, China
7. Trace Element Institute for UNESCO, Lyon, France

ABSTRACT. The purpose of this study was to determine the content of macroelements (Ca, Mg, K, Na, P) in cereals growing in areas with high selenium content (Punjab, India). The determination of the content of selenium and macroelements in the samples was carried out by mass spectrometry with inductively coupled plasma. It was found that the level of selenium in samples of wheat, mustard, rice and corn, growing on soils with high selenium content, exceeds the control values by a factor of more than 590, 111, 85, and 64, respectively. At the same time, the effect of selenium during the cultivation process resulted in a marked decrease in the content of Ca, K, Na, P in wheat, rice and mustard samples, while the magnesium level was less affected by selenium. It is also worth noting that wheat is the most stable crop. In this case, the mustard samples, on the contrary, were characterized by a significant increase in the content of Ca, K, Mg, P, whereas only the sodium level was characterized by a decrease, as in the case of other crops. Thus, when using products grown in areas rich in selenium, it is necessary to take into account not only the content of selenium, but also the content of other minerals. Detailed analysis of the soil, the kinetics of chemical elements in the organism of cultivated plants under the influence of selenium (translocation) is necessary to identify the direct mechanisms of the observed changes.

KEYWORDS: crops, selenium, minerals, calcium, magnesium.