TALLINNA TERVISHOIU KÕRGKOOL

Meditsiinitehnilise hariduse keskus

Farmatseudi õppekava

Rebecca Türnpuu

Anneli Urb

SELEENI SISALDUSE MÄÄRAMINE TOIDUAINETES

Lõputöö

Tallinn 2022

Antud lõputöö on koostatud iseseisvalt. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite töödest, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud. Lubame Tallinna Tervishoiu Kõrgkoolil avalikustada oma lõputöö PDF-versiooni raamatukoguprogrammis RIKSWEB (http://riks.ttk.ee/).

Lõputöö autorite allkirjad:

Anneli Urb /allkirjastatud digitaalselt/

Rebecca Türnpuu /allkirjastatud digitaalselt/

/kuupäev digitaalallkirjas/

Lubatud kaitsmisele.

Juhendajad: Monika Drews, PhD ja Laine Parts, MSc

/allkirjastatud digitaalselt/

/kuupäev digitaalallkirjas/

KOKKUVÕTE

Rebecca Türnpuu ja Anneli Urb (2022). Tallinna Tervishoiu Kõrgkool, meditsiinitehnilise hariduse keskus, farmatseudi õppekava. Seleenisisalduse määramine toiduainetes. Lõputöö on 47 leheküljel. Töös on kasutatud 62 kirjandusallikat, sisaldab seitset tabelit, seitset joonist ja kahte lisa kahel leheküljel.

Lõputöö eesmärk on uurida seleeni sisaldust erinevates Eestis müügilolevates seleenirikastes toiduainetes ning erinevaid terviseprobleeme ja haiguseid, mis tulenevad kas seleeni liigtarbimisest (selenoosist) või seleeni defitsiidist. Töö on koostatud empiirilise uuringuna. Põhjalikud uuringud näitavad, et seleen on äärmiselt oluline mikroelement inimorganismis, mille puudus võib põhjustada Keshani ja Kashin-Becki tõbe, viljatust ning nõrgenenud vastupanu viirusnakkustele. Analüüsimisel kasutati Tallinna Tervishoiu Kõrgkooli instrumentaalanalüüsi labori leek-aatomabsorptsioonspektromeetria aparatuuri (FAAS), määrates seleenisisaldust toiduainetes. Töö käigus teostati kaks mõõteseeriat kõikidele toiduainetele, lisaks valmistati standardlahused, nullproov ja kontroll-lahus kalibratsioonigraafiku kontrollimiseks. Kalibratsioonigraafiku koostamisel kasutati lineaarfunktsiooni.

Analüüsi tulemused näitasid kõige kõrgemat seleeni sisaldust seleeniga rikastatud kanamunades (25±6,3 µg/100 g), mis oli märkimisväärselt suurem võrreldes seleeniga rikastamata kanamunadega (7.8±1.9 µg/100 g). Seda arvesse võttes, võiks seleeni lisamine olla tavapärane looma- ja linnusöötadesse, parandamaks inimestel seleeni kättesaamist. Suhteliselt kõrge seleenisisaldus tuvastati ka TTK kliendi kanamunades (20±5.11 µg/100 g). Seleenisisaldus oli kõige madalam vutimunades (1.1±0.3 µg/100 g). Kanepiseemnetes oli seleenisisaldus madal, jäädes alla määramispiiri ehk ligikaudu alla 1 µg/100 g kohta. Võrreldes tulemusi Nutridata andmebaasi andmetega ja arvestades laiendatud mõõtemääramatust (25%) olid analüüsi tulemused ligilähedased Nutridata andmetega. Kvaliteedi kontrolliks valmistati munade segu kõikidest analüüsitud munadest, kuhu lisati kindel kogus seleeni (20 µg) ning saadi eeldustekohased (41±10 µg/100 g) tulemused.

Võtmesõnad: seleen, seleeni määramise metoodika, seleeni defitsiit, selenoos, seleeni olulisus inimorganismile, seleeni sisaldavad toiduallikad.

SUMMARY

Rebecca Türnpuu and Anneli Urb (2022). Tallinn Health Care College, Medical Technology Education Centre, Curriculum of an Assistant Pharmacist. Selenium determination in food samples. The thesis consists of 47 pages, has 62 references, seven tables, seven figures and two appendices on two pages.

The purpose of the current graduation thesis is to study the content of selenium in different foods and the various health problems and diseases that result from either selenium overdose (selenosis) or selenium deficiency. The thesis was compiled as an empirical study. Extensive research shows that selenium is an extremely important microelement in the human body, which lacking can lead to Keshan and Kashin-Beck's disease, infertility and reduced resistance to viral infections. The analysis was carried out in Tallinn Health Care College's instrumental analysis laboratory using a flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) to determine and validate the selenium content in foodstuffs using the method developed by the students of Tallinn Health Care College. In the course of the work, two series of measurements were carried out for all foodstuffs, plus standard solutions, a zero sample and a control solution were prepared for the verification of the calibration schedule. A linear function was used to construct the calibration schedule.

The results of the analysis showed the highest levels of selenium in eggs enriched with selenium (25±6,3 µg/100 g), which was significantly higher than in eggs not enriched with selenium (7.8±1.9 µg/100 g). Taking this into account, the addition of selenium could be normal in animal and poultry feedingstuffs, thereby increasing the nutrient content in the products, which would also improve the availability of nutrients in humans. Selenium was the lowest in quail eggs (1.1±0.3 µg/100 g). The TTK client's chicken eggs had a selenium content of 20±5.11 µg/100 g, which is quite high. The selenium content in hemp seeds was low, below the limit of quantification (approximately 1 µg/100 g). By comparing the results with the Nutridata database and considering the expanded measurement uncertainty (25%), the results of the analysis were close to the data in Nutridata. For quality control, a mixture of eggs was prepared from all analysed eggs, enriched with a specific amount of selenium (20 µg) and expected results (41±10 µg/100 g) were obtained.

Key words: selenium, selenium determination methodology, selenium deficiency, selenosis, selenium relevance to the human body, selenium-containing food sources.

SISUKORD

KOKKUVÕTE ... 3
SUMMARY ... 4
SISSEJUHATUS ... 6
1. SELEENI OLULISUS INIMORGANISMILE ... 10
1.1. Seleeni tarbimine ja selleks leiduvad allikad ... 10
1.2. Seleeni toime inimorganismile ... 12
1.3. Seleeni sisaldust mõjutavad tegurid mullas ja taimedes ... 15
2. SELEENI DEFITSIIT JA ÜLETARBIMINE ... 17
2.1. Seleeni defitsiit ... 17
2.2. Seleeni ületarbimine ja selenoos ... 18
2.3. Seleeni puudusest tingitud haigused ja terviseprobleemid ... 19
3. MEETODID SELEENI MÄÄRAMISEKS ... 25
3.1. Enim levinud meetodid ... 25
3.2. Aatomabsorptsioonspektromeetria ... 26
4. LÕPUTÖÖ METOODIKA ... 28
4.1. Kirjanduse ülevaate metoodika ... 28
4.2. Eetika ... 28
4.3. Uuringus analüüsitavate toiduainete kirjeldus ... 29
4.4. Proovide ettevalmistamine ... 30
4.5. Andmete analüüsi metoodika ... 31
4.6. Tulemuste analüüsi metoodika ... 32
5. TULEMUSED ... 34
5.1. Seleeni analüüsi tulemused ... 34
6. ARUTELU ... 37
JÄRELDUSED ... 40
KASUTATUD KIRJANDUS ... 41

LISAD:
LISA 1. Maosisaldise ja maolimaskesta värvi muutus; Jäsemete deformatsioon liigestes; Analüüsitavad toiduained.
LISA 2. Analüüside kalibratsioonigraafiku näidis

SISSEJUHATUS

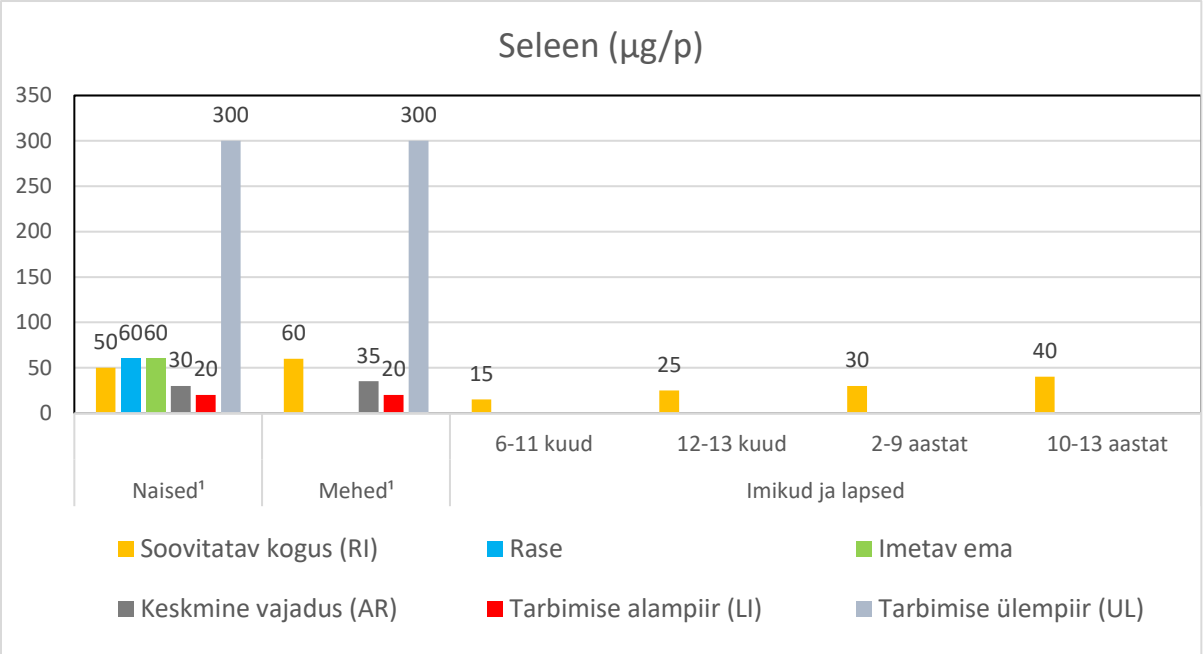
Seleen on tähtis mikroelement, millel on oluline roll inimeste tervises. Seleen mängib olulist rolli kilpnäärmehormoonide ainevahetuses, immuunsüsteemi talitluses ning käitub organismi kaitsesüsteemis kui oluline antioksüdant. (Winkel jt, 2012: 571).

Looduslikult leidub seleeni nii kivimites, pinnases, kui ka taimedes ja vees. Inimene omastab seleeni läbi toidu ja vee, kus toidust imendub seleeni 55–60% (Puusepp, 2015: 7–8). Vees sisalduv seleen võib pärineda looduslikult seleenirikastest kohtadest nagu atmosfääri ladestustest, pinnase drenaažist ja aluspinnastest. Maailma Terviseorganisatsiooni poolt soovitatav seleeni kontsentratsiooni alampiir joogivees on 10 µg /l. (Mehdi jt, 2013: 3297) Domineerivad seleeniliigid veekeskkonnas on seleniit (SeO_3^{2-}) ja selenaat (SeO_4^{2-}) (Tendenedzai jt, 2021: 1).

Tarbides taimset toitu sõltub seleeni omastamine sellest, kus on taimsed toiduained kasvatatud ning kui suur on olnud seleeni sisaldus vastavas maapinnases. Seleenil on oluline roll kaitsta organismi vabade radikaalide eest ja eemaldada nende poolt tekitatud ained, mis on organismile mürgised. Üheks selliseks aineks võib olla vesinikperoksiid. (Puusepp, 2015: 7–8).

Ülemaailmselt on rohkem piirkondi, kus on looduslikult seleeni vähe, võrreldes piirkondadega kus seleeni on piisavas koguses ja rohkemgi. Seleeni puudus on mõjutanud üldiselt 0,5–1 miljardit inimest. Rahvusvahelised agentuurid on kehtestanud tarbimise vahemiku, kus päevane annus inimese kohta peaks jääma 30–55 µg vahele. Võib öelda, et piirkondades kus seleeni sisaldus looduses on väga madal, on päevane seleeni tarbimine inimese kohta 7–11 µg. Olles pidevas seleeni defitsiidis, võivad tekkida kilpnäärme funktsiooni häired ning kasvupeetus ehk kasv pidurdub, aga ka luuainevahetuse halvenemine. (Winkel jt, 2012: 571).

Eestis on varasemalt uuritud, et seleeni päevane vajalik kogus lastele on 15–33 µg, meestel 40–60 µg ja naistel 40–50 µg, kõige suurem seleeni vajalik päevane kogus on rasedatel ja imetavatel emadel, milleks on 60 µg (vt joonis 1.) (Ruuben & Parts, 2021: 81). Eestlaste seleeni sisaldus vereseerumis on keskmiselt 65,2 µg/l, mis on üsna madal võrreldes soomlastega (110 µg/l), normiks peetakse 80–120 µg/l. Uuringud on näidanud, et seleeni sisaldus vereseerumis ei erine oluliselt meestel ja naistel, kuid oluline erinevus on suitsetajatel ja mittesuitsetajatel. Seleeni keskmine tarbimine eestlaste seas ei ole muutunud alates 1997. aastast. (Puusepp, 2015: 32).



Joonis 1. Seleeni päevane vajadus (Toitumis ja liikumissoovitused, 2015, kohandatud.)

Inimene vajab küll väikestes kogustes erinevaid mineraalaineid, mis aga ei taga seda, et inimorganism suudab üle elada pikaajalise mineraalainete vaeguse. Seda sel põhjusel, et inimeste mineraalainete varud ei ole piisavalt suured. Lisaks tuleks jälgida mineraalainete tarvitamisel, et on palju tegureid, mis takistavad mineraalainete omastamist, nt liigne kofeiini, alkoholi tarvitamine, aga ka suitsetamine, mõned ravimid ja antibeebipillid. Minnes aga mineraalainetega liiale, võib see viia organismi talitluse häireteni. Toiduga saadud mineraalainetega on praktiliselt võimatu põhjustada nende üle tarbimist, kuid tarvitades toidulisandeid ja mineraalidega rikastatud toiduaineid, on sellel suurem risk tekkida. (Eesti toitumis-..., 2017: 182). Seleeni leidub peamiselt lihas, maksas, kalades, mereandides ning parapähklites. Toidust leiduv seleen imendub ligikaudselt 80%. Soodustamaks loomsest toidust seleeni imendumist, tuleks lisaks tarvitada vitamiine A, C ja E. Taimedest leiab seleeni selenometioniinina ning loomses selenotsüsteiinina, toidust on anorgaanilise ühendina seleeni praktiliselt raske leida. (Ruuben & Parts, 2021: 81).

Varasemates uuringutes (Kaarde, 1963; Suoranta jt, 1993; Kevvai, 1994; Pehrson jt, 1997; Bergström jt, 1998; Ling, Ploom, 1999) on leitud, et Eesti kuulub nende piirkondade hulka, kus pinnas on seleenidefitsiidis, ning Eestis peetavate veiste toidulaud jääb seleenivaeseks. (Ling jt, 2013: 19). Eestis on hakatud aina rohkem tähelepanu pöörama seleeni defitsiidile, kuid mõningate uuringute põhjal võib öelda, et seleeni allikate kohta ei ole piisavalt andmeid ja uuringuid on tehtud vähe (Puusepp, 2015: 58). Seleeni tarbimine toidust sõltub paljustki selle

kontsentratsioonist ja tarbimise kogusest, mistõttu on oluline teada seleenisisaldusest toiduainetes (Slencu jt, 2012: 140).

Eestis on seleeni sisaldavaid toiduained vähe uuritud ja seleeni sisaldus toiduainetes on väga varieeruv sõltuvalt seleeni sisaldusest mullas ja taime geograafilisest asetusest. Seleeni lisaks tarbimine on inimorganismile kasulik ainult siis kui seda on kehas liiga vähe. Inimesed, kellel on seleeni sisaldus organismis kõrge või piisav, aga eneseteadmata tarbivad seda siiski juurde, võib see tõsta II tüübi diabeeti haigestumise riski. Selleks, et vältida teadmatusest tingitud haigestumisi, tuleks teadlikkust inimeste seas suurendada.

On teada, et Eesti kuulub seleenivaesesse piirkonda ning toiduained, mis kasvavad Eesti mullas, ei sisalda piisavas koguses seleeni, et saada kätte päevane vajalik kogus, seda seetõttu, et eesti muld on seleenivaene. Väga paljudel Eesti inimestel on seleeni organismis vähe ning pole teada palju inimesed seleenirikastest toiduainetest seleeni saavad. Seetõttu tuleb seleenisisaldust toiduainetes põhjalikumalt uurida.

Lähtuvalt uurimisprobleemist on püstitatud hüpotees, et Eestis kasvatatud erinevate lindude munad ning mahe kanepiseemned sisaldavad seleeni vähem kui varasemad uuringud on seda näidanud või on seleeni sisaldus alla määramispiiri.

Uurimistöö eesmärk on määrata seleeni sisaldust erinevates Eestis müügilolevates toiduainetes.

Eesmärgist lähtudes on püstitatud järgmised uurimisülesanded:

- Uurida seleeni toimet inimorganismile ja eestlaste seleeni tarbimist.
- Uurida seleeni sisaldavaid toiduaineid (ja võimalusi toitainete rikastamisest seleeniga).
- Analüüsida mullas ja taimedes leiduva seleeni sisaldust ning seda mõjutavaid tegureid.
- Uurida seleeni defitsiiti ja seleeni ületarbimise tagajärgi (selenoosi).
- Analüüsida erinevate toiduainete seleeni sisaldust empiiriliselt

Varasemalt on Tallinna Tervishoiu Kõrgkoolis välja töötatud meetod, mis võimaldaks määrata ja valideerida seleeni sisaldust toidulisandites ja toiduainetes leek-aatomabsorptsioonspektromeetriaga (leek-AAS). Valminud lõputöö erineb selle poolest, et määrame varasemalt Tallinna Tervishoiu Kõrgkooli üliõpilaste poolt väljatöötatud meetodil seleeni sisaldust erinevates toiduainetes.

MÕISTED JA LÜHENDID

Antioksüdant *(Antioxidant)* – ühend, mis eemaldab hapniku kaudu organismi pääsenud reaktiivsed ühendid. (Salehi jt, 2018).

Defitsiit *(Deficit)* – puudus, puudujääk. (Rayman, 2012).

Gluatiooni peroksidaas *(Glutathione peroxidase)* – Antioksüdantne ensüüm mis on võimeline kaitsma rakke vabade radikaalide eest. (Mulgund jt, 2015: 279).

Oksüdatiivne stress (*Oxidative stress*) – reaktiivsed hapnikuliike toodetakse liiga palju võrreldes antioksüdantide kaitsega. (Shankar & Mehendale, 2014).

Selenoos (*Selenosis*) – seleenimürgistus. (Lemire jt, 2012).

Selenoproteiin (*Selenoprotein*) – seleeni sisaldavad valgud, mis esinevad igas elusorganismis. (Labunskyy jt, 2014).

Selenotsüsteiin (*Selenocysteine*) – seleeni sisaldav aminohape. (Zwolak & Zaporowska, 2012).

1. SELEENI OLULISUS INIMORGANISMILE

1.1. Seleeni tarbimine ja selleks leiduvad allikad

Seleen on mikroelement, mis asub perioodilisustabelis VIa rühmas ning on saanud oma nime Kreeka kuujumalanna Selene järgi (Ramady jt, 2014: 2). Seleen avastati 1817. aastal Jöns Jacob Berzeliuse poolt (Tuusov jt, 2016: 109). Alles kümneid aastaid hiljem avastati aga looduslik seleen ja mõned seleenimineraalid. Seleenimineraalide arvu suurenemisel hakati neid põhjalikumalt uurima. Seleeni varudest räägiti kogu maailmas aina enam kuigi neid leiti vähe. Seleeni peamisteks allikateks on teiste metallide kõrvalsaadused ning toodetakse vasktehaste anoodmudast. (Wang jt, 2016: 593). Looduses leidub seleeni vase ja raua püriitides ning vase, plii, nikli, kulla või hõbeda sulfiidimaakides. Seleeni leidub neis vahemikus 0,1–2 ppm. Seleeni kasutatakse ära nii tööstuslikul kui ka meditsiinilisel eesmärgil. Üle maailma seleeni tootmine jääb vahemikku umbes 2500–2800 tonni aastas. Peamisteks tootjateks on Jaapan, Kanada ja Belgia, kellest kõige suurema osa toodab Jaapan koguses 551 t, järgnevad Kanada (384 t), Belgia (200 t) ja Saksamaa (100 t). Euroopas on suurimateks tootjateks ja importijateks Ühendkuningriik, Soome, Belgia ja Saksamaa. (Mehdi jt, 2013: 3294). Algselt teati seleeni keemilise elemendina, mis on oma olemuselt toksiline, ent nüüdseks teatakse seda kui asendamatut mikroelementi, millel on oluline osa nii inimesele kui ka loomale (Tuusov jt, 2016: 109).

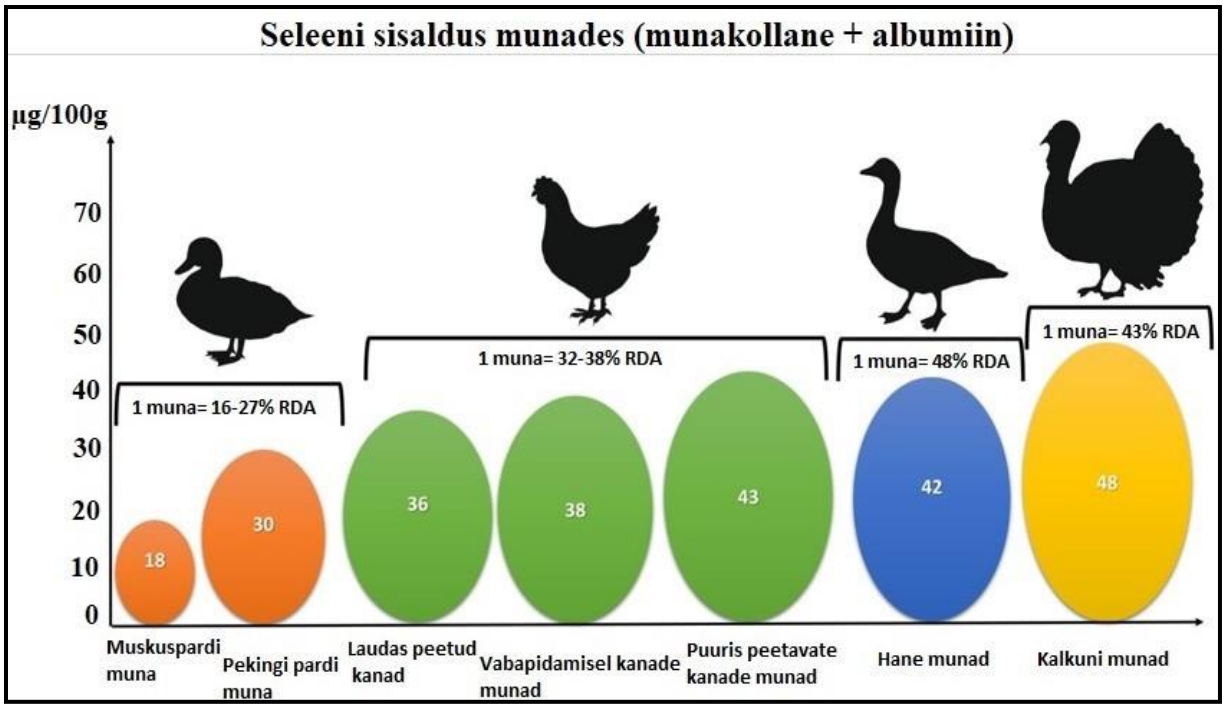
Teadaolevalt on ühed parimad seleeni allikad parapähklid, maks, kalad ja mereannid, päevalilleseemned ning liha. Päevane soovituslik tarbimis kogus on 50–60 µg (vt tabel 1), kui igapäevaselt toituda mitmekeselt ning järgida soovituslike toidu koguseid on vajalik kogus seleeni võimalik kätte saada ilma probleemideta. (Seleen, 2015). Lisaks on seleeni allikateks veel teraviljad, piimatooted ning pähklid, aga ka munas, leivas, seentes, küüslaugus ja sibulates leidub rohkesti seleeni. Puu- ja köögiviljades leidub seleeni vähe, kuna neis on rohkesti vett ja valgusisaldus on madal - mida suurem on valgu sisaldus, seda suurem on ka seleeni sisaldus, sest need on omavahel tihedalt seotud. (Kieliszek & Błazejak, 2016: 2).

Tabel 1. Seleeni soovituslik päevane tarbimiskogus (50–60 µg) alljärgnevates toiduainetes (Seleen, 2015, kohandatud).

Seleeni sisaldus toiduainetes 50–60 µg	
Toiduained	**Kogus**
Keedetud neerud	25g
Parapähklid	25g
Hautatud maks	70g
Keedetud vähk	80g
Päevalilleseemned	110g

Üle kogu maailma peetakse üheks seleeni rikkaimaks toiduallikaks parapähkleid, mille ühe grammi kohta leidub seleeni umbes 290,5 µg (Silva Junior jt, 2017: 2). Tuleb arvestada sellega, et seleeni sisaldus toiduaines oleneb ka sellest, kui suur on seleeni sisaldus kasvukohas (Seleen, 2015). Kuid parapähkleid süüakse üldiselt vähe või ei sööda üldse ning kõigile ei olegi parapähklid kergesti kättesaadavad (Santhosh Kumar & Priyadarsini, 2014: 333). Parapähklites on küll hulgaliselt seleeni, kuid sellegipoolest tuleb neid tarbida mõõdukalt ja ettevaatusega, kuna ühe seemne (5g) tarbimine, mis pärineb kõrgest seleenisisaldusega piirkonnast, vastab päevasele vajalikule annusele. Isegi soovitatav päevane kogus parapähkleid (30g) võib sisaldada seleeni rohkem kui 400 µg või isegi kuni 1200 µg, mis on toksiline annus. Inimesi tuleks hoiatada, et nad parapähkleid süües ei ületaks lubatud koguseid. Selleks et vältida seleeni liigtarbimist oleks mõistlik, kui poelettidel müüdaks parapähkleid erinevates pähklisegudes, kus puuduks oht neid tarbida liialt suures koguses. (Lima jt, 2019: 1).

Ühes uuringus määrati seleenisisaldust erinevates linnumunades (kanad, kalkunid, pardid ja haned), ning tuli välja, et seleeni kontsentratsioon sõltub erinevatest linnuliikidest, kellest kõige suurem seleeni kontsentratsioon oli hane- ja kalkunimunades ning madalaim pardimunades (vt joonis 2). Samuti leiti, et seleenisisaldus kanamunades sõltus ka sellest, kuidas kanu peeti, nt kõrgem seleenisisaldus oli neil keda peeti puuris ja madalam neil kes munesid oma munad laudas. Olenevalt linnuliigist võib üks muna sisaldada 16–48% seleeni kogu päevasest soovitatavast toidukogusest (RDA) (Pilarczyk jt, 2019: 19). Seleeni sisaldus on ühes tüüpilises munas 11 µg, aga orgaaniline muna, mida on rikastatud seleeniga võib sisaldada seleeni isegi kuni 32,6 µg ning süües kaks seleeniga rikastatud mahemuna päevas, saab inimene soovitatud päevasest seleeni kogusest kätte üle 70% (Suchý jt, 2014: 499).



Joonis 2. Seleeni protsentuaalne osa kogu soovitatavast päevasest kogusest erinevates liinuliigi munades (Pilarczyk jt, 2019: 22, kohandatud.)

Toidu koostise andmebaaside põhjal on raske anda hinnagut seleeni tarbimisest, kuna seleeni kontsentratsioon pinnases varieerub, sõltudes paljustki sellest kus on kultuurid kasvanud ja kuidas loomad toituvad. Teraviljad, köögiviljad on küll head seleeniallikad, kuid põhjamaades nende seleenisisaldus on madal, sõltudes sellest kas kasvukohas on kasutatud seleeniväetisi või mitte. Orgaanilise seleeni sisaldus loomasöötades mõjutab seleeni kontsentratsiooni nii lihas kui ka piimas, kuid ka see mõju on piiratud. On tehtud ka mõningaid loomkatseid mis näitasid kehva seleeni biosaadavust kalades kuid ka see erines sõltuvalt kalaliikidest, näiteks seleeni biosaadavus oli hea räimest ja vikerforellist. Uuringud on ka näidanud, et kalades sisalduva elavhõbeda saadavust vähendab seleen. (Eesti toitumis-..., 2017: 229).

1.2. Seleeni toime inimorganismile

Seleen (Se) on oluline toitaine, mis on väga tähtis inimorganismile, toimides nii antioksüdandina kui ka stimuleerides inimese immuunsüsteemi võitlema erinevate infektsioonide algpõhjustega (Ullah jt, 2018: 291). Seleeni puudumisel inimorganismis võivad esineda mõningad haigused. Varasemalt inimeste peal tehtud uuringud on näidanud, et seleenil on võime takistada inimorganismis arseeni kuhjumist ja kaitsta nahka sellest tingitud

kahjustuste eest. (Zwolak & Zaporowska, 2012: 31). Lisaks on seleenil oluline roll lihaste töös, aidates suurendada lihaste vastupidanust ning võttes osa taastumisprotsessis. Seleen lisaks E-vitamiinile aeglustab ka vananemisprotsesse. (Mehdi jt, 2013: 3298).

Varasematel aastatel on osutatud tähelepanu selenoproteiinidele ja on avastatud, et haigustega seotud muutused selenoproteiini tootvates geenides mõjuvad inimorganismile halvasti, mistõttu tõusis ka selenoproteiinide tähtsus tervisele (Rayman, 2012: 1256).

Selenoproteiine kodeerivad 25 geeni, mida inimese genoom sisaldab. Neil on palju funktsioone, alates sellest, et nad on head antioksüdandid ja neil on roll põletikuvastastes protsessides, osalevad nad ka kilpnäärmehormoonide tootmises (Zhang jt, 2020: 3). Selenoproteiinide tähtsus inimorganismis seisneb ka selles, et need kaitsevad oksüdatiivse stressi eest ehk rakke kahjustavate vabade radikaalide eest, reguleerivad immuunsüsteemi, kõrvaldavad kahjustavaid peroksiide ning sünteesivad selenotsüsteiini ja struktuurivalke (Williams & Harrison, 2010: 113–114).

Põhilised seleeni vormid, mida leidub toiduallikates looduslikul kujul, on selenometioniin, selenotsüsteiin, seleen-metüülselenotsüsteiin ja selenaat (Zwolak & Zaporowska, 2012: 32). Seleeni erinevate ühendite imendumine on üksteisest erinev, sest see sõltub nende keemilisest vormist. Sellest lähtuvalt on teada, et selenometioniini imendumine on inimorganismis 90%, aga seleniidil 80%. Imendumine toimub kaksteistsõrmiksooles peamiselt enterotsüütide poolt, aminohapete transpordisüsteemide kaudu, kus seleen kataboliseerub elementaarseks seleeniks ja kasutatakse selenovalkude s.h. glutatiooni peroksidaasi (GPx) sünteesimiseks. (Santhosh Kumar & Priyadarsini, 2014: 333–334). Glutatsiooni peroksidaas (GPx) kaitseb biomolekule oksüdatiivsete kahjustuse eest, olles selleks väga oluline selenoensüüm (Bhowmick & Mugesh, 2015: 1).

1993. aastal avastati inimesel Selenoproteiin P, mis on ekstratsellulaarne glükoproteiin. Selenoproteiin P on plasmas kõige enam leiduv selenoproteiin ja moodustab plasma seleenivarudest enam kui 50% ning on ka rakuväline antioksüdant, millel on oluline roll homöostaasis ja seleeni transportimisel kudedes. (Mehdi jt, 2013: 3300). Selenoproteiin P-ks (SePP) muundatakse maksas selenoproteiinid, sealt edasi liiguvad need erinevatesse inimese organitesse, milleks on aju, süda, neer, põrn, lihased ja sugunäärmed. (Santhosh Kumar & Priyadarsini, 2014: 333–334).

Arvestades seda, et seleeniga seotud uuringuid on tehtud üsnagi suures mahus, siis siiani ei ole täielikult teada, millist mõju seleeni toimemehhanismid avaldavad organismi ainevahetusprotsessidele (Sobolev jt, 2018: 654).

Seleenil on teadaolevalt mõju vähi vastu võitlemisel ning aina enam kasutatakse selleks seleeni sisaldavaid toidulisandeid (Kieliszek & Błazejak, 2016: 1). Seleen võitleb nii kopsu-, pärasoole-, kui ka eesnäärme-, ja kilpnäärme vähivormidega. On tehtud ka meditsiinilisi uuringuid, mis näitavad, et seleenil on hea mõju kardiovaskulaarsüsteemi funktsioneerimisel. (Ullah jt, 2017: 291). On leitud seos, et madal seleenisisaldus vereplasmas suurendab suremist südame-veresoonkonna haigustesse. Näiteks Soomes tehtud uuringus selgus, et suremus südamehaigustesse vähenes meeste seas 55%-ni ja naiste seas 68%-ni, kui suurendati seleenirikaste toitude tarbimist. (Santhosh Kumar & Priyadarsini, 2014: 334)

Selleks, et näha seleeni mõju lipoproteiinidele, tarbisid ülekaalulised inimesed parapähkleid, mis on tuntud ka kui kõrgeima seleeni sisaldusega toiduallikas. Uuringu tulemusel tõusis HDL-kolesterooli tase, seeläbi vähendades südamehaiguste riski. (Ullah jt, 2017: 300). Seleenil on oluline roll ka viljakuse ning paljunemise osas, samuti aidates leevendada kehas oksüdatiivset stressi ning alandada põletiku näitajaid (Silva Junior jt, 2017: 2).

Seleenil on ka suur ja oluline roll viirusnakkuste esinemissageduses ja selle raskusastmes. Seleeni puuduse tõttu on paljud RNA viirused peremeesorganismides patogeensemad. (Zhang jt, 2020: 1). Makro- ja mikroelemendid on tihtipeale seotud viiruste ja bakteriaalsete infektsioonidega ning üheks oluliseks mikroelemendiks on seleen. *Coxsackie* ja gripiviiruse healoomulised tüved võivad seleenipuuduse korral muteeruda tüvedeks, millel on kõrge patogeensus. (Steinbrenner jt, 2015: 73).

Seleenivajadus sõltub oletatavasti inimese kehamassist ning igapäevane teave seleenivajaduse kohta on piiratud, kuna igapäevased seleeni kaod on määratletud toidutarbimise ja kudede varudega, mis ei anna piisavalt informatsiooni seleenivajaduse kohta. Et tagada seerumi maksimaalne GPx (glutatiooni peroksidaasi) aktiivsus tuleks päevas tarvitada 30–40 µg seleeni, kuid tarvitades 80–120 µg seleeni päevas, tagab see ka erütrotsüütide ja trombotsüütide maksimaalse GPx. Sellegipoolest ei ole siiani täpselt teada, kas optimaalse tervise säilitamiseks on vajalik kõigi rakkude maksimaalne GPx aktiivsus. (Eesti toitumis-..., 2017: 230).

1.3. Seleeni sisaldust mõjutavad tegurid mullas ja taimedes

Ülemaailmselt on seleeni sisaldus mullas ja taimedes väga erinev, mis sõltub peamiselt mulla ja taime vahelisest toitainete liikumisest (Silva Junior jt, 2017: 3). Samuti sõltuvalt mulla tüübist, tekstuurist, aga ka orgaanilise aine sisaldusest ja sademetest seleeni sisaldus mullas varieerub (Mehdi jt, 2013: 3292). Kliima- ja temperatuurimuutused on peamised tegurid, mis mõjutavad vee ja mulla toitainete kättesaadavust. Ilmastik on maailmas üks tähtsamaid faktoreid mulla tüübi ja esinemise seisukohalt, kuna ilmastik muutub pidevalt. Muld on ressurss, mis annab võimaluse toiduainete kasvatamiseks, seeläbi olles inimese tervisele väga olulisel kohal. (Ramady jt, 2014: 2). Probleemi leevendamiseks on erinevatele põllutööstustele pakutud agronoomilisi võimalusi mulla toiteväärtuse tõstmiseks. Näiteks lisatakse mullale seleeni sisaldavaid väetisi, et taimedes seleeni sisaldust suurendada. (Silva Junior jt, 2017: 1).

Pinnase omadused sõltuvad veel lisaks muudestki teguritest, näiteks kasvukoha asendist ja sellel kasvavast taimestikust (Ramady jt, 2014: 2). Põhjamaad asuvad geograafiliselt kohas, kus pinnases on seleeni sisaldus madal, seepärast lisatakse seda nii loomasöötadele kui ka väetistesse, kuid tööstuste või õnnetuste tõttu võib keskkond ja toit saastuda ning see on suur oht saamaks seleenimürgistust, mis kahjustab organismi (Seleen, 2015). Pinnasest leidub seleeni elementaarse seleenina nagu selenaatsoolad ja raudseleniit või orgaanilisel kujul. Enamjaolt on mullas levinud seleniit (SeO_3^{2-}) ja selenaat (SeO_4^{2-}), mõlemad vormid on hästi lahustuvad, tõenäoliselt toksilised ning neil on hea biosaadavus. Mullas seleeni keskmine kontsentraat on vahemikus 0,1–0,7mg/kg. Seleenirikkad mullad on põlevkivimullad, seleenivaesed on aga vulkaanilised pinnased ja graniit. Peamiselt koguneb seleen muldadesse, mis on maailmas kõige kuivemad. (Mehdi jt, 2013: 3295).

1984. aastal võeti Soomes kasutusele seleeni sisaldavad väetised (Alfthan jt, 2015: 143). Probleemid, mis on seotud seleeni defitsiidiga, on terves maailmas inimeste tervises kõige enim esilekerkivad. Seda probleemi saab lahendada erinevate põllukultuuride biofortifitseerimisega. (Reis jt, 2017: 211). Varasemalt oli Soomes peamisteks toiduallikateks kohapeal kasvatatud toit, kuna toidus olev seleeni sisaldus taimedes oli madal. Seleeni kontsentratsiooni vaeguse taimedes põhjustas madal seleeni sisaldus mullas, mis kutsus esile sagedase seleeni defitsiidi esinemise noortel ja kiiresti kasvavatel loomadel. (Alfthan jt, 2015: 143).

Toiduga saadud seleen ning vesilahustuvad seleeniühendid imenduvad inimorganismis üsna hästi (Pitsi jt, 2017: 229). Toidust saadakse seleeni peamiselt taimede kaudu, mis omastavad

selle mullast, kuid taimed ei pruugi seda hästi omastada. Omastatav kogus sõltub ka muudest tingimustest, näiteks mulla pH-st, orgaanilise aine olemasolust ja ilmastikutingimustest. (Zhang jt, 2020: 1). Seleeni sisalduse taimedes ja põllukultuurides määrab mulla happesus- happeline muld eraldab seleeni vähem kui leeliseline. Seleniit oksüdeerub ja muutub lahustuvaks selenaadiks leeliselises pinnases, mis on ka taimedele kergesti omastatav. (Mehdi jt, 2013: 3295). Hiinas seleenivaestes piirkondades on suureks mõjutavaks teguriks mussoonsademed, mis näitab seda, kui olulised on ilmastikutingimused. (Zhang jt, 2020: 1). Muld, mis sisaldab suures koguses seleeni, ei tähenda seda, et põllusaadused oleksid seleenirikkad, isegi sellisel juhul võib esineda seleenipuudust, sest seleen ei pruugi olla taimedele omastamiseks valmis kujul. (Fordyce, 2013: 375).

Maailma rahvaarv on pidevas kasvus – prognoositakse, et 2011. ja 2050. aastal on rahvaarv vastavalt umbkaudu 7 miljardit ja 9,2 miljardit, mis tähendab, et igal kuul on kasv 6 miljonit. Kõik see toimub piirkondades kus loodusvarad kannatavad niigi suure puuduse all. (Ramady jt, 2014: 2–3).

2. SELEENI DEFITSIIT JA ÜLETARBIMINE

2.1. Seleeni defitsiit

Kogu maailmas kannatab seleeni puuduse käes ca 7000 miljonit inimest, mis teeb 15% kogu elanikkonnast (Ullah jt, 2017: 292). Seleenil on oluline roll inimese immuunsüsteemi toimimises, täites inimese normaalses tervises ja ainevahetuses erinevaid funktsioone selenoproteiinide kujul. Seleenipuudus tekib, kui seleeni allikaid on antud piirkonnas vähe või tarbitakse seleeni toiduga vähe. (Shreenath jt, 2021). Seleeni puuduse korral võivad tekkida juba varasemalt mõningad sümptomid, nt väsimus ja isutus, aga ka südamehaiguste ilmingud (nt südamerütmihäired, südamepekslemine ja südamepuudulikkus (Puusepp, 2015: 7). Haigused, mis on tingitud seleenipuudusest on näiteks südame-veresoonkonna haigused, müodegeneratiivsed haigused, viljatus ja kognitiivse võimekuse halvenemine (Shreenath jt, 2021). Lisaks on teada, et kui on seleeni defitsiit, siis võib inimesel tekkida ka kilpnäärme alatalitlus (müksödeem) ja välja kujuneda kretinism (Pitsi jt, 2017: 230).

Seleenil on oluline roll järglaste saamises, hoides ära häireid reproduktiivse süsteemi töös. Varasemates uuringutes on seostatud paljunemisprotsesside häirete, seleeni tarbimise ja viljakuse omavahelisi seoseid. Seleeni defitsiit võib raseduse ajal põhjustada tüsistusi, raseduse katkemist ning kahjustada loote närvi- ja immuunsüsteemi. On tõestatud, et kui raseduse varases staadiumis on vereseerumis väike seleeni kontsentratsioon, siis vastsündinul võib olla madal sünnikaal. (Pieczyńska & Grajeta, 2015: 31). Lisaks on teada, et seleenil on oluline roll HIV progresseerumisel AIDS-iks ning paljud seleeni defitsiidiga haigused on seotud samaaegse E-vitamiini vaegusega organismis. (Shreenath jt, 2021).

Seleeni defitsiidiga inimestel hinnatakse seleeni tarbimist seleenikontsentratsioonide järgi vereseerumis või -plasmas. Seleeni kauaaegsel tarvitamisel on parimaks seleenikontsentratsiooni näitajaks organismis inimese varbaküüned. (Pitsi jt, 2017: 229).

Varasemate Saksamaal tehtud uuringute põhjal on ka põhjust uskuda, et seleeni tarvitamine on kasulik COVID-19 patsientidele. Uuringus jälgiti COVID-19 patsientide seleeni sisaldust vereseerumis ning avastati, et seleeni sisaldus oli kõrgem ellujäänutel kui neil kes ei jäänud elama. (Zhang jt, 2020: 1).

2.2. Seleeni ületarbimine ja selenoos

1983. aastal teatati esmakordselt Ameerika Ühendriikides selenoosist, kus vähemalt 13 inimest said põhjustatuna valesti valmistatud seleeni toidulisanditest selenoosi. Kannatanud said 150 μg asemel päevas rohkem kui 27 mg, mis oli 180 korda suurem kontsentratsioon kui oli pakendile märgitud. (Aldosary jt, 2012: 57). Kõikidest elementidest on just seleen aine, millel on üks kitsamaid vahemikke puuduse ja toksilisuse taseme vahel, kus puuduseks peetakse tarbides vähem kui 40 μg päevas ja toksiliseks annuseks rohkem kui 400 μg päevas (Fordyce, 2013: 375). Inimesel, kes kaalub keskmiselt 70 kg, on seleeni sisaldus 10–14 mg (Puusepp, 2015: 7). Selenoosi juhtumi korral on kindlaks tehtud, et täiskasvanud inimese kõige kõrgem talutav piir on 400 μg seleeni päevas (Ullah jt, 2017: 292). Tarbides suurel hulgal seleeni tekivad organismis mitmed jäägid nagu dimetüülseleniid ja trimetüülselenoonium ioonid. Organismist väljutatakse need kahel erineval moel- esimene kopsude, teine aga uriini kaudu. (Pitsi jt, 2017: 229).

Seleenimürgistus on üldiselt harva esinev, kuid seda võib juhtuda isegi ülemäärase seleenisisaldusega toidu või vee tarbimisel (Puusepp, 2015: 7). Maailma Terviseorganisatsiooni (WHO) varasematel andmetel on määratud joogivee seleeni sisalduseks 40 μg/l, Euroopa Liidus (EL) on see 10 μg/l ja USA-s 50 μg/l (Santos jt, 2015: 247). Tugeva mürgistuse korral võib esineda oksendamist, aga isegi kopsuturset ning suust eraldub küüslaugu lõhna. (Puusepp, 2015: 7). Suurtes annustes võib seleen põhjustada mürgistust nii inimestel kui loomadel, kuna seleenil võib olla toksiline toime organismile. Pideval liigtarbimisel võib seleen põhjustada juuste väljalangemist, küünte murdumist ja nahahaigusi. (Ullah jt, 2017: 291–292). Tugeva seleenimürgistuse ehk selenoosi korral on kliinilised tunnused sarnased raskemetallimürgistustega, mille üheks tunnuseks võib olla küüslaugu lõhn suus. Lahangul on siseelundeid kirjeldatud värvuselt kui punane või punakasoranži värvusega elundid (vt lisa 1, joonis 3). (Tuusov jt, 2016: 110–111). Seleeni toksilisust on Maailma Terviseorganisatsiooni (WHO) andmetel esinenud varasemalt Lõuna-Dakotas (USA), Venezuelas ja Hiinas (Agarwal jt, 2016: 690).

Saanud teateid kõrvaltoimete kohta vedelate toidulisandite kasutajatelt Floridast, Georgiast ja Tennesseest, esitati 27. märtsil 2008. aastal Ameerika Ühendriikide Toidu- ja Ravimiameti (USFDA) poolt nende toidulisandite tarbimise kohta esimene hoiatus. Selle sama toote laboratoorsetest testidest selgusid, et enamikes neis oli äärmiselt kõrge seleeni- ja

kroomisisaldus. 30 ml vedelas toidulisandis oli seleeni kuni 200 korda ja kroomi kuni 17 korda rohkem. Juba umbes kuu aja pärast, 1. maiks 2008. aastaks oli selle toote tarbimise kohta kinnitatud vähemalt 201 kõrvaltoime juhtumit. (Aldosary jt, 2012: 57). Seleeni sisaldavaid toidulisandeid on kasulik ainult siis tarvitada, kui seleeni manustatakse regulaarselt liiga vähe. Seleeni juurde tarbimine võib aidata neid inimesi, kellel on madal seleeni sisaldus vereseerumis, aga need kellel on piisav või kõrge seleeni sisaldus ei tohiks seleeni preparaate juurde tarbida. II tüübi diabeeti haigestumise risk kasvab inimestel, kes tarbivad seleeni piisavalt, ent võtavad seleeni enese teadmata täiendavalt juurde. (Rayman, 2012: 1256).

Raku ja molekulaarsel tasemel ei ole veel täpselt teada seleeni toksilisuse mehhanismid, kuid arvatakse, et seleeni liigne tarvitamine kahjustab viimaks rakkude terviklikkust ja põhjustab nekroosi või aptoptoosi. Ühes uuringus selgus, et tugeval seleeni üleannustamisel on sellel tsütotoksiline toime, mis põhjustab lipiidide ja valkude vähenemist ning isegi DNA kahjustust. (Agarwal jt, 2016: 692).

2.3. Seleeni puudusest tingitud haigused ja terviseprobleemid

2.3.1. Keshani tõbi ja Kashin-Becki haigus

Seleeni vajalikkus avastati seoses Keshani haigusega teisisõnu kardiomüopaatiaga ehk südamelihashaigusega, mis tähendab seda, et verepumpamine kogu kehasse on südamele raskendatud ja see võib viia südamepuudulikkuseni (Tuusov jt, 2016: 109–111). Haigus on saanud oma nime ühe Kirde-Hiina piirkonna järgi, kus haigus on endeemiline (Zhang jt. 2020: 3). Kardiomüopaatia põhjustajaks on seleeni defitsiit inimorganismis. Teada on, et pigem mõjutab see eeskätt lapsi ja noori naisi, kes ei tarbi seleeni piisavalt ehk vähem kui 20 µg päevas. (Pitsi jt, 2017: 230).

Võimalikuks Keshani tõve kofaktoriks peeti ka viirusnakkust, sest selle esinemissagedus kõikus nii hooajaliselt kui ka igal aastal. Pärast seda tuli välja, et haiguse ohvrite südamekoed sisaldasid koksaki viiruseid. Sealt edasi tehti ka uuringud hiirtega, kellel oli seleeni defitsiit ja tulemused näitasid, et *Coxsackie* viiruse B4 infektsioon kutsus esile tõsise südamerikke. Hiirtel, kellel oli organismis seleenisisaldus normaalne, ilmnes viirusega nakatudes kerge südamepatoloogia. See tähendab seda, et Keshani tõbi saaks tekkida, pidi inimesel olema kombinatsioon seleeni defitsiidi ja koksaki viirusnakkusega. (Berry & Kurokawa, 2013: 517). Lisaks on teada, et

vähene seleeni tarbimine võib ka tõsta pahaloomuliste kasvajate tekkeriski. (Tuusov jt, 2016: 109).

Keshani tõbi avastati esmakordselt 1935. aastal Hiinas, Heilongjiangi provintsis. Kuna Keshani tõbi ei esinenud Hiina kõikides piirkondades, siis nimetati seda kui endeemilist haigust, mis tähendab seda, et haigus esineb pidevalt ühes piirkonnas ja populatsioonis, kuid mitte massiliselt. (Li jt, 2012: 1121). Kirde-Hiinas asuv Keshani maakond on piirkond, kus toitu kasvatati maal, millel oli seleeni puudus ja seega nende toidul puudus peaaegu täielikult seleen. Kuigi alguse sai haigus Hiinas, teatati sellest ka Uus-Meremaal ja Soomes, kus seleenisisaldus on samuti mullas üsna madal. Keshani tõve tekkimist võib takistada naatriumseleniidi tarvitamisega. (Berry & Kurokawa, 2013: 501–517).

Seleeni puudus on ka üks suurimaid riske Kashin-Becki haiguse (osteoartropaatia) tekke põhjuses. Kashin-Becki tõbi esineb luu- ja kõhre kudedes, sümptomiteks on liigeste sh sõrmede ja jalgade deformeerumine (vt lisa 1, joonis 4). (Guo jt, 2014: 1774). Teatavasti mõjutab see haigus inimesi just Kirde-Edela-Hiinas, Siberis, Põhja-Koreas ja teatud piirkondades Tiibetis (Berry & Kurokawa, 2013: 517). Haigus võib pigem tekkida lastel kui täiskasvanutel ning haiguse oletatavateks põhjusteks peetakse seleenipuudust, mis on kombineeritud teiste patogeensete faktoritega (Pitsi jt, 2017: 230). Inimestel, kes põevad Kashin-Becki tõbe, esineb luustiku patoloogiat, ent teiste elundite või kudede talitlushäirete tekkimise kohta ei ole teatatud. Välistatud siiski ei ole, et haigus võib haarata muid tegureid, sest koondunud on see ainult teatud piirkondades ja/või perekondades. (Berry & Kurokawa, 2013: 517). Nüüdseks on teada, et haigus ei kahjusta ainuüksi kõhre, vaid ka südant, skeletilihaseid ja luuüdi. Kahjustused esinevad samuti endokriinsetes näärmetes, mis eritavad hormoone otse verre, aga ka perifeerses närvisüsteemis, mis on oluline kogu keha liikumise toimimises. (Guo jt, 2014: 1774). Kashin-Becki haiguse puhul teatati ka tõenäolisest geneetilisest riskifaktorist, milleks on geeni Gpx1 esinemine mitme eri vormina ehk polümorfism (Berry & Kurokawa, 2013: 517).

Evolutsiooniliselt erinevate viiruste nakatumise korral aitab inimesi kaitsta seleeni tarbimine, puuduse korral võib see mõjuta nii viiruste mutatsiooni kui ka evolutsiooni (Zhang jt, 2020: 3).

2.3.2. Viljatus

Ülemaailmselt esineb viljatust palju ning on Maailma Terviseorganisatsiooni (WHO) hinnangul suureks probleemiks. Viljatust kogevad lausa 8–12% paaridest üle maailma, kellel on raskusi lapse eostamisega. (M Hadi, 2018: 1). Paljudes uuringutes on seostatud varasemalt seleeni kui vajalikku elementi nii loomade kui inimeste paljunemises (Mehdi jt, 2013: 3302). Ühes varasemalt tehtud uuringus, mis kestis kolm kuud, osales 12 meest kellel esines probleeme viljakusega. Igapäevaselt pidid nad manustama seleenikapslit sisaldusega 50 μg üks kord päevas. Selle tulemusena oluliselt suurenes nendel meestel seemnepurske maht, normaalse sperma morfoloogia, spermatosoidide liikuvus, arv ja elujõulisus. (M Hadi, 2018: 1). Seleen ja selenoproteiinid tagavad selle, et spermatosoidid püsiksid elujõulistena ning oleksid kaitstud reaktiivsete hapnikuühendite eest. Selenoproteiinide puudumine mõjutab suuresti nii viljakust kui ka sperma kvaliteeti. Selleks, et vältida viljatust ja säiliks meeste reproduktiivfunktsioon, peaks toit sisaldama võimalikult optimaalses koguses seleeni, ning selle tarbimisel võib ka paraneda libiido. (Ahsan jt, 2014: 55).

Viljakuse puhul on seleen oluline just selleks, et spermatosoidid saaksid normaalselt areneda ning toimiks testosterooni biosüntees (Puusepp, 2015: 7). Kui mehel munandites on seleeni sisaldus kas liialt kõrge või madal, siis võib see põhjustada ebanormaalset reproduktiivkoe arengut. Seleen on oluline koostisosa selenoproteiinide seas, mille ülesandeks on kaitsta spermatosoide oksüdatiivsete kahjustuste eest ajal mil sperma küpseb. (Ahsan 2014: 55). Lisaks võib seleeni puudus põhjustada ka meeste viljatust, halvendades sperma kvaliteeti ja sperma liikuvust, sellepärast on nii naiste kui ka meeste paljunemisperioodil seleeni toidulisandi tarvitamine seleeni defitsiidi korral ülimalt oluline (Pieczyńska & Grajeta, 2015: 31). Kõigepealt tuleks kindlaks teha optimaalne vahemik, et kui palju tuleks seleeni juurde tarbida, sest liiga suur kogus seleeni on sama kahjulik meeste viljakusele kui seleeni puudus (Santhosh Kumar & Priyadarsini, 2014: 337).

Raseduse perioodil on vitamiinide ja mineraalide vajadused suurenenud, mis tuleneb loote ja tema vajaduste kasvamisest ning ka naise füsioloogiast. Kui sel ajal on vitamiinide või mineraalainete (nt seleeni) tarbimine ebapiisav võib see avaldada kahjulikku mõju nii rasedale emale kui ka lootele. Paljude uuringute järgi on seleeni defitsiit seotud mitmete tervise probleemidega nagu: reproduktiiv- ja sünnitusega seotud tüsistused, sealhulgas meeste ja naiste

viljatus, raseduse katkemine, preeklampsia, enneaegne sünnitus, rasedusdiabeet ja lõpuks ka probleemid varases lapsepõlves. (Mistry & Kurlak, 2015: 261).

Ühendkuningriigis tehti uuring, kus osales 230 esmasünnitajat, kellel uuriti kas raseduseelne seleeni sisaldus organismis või seleeni juurde tarvitamine mõjutavad preeklampsia ja rasedusest põhjustatud hüpertensiooni tekkeriski. Naised randomiseeriti 12. rasedusnädalast ravile, kus osale määrati ravi seleeniga 60 μg/päevas ja teistele ravi platseeboga. Seleeni sisaldust mõõdeti mitmel erineval rasedusnädalal, näiteks mõõdeti seleeni sisaldust täisverest 12. ja 35. nädalal, varbaküüntest mõõdeti 16. nädalal, selenoproteiini P (SEPP1) sisaldust 35. nädalal ning glutatioonperoksüdaasi (GPx3) aktiivsust 12., 20. ja 35. nädalal. Uuringust selgus, et Ühendkuningriigi rasedatel oli seleeni sisaldus veres ja varbaküüntes tunduvalt madalam USA ja Austraalia naistest. Kõrgeim seleeni sisaldus oli neil emadel, kes tarbisid parapähkleid, rohkem kui kaks portsjonit mereande päevas. See tähendab seda, et Ühendkuningriikide naistel on seleeni sisaldus organismis madal ja see suurendab nendel riski haigestuda preeklamsiaasse või saada hüpertensioon. See on ka põhjus, miks peaksid ka rasedad tarvitama seleeni kui neil on seleeni kontsentratsioon veres madal. (Rayman jt, 2015: 249).

2.3.3. COVID-19

Seleen on oluline mikroelement mitmete viirusnakkuste puhul ning seleeni puudus on riskiteguriks selle väljakujunemisel. Inimestel kellel on seleeni puudus, näitavad patogeenid kõrgemat mutatsioonimäära, mis tähendab patogeensete viirusliikide kiiret arengut. Kuna seleen on olnud kasulik viirushaiguste esinemissageduse vähendamisel ja teatakse, et selle puudus on olnud ka mõningate raskete haiguste riskiteguriks, siis oletatakse, et seleenil on ka kasulik mõju SARS-CoV-2 nakatumise vältimiseks ja kergendab COVID-19 haiguse kulgu. Olemasolevad uuringud küll toetavad seda seisukohta, kuid puuduvad põhjalikumad andmed, mis on seotud patsientidega keda mõjutas COVID-19 eriti tõsiselt. (Moghaddam jt, 2020: 2).

Varasemalt läbi viidud analüüsid on näidanud, et suurem tõenäosus COVID-19 haigetel ellu on jääda selenoproteiin P ja seleeni kõrge kontsentratsiooni olemasolul seerumis. (Heller jt, 2021: 1). Ühes uuringus, kus võrreldi ellujäänute ja surnud COVID-19 patsientide seleeni ja selenoproteiin P proove tuli selgelt välja, et seleeni puudust esines oluliselt rohkem neil, kes ei pidanud haigusele vastu. Patsientidel kes ei jäänud elama oli seleeni ja selenoproteiin P

puuduseks vastavalt 64,7% ja 70,6% ning ellujäänutel 39,3% ja 32,6%. (Moghaddam jt, 2020: 5).

Peamised tegurid, mida seostatakse COVID-19 surmadega on sugu, vanus, rahvus, rasvumine, diabeet, raske astma ning teised kroonilised haigused, näiteks krooniline obstruktiivne kopsuhaigus (KOK). Kuna kõik need faktorid mõjutavad seleeni sisaldust negatiivselt tingituna põletikulistest seisunditest, siis tuleks täiendavalt juurde tarbida seleeni. Kui võtta arvesse ainult sugu, siis SARS-COV-2 nakkuse algfaasis on naistel T-rakkude aktivatsioon oluliselt suurem kui meestel. Seleeni tarbimisel paranevad nii T-rakkude proliferatsioon kui ka kaasasündinud immuunsüsteemi funktsioon. (Zhang jt, 2020: 3–4).

On tehtud uuringuid nii inimeste kui ka loomade peal ja need on näidanud, et peamine peremeesorganismi vastuse määraja viirusnakkustele on seleeni sisaldus organismis. Ühes uuringus käsitleti ka küsimust, et kas seleeni tarbimine mõjutab 2019. aasta koroonaviirushaigusele reageerimise tõsidust. Uuringus oli rõhk pandud just epidemioloogilistele ja loomkatsetele, mis viitab, et seleen mõjutab peremeesorganismi reageerimist RNA viirustele ja hingamisteede viirustele. Need uuringud koos näitavad, et kui oluline tegur seleen peremeesorganismi reageerimisel viirusnakkustele on. Sellest saab järeldada, et seleen mõjutab teoreetiliselt inimese reaktsiooni raske ja ägeda SARS koroonaviirus 2 (SARS-CoV-2) infektsioonile ning seleeni staatus organismis on üks mitmetest riskifaktoritest, mis mõjutavad koroonaviiruse tulemust. (Bermano jt, 2021: 618). Näiteks on oluliseks surmapõhjuseks COVID-19 haiguse puhul verehüübimishäired, mis moodustavad mikrohüübeid. Usutakse, et naatriumseleniit võib vähendada verehüüvete tekkeriski kasutades seda antikoagulantravis. (Kieliszek & Lipinski, 2020: 2).

On olemas uuringuid, mis näitavad, et peremeesorganismi vastuvõtlikkust viirusnakkustele suurendab seleenipuudus (Zhang jt, 2020: 8). Nendes populatsioonides, kus seleeni tarbimine on madal või pole optimaalne, soovitatakse kasutada COVID-19 patsientide seleenisisalduse määramiseks organismis sobivaid markereid ja mõned toidulisandid võivad olla kasulikud, et sümptomite raskust piirata ehk et sümptomid oleksid kergemad (Bermano 2021: 618). Sellest tulenevate tõendite põhjal võivad seleeni metaboolses kogumis nii selenoproteiinide kui ka redoksaktiivsed seleeniliigid leevendada viirusest tingitud oksüdatiivset stressi, liigseid põletikulisi reaktsioone ja immuunsüsteemi talitlushäireid, kasutades selleks eraldi mehhanisme. Seda teostades parandavad need SARS-CoV-2 nakkuse tulemust. (Zhang jt, 2020: 7–8). Erinevate farmakoloogiliste preparaatidega on võimalik suurendada veres oleva seleeni

kontsentratsiooni. Näiteks naatriumseleniit on üks keemiline vorm, mis aitab kaitsta terveid rakke viiruse sisenemise eest rakku. Naatriumseleniit oksüdeerub viiruse valgu disulfiid isomeraas tioolrühmadega, nii takistab seleniit viirusel läbi terve rakumembraani tungimise ja viirus kaotab nakkavuse. Sellel lihtsal põhjusel saab suure tõenäosusega seda keemilist ühendit (naatriumseleniit) ära kasutada lahingus koroonaviiruse epideemiaga. (Kieliszek & Lipinski, 2020: 1).

3. MEETODID SELEENI MÄÄRAMISEKS

3.1. Enim levinud meetodid

Seleeni spetsifikatsiooni määramisel on oluline analüüsi tehnika valik. Arvesse tuleb võtta proovide arvu, mahtu, maatriksi füüsikalisi ja keemilisi omadusi ning võimalikke häireid. Kolorimeetrilised/spektrofotomeetrilised meetodid on seleeni määramiseks üks klassikalisemaid lähenemisviise, kuid suure koguse seleeni määramiseks on need meetodid aeganõudvad, ning on teada, et neil on madal tuvastamisvõimsus. Tänaseks on neid meetodeid küll täiustatud ja tuvastamisvõimsused on paremad. Paremaks võimaluseks on instrumentaal meetod, analüüsimisaeg on lühem ning tuvastamisvõimsus suurem. (Santos jt, 2015: 249).

Kõige uuem viis seleeni määramiseks on viimati välja töötatud induktiivselt seotud plasma-massispektromeetria (ICP-MS) meetod (Constantinescu-Aruxandei jt, 2018: 11). Tegemist on tuvastussüsteemiga, mida saab kasutada mitmetes erinevates valdkondades, näiteks maa-, keskkonna-, elu- ja kohtuekspertiisiteadustes, aga ka toiduainete-, materjali-, keemia- ja tuumatööstustes. ICP-MS meetodil on palju suurem tundlikkus ning tuvastamispiirid on madalamad kui teistel mitmeelemendilistel tehikatel. (Voica jt, 2012: 222). Lisaks on seleeni määramiseks levinud meetodid, nagu elektrotermiline aatomabsorptsioonspektromeetria (ETAAS), hüdriidi genereerimise aatomaptsioonspektromeetria (HG-AAS), molekulaarne ja fluorosentsspektromeetria (AFS) jt (Santos jt, 2015: 249).

Elektrotermiline aatomspektomeetria (ETAAS), tuntud ka kui grafiitahju AAS (GFAAS), tagab suurepärased elementide tuvastamispiirid (Mladenova jt, 2012: 1250). Kui võrrelda ETAAS-i ICP-MS-iga, siis on esimene neist halvema määramisspektriga. ETAAS-i määramisspekter on 1–2 μg/l kohta ning ICP-MS suudab määrata seleeni alates 0,1 μg/l kohta (Santos jt, 2015: 249).

GF AAS-i (grafiitahju aatomabsorptsioonspektomeetria) abil on seleeni määratud erinevates maatriksites, aga nende puhul on esinenud raskus kasutada välist kalibreerimiskõverat. Sellega seoses on leitud ka paljudest kirjandusallikatest töid, mis kirjeldavadki seda kuidas seleeni määramiseks on vaja keemilise modifikaatori olemasolu või tuleb kasutada maatriksi sobitamis protseduuri. (Da Silva jt, 2013: 1268). Grafiitahju abil saab seleeni määrata kvantitatiiselt, olles väga tundlik ning kasutada tuleks väikest kogust proovi (Santos jt, 2015: 249).

Seleeni on määratud kaladest ja mereorganismidest varasemalt LC-ICP-MS-i (vedelikkromatograafia ühendamine induktiivselt seotud plasmamassispektomeetriaga) abil

(Bryszewska & Måge, 2015: 91). Just selle mitmekülgsuse, tundlikkuse, vastupidavuse ja mitme elemendi määramise võimaluste tõttu on saanud populaarseks tehnikaks vedelikkromatograafia ühendamine induktiivselt seotud plasmamassispektoetriaga (LC-ICP-MS), mida kasutataksegi just spetsiifiliste elementide määramise uuringutes (Constantinescu-Aruxandei jt, 2018: 11–12).

3.2. Aatomabsorptsioonspektromeetria

Andmete kogumiseks kasutatakse Tallinna Tervishoiu Kõrgkoolis instrumentaalanalüüsi laboris olevat (FAAS) leek-aatomabsorbtsioonspektriomeetria aparatuuri (novAA 350, Analytic Jena). Aatomspektromeetriat kasutatakse farmaatsias peamiselt põhiliste elementide tuvastamiseks erinevates toimeaintes, abiainetes ja ravimpreparaatides. Selle meetodi iseloomujoonteks on kõrge tundlikkus, madalad tuvastamispiirid ja kõrge spetsiifilisus. (Pedersen-Bjergaard jt, 2019: 131).

Aatomabsorbtsioonspektromeetria aparaat võimaldab määrata erinevate elementide kontsentratsiooni ainetes (Hill & Fisher, 2016: 37). Laialdaselt kasutatakse FAAS-i just metalliioonide leidmisel erinevates ainetes (Y. Wang jt, 2012). AAS suudab määrata kogu elemendi kontsentratsiooni sõltumata sellest, kas elemendil on seost mõne teise elemendiga või mitte. Mõõtmisi on võimalik teostada vaid gaasilises keskkonnas, kus tekitatakse proovist aatomiaur. (Hansen jt, 2012: 115). Aspireeritud proovi lahusti aurustub leegi põhjapiirkonnas ja selle tagajärjelt tekkinud peeneks jaotunud tahked osakesed paisatakse leegi kõige kuumemasse kohta, ehk leegi keskmesse. Leegi keskmes moodustub tahkete osakeste aurustumise tagajärjel aatomiaur. (Pedersen-Bjergaard jt, 2019: 134). Aatomiaurust omakorda on võimalik mõõta aatomiauru poolt tekitatud elektromagnetilist kiirgust. Masin võtab vajaliku koguse vedelikku uuritavast lahusest, ning see pihustatakse aurustunud kujul otse leeki. (Hansen jt, 2012:2015). Leegi kõrge temperatuuri tagajärjelt toimub pihustamise protsess, kus temperatuur võib jääda vahemikku 2100–2400 Kelvinit (1826.85–2126.85°C). (Pedersen-Bjergaard jt, 2019: 134). Kõrge temperatuur lagundab vedelikus olevad ained vabadeks aatomiteks, seejärel juhitakse lambi kiirgus otse läbi leegi. Leek küll kiirgab kiirgust erinevatel lainepikkustel, kuid lenduvad aatomid on suutelised neelama kindla lainepikkusega kiirgust. Arvutuste aluseks võetakse masina poolt analüüsitavat mitteabsorbeeritud kiirgust. (Hansen jt, 2012:115–116).

Leek-aatomabsorbtsioonspektrimeetriat (FAAS) saab kasutada rakendustes kus seleeni tase on mg/l (Santos jt, 2015: 249). Aparaadi valimisel on oluline aparaadi maksumus, analüütiline tööulatus, kasutusmugavus. AAS meetod on lihtne, täpne ja kiire võimalus elementide kontsentratsiooni määramiseks. (Sahin, 2019: 3). AAS tehnikat saab kasutada ka väga madalatel kontsentratsioonidel elemente, FAAS-i täpsus jääb vahemikku 1% (Hansen jt, 2012: 121).

4. LÕPUTÖÖ METOODIKA

4.1. Kirjanduse ülevaate metoodika

Lõputöö põhineb kirjandusallikatel, mida on peamiselt kogutud internetis olevatest andmebaasidest. Peamisteks andmebaasiteks osutusid *ScienceDirect, PubMed, Google Scholar,* Tervise Arengu Instituudi koduleht ja *Google* otsingumootor. Kirjanduse otsimisel oli piiranguteks allikate vanus alates 2012–2022. Tõenduspõhisuse kriteeriumiteks on teadus andmebaasid, vaba ligipääsuga täistekstid *(free full-text*), eelretsenseeritud (*peer-reviewed*), artikkel (*article*), eriala spetsiifilised ajakirjad. Osadele allikatele ligipääsemiseks kasutati Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu.

Otsiti nii eesti- kui ka inglisekeelseid elektroonilisi teaduspõhiseid kirjandusallikaid. Kasutati ka Tervise Arengu Insituudi poolt koostatud artikleid ning andmebaasi „Toidu koostise andmebaas“. Kasutati otsingusõnu: seleen (*selenium*), seleeni mõju tervisele (*selenium effect on human health*), seleen Eestis (*Selenium in Estonia)*, seleeni toksilisus (*Selenium toxicity*), Brasiilia pähkel (*Brazilian nut*), Keshani tõbi (*Keshan disease*), selenoos (*selenosis*), selenoproteiin (*selenoprotein*), seleeni defitsiit (*selenium deficiency*), viljatus (*infertility*), allikad (*resources*) ja neist tulenevaid kombinatsioone.

Kõik kirjandusallikad on korrektselt vastavalt nõuetele refereeritud ja tsiteeritud ning uurimises ei ole kasutatud plagiaati. Autorid on koostanud uurimistöö iseseisvalt ja vastavalt 2019. aastal koostatud Tallinna Tervishoiu Kõrgkooli kirjalike tööde koostamise ja vormistamise juhendile.

4.2. Eetika

Uurimistöö koostamisel on rakendatud eetikareegleid, mis käivad planeerimise ning hilisemate andmete kogumise ja analüüsi kohta. Uurimistöös kasutatakse varasemalt läbi viidud metoodikat, mida on kontrollitud ja vastab nõuetele, kirjeldatakse võimalikult täpselt andmete kogumise ja analüüsi etappe. Kasutatud kirjanduses on kirjandusallikad korrektselt viidatud ja on tõenduspõhised. Tuuakse välja kõik analüüsimisel kogutud andmed ja neid kasutatakse ainult antud projektis ega levitata kolmandatele isikutele. Katsete tulemustesse suhtutakse kriitiliselt ja ollakse valmis uusi katseid tegema ning varasemaid uuesti hindama. Arvestatakse uurimistöö tavade ja nõuetega, metoodika on valitud vastavalt standarditele. Uurimistöö

vajalikkus on põhjendatud uurimisprobleemi kirjelduses ja tähtsuses erialapraktikas. Uurimistöö toob ühiskondlikku kasu. TTK instrumentaalanalüüsi labori klient on andnud nõusoleku kasutada tema analüüsitulemusi lõputöös.

4.3. Uuringus analüüsitavate toiduainete kirjeldus

Uuringus analüüsitavate toiduainete valim moodustati toiduainetest, mis erinevate allikate põhjal on seleenirikkad või millel puuduvad piisavad andmed ning nendes on seleeni kontsentratsiooni vähe uuritud: kanepiseemned, erinevad kanamunad ja vutimunad (vt lisa 1, joonis 5). Lõputöö tegemisel on metoodika aluseks võetud 2020. aastal Farmatseudi õppekava kolmanda kursuse üliõpilaste poolt koostatud lõputöö „Seleenisisalduse määramise metoodika väljatöötamine ja valideerimine toidulisandites ja toiduainetes leek-aatomabsorptsioonspektromeetriaga“. Valimis on kõik Eesti päritoluga toiduained ning neljalt erinevalt tootjalt (vt tabel 2). Tooted on varasemalt ostetud Delice toidupoest, Rimi kauplusest ja Prisma kauplusest. Ühe valimi moodustasid aga Tallinna Tervishoiu Kõrgkooli Farmatseudi õppekava õppejõu kodus vabapidamises peetavate kanade kanamunad. Need toiduained on valitud selleks, et võrrelda ja analüüsida nende seleeni sisalduse erinevusi ja vastavust piirnormidele.

Tabel 2. Valimi moodustanud toiduained.

Tootja	**Päritolumaa**	**Toiduaine**
Järveotsa Vutifarm OÜ	Eesti	Vutimunad
Linnu Talu OÜ	Eesti	Vabapidamise kanamunad
Linnu Talu OÜ	Eesti	Seleenimunad
TTK instrumentaalanalüüsi labori klient	Eesti	Vabapidamise kanamunad
Tammejuure Mahetalu	Eesti	Mahe Kanepiseemned

Valitud kanamunade erinevus seisneb selles, et ühe tootja ühed kanamunad on seleeniga rikastatud ning teised mitte, teise tootja kanamunade toitainete väärtust pole üldse varasemalt

uuritud, mis annab põhjust arvata, et kõik kolm on erineva seleeni kontsentratsiooniga, selleks, et teada saada, kas ja kui suur on nende seleeni sisaldus, tuleks neid põhjalikumalt analüüsida.

Vutimunad ja kanepiseemned osutusid valituks, kuna Eesti toidu koostise andmebaasis puuduvad andmed nende toiduainete seleeni sisalduse kohta. On oluline teada kõikide nende valitud toiduainete täpset seleeni sisaldust, kuna varasemalt on tehtud taolisi uuringuid vähe.

4.4. Proovide ettevalmistamine

Selleks, et toiduaineid hakata analüüsima, tuli proovid ette valmistada. Uurimistöö käigus analüüsiti kolme erinevat sorti kanamune, ühte sorti vutimune ning kanepiseemneid ning samuti valmistati rikastatud kontroll-proovi kõikidest munadproovidest, millele lisati 10 μg seleeni.

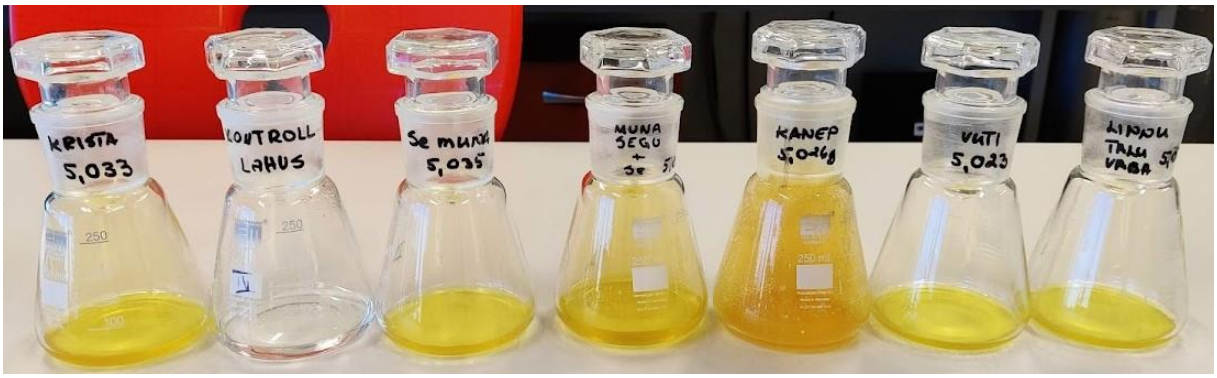
Esmalt oli vaja muuta standardmetoodika ettevalmistust. Standardne metoodika oli ette nähtud toidulisandites seleeni sisalduse määramiseks, kus on seleeni sisaldused oluliselt suuremad. Käesolevas töös kohandati standardmetoodikat (Short application AAS …, 2004) toiduainetele, mille eeldatavad sisaldused on mõnevõrra väiksemad. Seega võeti suuremad proovi kaalutised standardmetoodikas toodutest, et tulemused ei jääks alla metoodika määramispiiri. Keskmiselt on ühes kapslis pulbrit 0,5 g, siis viies kapslis on 2,5 g pulbrit. Antud tööd analüüsitavad kogused on aga poole suuremad ehk 5 g kaalutist. Analüüsid võeti võimalikult võrdsete kaalutistega lahustest, keskmine kaal nendel oli 5,037 g (vt tabel 3). Kanepiseemned jahvatati eelnevalt veskis ning munad homogeniseeriti homogenisaatoriga (IKA Ultra-turrax T25), seejärel viidi vajalik kogus (ca 5 g) Erlenmeyeri koonilisse kolbi. Toiduainete kaalumisel kasutati analüütilisi kaalusid (OHAUS Adventurer AX224).

Tabel 3. Toiduainete kaalutised grammides.

Toiduaine	Kaalutis
Kanepiseemned	5,026
Seleenimunad	5,035
Linnu Talu vabapidamise kanamunad	5,073
TTK instrumentaalanalüüsi labori klient	5,033
Vutimunad	5,023
Segu munadest + 10 μg Se	5,031
Keskmine	**5,037**

Olenevalt mõõdetavast seleenikontsentratsioonist aines on vajalik teha proovide eeltöötlus enne analüüsimist. Analüüsides kogu seleeni, tuleks filtreerimata proovi puhul läbi viia eellagundamise protseduur. See protseduur sõltub kasutatavast analüüsimeetodist ja proovi tüübist, sealt selgub milliseid happeid ja oksüdante kasutada. (Santos jt, 2015: 249)

Kui prooviettevalmistuse aluseks oleva metoodika alusel lisati 2,5 grammile proovi kaalustisele 15 ml kontsentreeritud lämmastikhapet, siis 5 grammile lisati 30 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Lisaks tehti nullproov, ehk 30 ml kontsentreeritud lämmastikhapet (HNO_3) viidi koonilisse kolbi (Erlenmeyer). Omakorda viidi kolbi segu neljast erinevast munast, neist igast ühest umbkaudu 1,25 g, millele lisati juurde 10 µg seleeni, et teostada rikastatud proov saagise kontrolliks. Kolvid asetati elektripliidile kaheks tunniks temperatuuril 80 °C. Kuna kogu orgaaniline aine ei mineraliseerunud täies mahus, lisati kõikidele kaalutistele veel 10 ml kontsentreeritud lämmastikhapet ning kolbe tuli veel hoida üks tund elektripliidil temperatuuril 80 °C. Jahtunud preparaadid (vt joonis 6) filtreeriti läbi paberfiltri lehtri abil 50 ml mõõtkolbidesse ning täideti mõõtekriipsuni ultrapuhta veega. Omakorda saadud lahused kallati keeduklaasidesse ning neist filtreeriti igat lahust 25 ml läbi süstlafiltrite (Whatman) AAS seadme analüüsituubidesse. Süstlafiltri pooride läbimõõduks on 0,45 µm.



Joonis 6. Analüüsitavad preparaadid jahtunud kujul koonilistes kolbides (Erlenmeyer).

4.5. Andmete analüüsi metoodika

Andmete kogumiseks kasutati Tallinna Tervishoiu Kõrgkooli instrumentaalanalüüsi laboris olevat (FAAS) leek-aatomabsorbtsioonspektriomeetria aparatuuri (novAA 350, Analytic Jena). Proovide ettevalmistus analüüsiks ning analüüsid tehti Analytic Jena seleeni määramise standardmetoodika alusel. (Juurma & Vainoja, 2019). Metoodika on kohandatud ja valideeritud toiduainetele Margit Juurmaa ja Ave Vainoja poolt.

Mõõtmised viiakse läbi gaasilises keskkonnas, kus mõõdetakse aatomiauru elektromagnetraadiust. Aurustunud kujul lahus pihustatakse otse leeki, kus ained lagunevad kõrge temperatuuri tõttu aatomiteks, seejärel suunatakse lambi kiirgus leegile ja masin analüüsib mitteabsorbeerunud kiirgust, mis on ka hiljem arvutuste aluseks. Aatomid neelavad lainepikkust 160.0. (Triik & Asandi, 2018).

Seleenisisalduse kvantiteerimine põhineb kalibratsioonil, mis tehti sertifitseeritud referentsaine (Sigma-Aldrich) alusel. Selleks, et esmalt teostada kalibratsioonigraafiku analüüs AAS-iga, tuli kasutada sertifitseeritud referentsainest tehtud kontroll-lahust (1 mg/l) (Quality control Standard 26 HPS) ning standardlahuseid (vt tabel 4). Kalibreerimisgraafik saadakse kuue eri kontsentratsiooniga standardlahuste (L1–L6) analüüsimisel (vt lisa 2, joonis 7). Nende tulemuste alusel konstrueeriti lineaarne graafik, mille alusel kvantiteeriti analüüsitavate proovide seleenisisaldust. Kalibratsiooni kontrollimiseks kasutati sõltumatut kontoll-lahust (Agilent Technologies). Kõikide analüüside teostamisel viidi läbi kaks mõõteseeriat lainepikkusel 196,0, mis on seadme tootja soovitatav seadistus seleeni jaoks.

Tabel 4. Analüüsimisel kasutatavad standardlahused mg/l kohta.

Standardlahus	Sisaldus mg/l
L1	0.2
L2	0.5
L3	1
L4	10
L5	20
L6	50

Analüüsid teostati kahel erineval päeval kasutades selleks standardlahuseid, nullproovi, kontroll-lahust ning toiduainete proove. Esmalt asetati aparatuuri standardlahused, pärast seda kontroll-lahus ja seejärel juhuslikus järjekorras analüüsi proovid ning nullproov. Kõikide toiduainete ja nullproovi analüüsimise vahel süstiti ultrapuhast vett, selleks et vältida proovide ülekandumist/ristsaastumist ning võimalikku ummistust. Puhastus protsess viidi läbi ka enne analüüside alustamist kahel korral.

4.6. Tulemuste analüüsi metoodika

Tulemused saadi Analytic Jelena analüüsi aparaadi tarkvaraprogrammiga ASpect LS 1.5.0.0. Aspect LS 1.5.0.0 tarkvara kasutati AAS instrumentidel analüüsiprotsessi lihtsustamiseks,

hinnates mõõtmistulemusi täisautomaatselt olles sobilik kasutamiseks farmaatsiatööstuses. (New Aspect..., 2020). Kõik analüüsitud tulemused võeti arvutuste aluseks. Analüüsimisel saadud tulemused sisestati tabelarvutussüsteemi Microsoft Excel, kus viidi läbi vajalikud arvutused ja kujundati tabel. Arvutamisel võeti arvesse standardlahuseid, nullproovi, kontroll-lahuse saagist ning toiduainete proovid ja nende kaalutised, mis arvutati ümber 100 g kohta, et tulemused oleksid võrreldavad Nutridata andmebaasi andmetega.

5. TULEMUSED

5.1. Seleeni analüüsi tulemused

Uuringu käigus analüüsiti kokku nelja erineva tootja muna, koorega kanepi seemneid ja seleeniga rikastatud munade segu. Iga preparaadi kohta tehti kaks mõõteseeriat ehk samu proove mõõdeti kaks korda lainepikkusel 196,0. Vastavalt seadme eeskirjadele olid soovitatavad kaks lainepikkust, millest valiti tundlikum. Kõikidele analüüsidele saadi kaks tulemust. Seleeni analüüsi kõik tulemused erinevates toiduainetes on ära toodud tabelis (vt tabel 5).

Kvaliteedi kontrolliks valmistati rikastatud munade segu, selleks võeti kõikidest kasutatud munadest võrdsetes osades proovid (~1,25g). Sinna juurde lisati 20 µg 100 g kohta seleeni. Eeldatav rikastatud proovi seleenisisaldus oli 33,6 µg/100 g, mis oli eelduste kohane. Analüüsimisel tuli seleeni sisaldus rikastatud proovis 41±10 µg 100 g kohta. Katse viga oli 18%, mis annab seleeni saaduseks 82%, mis on väga hea tulemus.

Valmistati ka nullproov välise saastumise hindamiseks. Nullproovi tulemus lahutati proovi tulemustest maha Kuna toiduainete tulemused on esitatud alati 100 g kohta, Nutridata kaasaarvatud, siis antud töös teisendati mg/l ümber µg 100 g kohta, et saaks võrrelda saadud tulemusi Nutridata andmetega. Seleeni muna andmed on võetud linnutalu kodulehelt, kuna neid andmeid Nutridata andmebaasis ei leidu.

Tabel 5. Seleeni analüüsi tulemused.

	Mõõte-seeria 1	Mõõte-seeria 2	Keskm	Null-proov mg/l	Tegelik kogus seleeni mg/l	Kaalutis, g	mg/ kaalutise kohta (ca 5 g)	µg 100 g kohta	Nutridata alusel keskmine
Se-muna	1.75	1.54	1.64	1.14	0.50	5.04	0.03	25.07	38
Vutimuna	1.27	1.06	1.17	1.14	0.02	5.02	0.00	1.10	
Linnu talu	1.47	1.12	1.30	1.14	0.16	5.07	0.01	7.77	17–20
TTK instru-mentaalanalüüsi labori klient	1.56	1.54	1.55	1.14	0.41	5.03	0.02	20.37	17–20
Kanep	0.99	0.70	0.84	1.14	-0.30	5.03	-0.01	alla määramis-piiri	
Rikastatud	1.84	2.08	1.96	1.14	0.81	5.03	0.04	40.75	

Võrreldes Nutridata andmetega on analüüsitulemused võrreldavad. Kõige kõrgema seleeni sisaldusega on seleeniga rikastatud muna, sisaldusega 25,07 μg 100 g kohta (±6.3 arvestades kahe mõõteseeria standardhälvet). Vutimuna kohta andmed puudusid Nutridatas. Kanepiseemnetes jäi seleenisisaldus alla määramispiiri (mis on ligikaudu 1 μg 100 g kohta). Ühes tüüpilises kanamunas on seleenisisaldus 11 μg, seega saab öelda, et saadud tulemused on usaldusväärsed.

Standardhälve arvutati ligikaudse mõõtemääramatuse hindamiseks (vt tabel 6). Standardhälve protsent on saadud kahemõõteseeria keskmine tulemus jagades standardhälve mg/l ja see korrutades 100%.

Tabel 6. Analüüside mõõtemääramatus %.

	Mõõte-seeria 1	Mõõte-seeria 2	Keskmine	Standardhälve mg/l	Standardhälve %
Se-muna	1.75	1.54	1.64	0.14	8.6
Vutimuna	1.27	1.06	1.17	0.14	12.3
Linnu talu	1.47	1.12	1.30	0.25	19.0
TTK instrumentaalanalüüsi labori klient	1.56	1.54	1.55	0.02	1.1
Kanep	0.99	0.70	0.84	0.20	23.9
Rikastatud	1.84	2.08	1.96	0.17	8.6
				Keskmine	12.3 %
			Laiendatud mõõtemääramatus		25.0 %

Kahe katseseeria alusel arvutati välja ligikaudne laiendatud mõõtemääramatus, mis oli 25%. Mõõtemääramatus on arvutatud kahe mõõteseeria paralleelmõõtmise standardhälbe alusel ja korrutatud laiendatud mõõtemääramatuse saamiseks kahega. See näitab masina poolt tekitatud katseviga, mida arvestati siis iga toiduaine mõõtmisel (vt tabel 7). Tulemused esitati koos laiendatud mõõtemääramatusega.

Tabel 7. Analüüsi tulemused μg 100 g-s.

	μg 100 g kohta	Nutridata alusel keskmine	Analüüsitulemused, μg 100 g-s
Se-muna	25.07	38	25±6.3
Vutimuna	1.10		1.1±0.3
Linnu talu	7.77	17–20	7.8±1.9
TTK instrumentaal-analüüsi labori klient	20.37	17–20	20±5.1
Kanep	alla määramispiiri		<1
Rikastatud	40.75		41±10

Kalibratsioonigraafikus on kõik kuue erineva kontsentratsiooniga lahuste analüüsid lineaarsel sirgel, mis näitab head lineaarset sõltuvust analüüsi signaali ja seleenisisalduse vahel. See määramis meetod on odav ja üsna hea, aga tuleks leida võimalusi väiksemate seleeni sisalduste mõõtmiseks. Kuna selle meetodiga määrates seleeni, tulid andmed ligilähedased Nutridata omadega, siis võib lugeda mõlemaid andmeid usaldusväärseteks.

6. ARUTELU

Seleen on väga oluline mikroelement inimorganismile, toimides kehas antioksüdandina, võideldes mürkidega ja kaitstes organismi vabade radikaalide eest, seeläbi tugevdades inimeste immuunsüsteemi. Algselt teati seleeni ainult kui toksilist elementi, kuid tänaseks on see suuresti muutunud. Seleenist on saanud asendamatu mikroelement, millel on oluline roll nii inimeste kui loomade tervises. Seleeni defitsiit on maailmas üks enim esile kerkivam probleem, olles seotud tugevalt inimeste tervisega. Seleenil on oluline roll tervisele, võideldes ka paljude haigustega, nagu südamepuudulikkuse ja erinevate vähi vormidega, näiteks kilpnäärme-, pärasoole- ja eesnäärmevähiga.

Eestlaste seleeni tarbimine ei ole muutunud 1997. aastast ning eestlaste seleeni sisaldus võrreldes soomlastega on tunduvalt madalam. Eestis on viidud läbi piisavalt seleeniuuringuid, mis näitavad, et eestlaste seleenisisaldus vereseerumis jääb alla normi. Normaalseks seleeni sisalduseks vereseerumis peetakse 80–120 μg/l, kuid eestlastel on see keskmiselt 65,2 μg/l. Neid andmeid arvesse võttes on väga oluline, et põhjalikumaid seleeniuuringuid tehtaks ka edaspidi. On teada, et päevane soovituslik seleeni tarbimise kogus on 50–60 μg, kuid rasedad ja imetavad emad vajavad seleeni veidi rohkem kui lapsed, naised ja mehed. Rasedad vajavad rohkem juba seepärast, et lootele ja emale võib avaldada kahjulikku mõju selle vähesus ja see ei ole nii ainult seleeniga, vaid ka teiste vitamiinide ning mineraalidega. Raseduse perioodil on nende vajadused suurenenud ja see tuleneb loote ning tema vajaduste suurenemisest ja ka naise füsioloogiast.

Seleeni suured sisaldused võivad avaldada organismile ka toksilist mõju ja inimeste teadlikkus seleeniga seotud probleemidest on vähene. Terves maailmas leidub rohkem neid piirkondi, kus seleeni kättesaadavus ja tarbimine on vajaka, võrreldes piirkondadega, kus seleeni leidub küllaldasel hulgal. Seleeni mürgistus pigem on üldiselt harva esinev juhtum, kuid seda siiski tuleb ette. Seleen on aine millel on toksilisuse ja puuduse vahel väga kitsas vahemik, mis tähendab, et seleeni on lihtne tarvitada liialt suures annuses. Erinevad allikad on näidanud, et parapähklid on üheks kõige seleeni rikkaimaks toiduallikaks, see on küll tervislik, aga sellegipoolest tuleb olla ettevaatlik ning tarvitada neid mõõdukalt. Kui pähklid pärinevad piirkonnast, mis on seleeni rikas, siis isegi soovitatav päevane kogus (30 g) võib ületada päevast lubatud seleeni tarbimist 400 μg.

Seleenisisaldus toiduainetes on väga varieeruv sõltuvalt aine kontsentratsioonist ja geograafilisest asetusest. Põhjamaad, kaasa arvatud Eesti asub geograafiliselt asukohas, kus seleeni sisaldus pinnases on madal, ning seetõttu tuleb seda lisada nii väetistesse kui ka loomasöötadesse. Looduslikul kujul toiduallikatest leiduv seleen on selenometioniin, selenotsüsteiin, seleen-metüülseletsüsteiin, ja selenaat. Seleeni omastatakse peamiselt läbi toidu ja vee ning kui neis on seleeni sisaldus liiga madal ehk ei leidu piisavalt, siis inimestel ongi seleeni kontsentratsioon madal või on tekkinud juba defitsiit. Toiduainetes leiduvast seleenist imendub umbes 80%, paremaks imendumiseks tuleks juurde tarbida teisi vitamiine, nt A, C ja E. Tarbides taimset toitu, sõltub seleenisisaldus vastavas taimes sellest, kus on taim kasvanud ja kui kõrge on seleeni sisaldus sealse piirkonna mullas. Isegi sel juhul kui pinnases on küllaldasel hulgal seleeni, ei pruugi see jõuda piisavas koguses põllusaadusteni, seda seetõttu, et seleen ei pruugi olla taimedele omastamiseks valmis kujul. Seleeni sisaldust taimedes mõjutavad mulla pH, ilmastikutingimused, aga ka orgaanilise aine olemasolust. Taimedest saadav seleen on selenoproteiinide vorm ning loomsest toidust leiduv seleen on selenotsüsteiini vorm.

Seleeni defitsiidiga inimestel võib esineda mitmeid tõsiseid tervisekahjustusi ja haigusi. Nendeks võivad olla näiteks südame-veresoonkonna haigused, viljatus, võib tekkida ka kilpnäärme alatalitlust ning need kõik on väga tõsised probleemid. Viimastel aastatel on tehtud uuringuid ka seoses COVID-19-ga ning on avastatud, et seleenil on kasulik mõju SARS-CoV-2 nakatumise vältimiseks ning lihtsustab haigusest paranemist. Õnneks võib seleeni defitsiidist saada aru juba varasemate sümptomite järgi, milleks on näiteks südamerütmihäired, südamepuudulikkus ja -pekslemine. See eeldab, et arstid viivad läbi vajalikud uuringud ja selgitavad inimesel välja probleemi põhjustaja. Samas puuduvad inimestel ka teadmised seleenist, sageli ei teata seleenist kui toidulisandist ning ka toidus sisalduvast seleenist midagi. Inimesed ei tea milleks on seleen kasulik, seepärast leiame, et antud erialapraktikas saaksime oma omandatud teadmistega tõsta ka inimeste teadlikkust seleenist, kellel on huvi oma tervise ja seleeni seose kohta.

Nii nagu seleeni puudusega, tekib ka selle üle tarvitamisel mitmeid tervise probleeme. Kui seleeni on liigtarvitatud pikemat aega, siis hakkavad inimesel juuksed väljalangema, võib esineda küünte murdumist ja tekkida nahakahjustused. Kui aga väga palju seleeniga liiale minna, siis võib tekkida selenoos, mille sümptomitena võib inimesel esineda oksendamist kopsuturset ning küüslaugu lõhna suus. Seepärast ongi seleeni tarbimine inimorganismile kasulik ainult siis, kui seda on kehas liiga vähe. Inimestel kellel on seleeni sisaldus organismis

kõrge või piisav, aga eneseteadmata tarbivad seda siiski juurde, võib see tõsta II tüübi diabeeti haigestumise riski. Selleks, et vältida teadmatusest tingitud haigestumisi, tuleks teadlikkust inimeste seas suurendada, levitades informatsiooni võimalikult paljudes avalikes meedia väljaannetes, samuti terviseajakirjades, infovoldikutes terviseasutustes, telereklaamides jne.

On teada, et parapähklites on seleeni sisaldus kõrge, ent neid toiduaineid on veel. Nii nagu töös on välja toodud, sisaldavad rohkelt seleeni veel maks, muna, kalad ja mereannid, küüslauk ning päevalilleseemned jne. Varasemas on ühes uuringus välja toodud, et kõige tüüpilisemas kanamunas on 11 µg seleeni. Seega saab antud lõputöö tulemuste põhjal väita, et analüüsitud kanamunades on seleeni sisaldus piisav, et saada kätte soovituslik päevane kogus seleeni. Arvestades, et seleeniga rikastatud kanamunades on seleeni sisaldus 25±6,3 µg/100 g, saaksime vajaliku soovitusliku päevase annuse seleeni kätte kahest kanamunast. Ilma seleeniga rikastamata kanamune tuleks süüa vähemalt 4-5 muna päevas. Analüüsitud kanepiseemnete seleeni sisaldus oli alla määramispiiri kasutatud meetodi jaoks. Vutimunas oli seleenisisaldus samuti eelduste kohaselt üsna väike (1.1±0.3 µg) nagu ka kanepiseemnetes. Nutridata andmebaasis ei olnud seleenisisaldust vutimunades ega kanepiseemnetes ära toodud.

Inimene peaks saama vajaliku seleeni koguse kätte kui ta järgib tasakaalustatud toitumise soovitusi, näiteks toidupüramiidi ning ka taldrikureeglit. Toidupüramiid näitab soovituslikku toiduainete proportsiooni, taldrikureegel aga seda, et taldrikul peaks olema ka värsket salatit, mitte ainult liha, kartul ja kaste. Taldrikureeglit järgides saab olla kindel, et ühes toidukorras on olemas vajalik erinevate toitude osakaal. Peale seleeni on inimesel vaja toidust ka muid vitamiine ja mineraale omastada. Toidulisandite peale tuleks hakata mõtlema siis kui toidust ei saada piisavas koguses seleeni ehk on oht seleeni defitsiidi tekkimisel. Toidulisandite puhul peaks inimene kindlasti kõigepealt laskma perearstil mõõta, mida on tal organismis vähe, sest muidu võib tekkida oht seleeni ületarbimiseks. Selleks, et vältida ohtu seleeni ületarbimiseks, tuleks toidulisandite tarbimise vajadus esmalt kindlaks teha analüüside põhjal.

FAAS-iga pole võimalik määrata toiduainetes seleeni sisaldust väga väikestes kogustes. Mistõttu ettepanekuks oleks sellel teemal jätkata, et välja töötada meetod, mis võimaldaks FAAS-iga määrata seleeni sisaldust toiduainetes veel väiksemates kogustes. Üheks variandiks oleks mitte lagundada suure lämmastikhappe kogusega, vaid panna pool grammi proovi väikestesse tsentrifuugituubidesse ja lisada vesinikperoksiidi, sest siis ei ole nii suurt proovi suitsemist ja nii tugevat lämmastikhappe lõhna. Töös saadud tulemusi jagatakse hiljem ka Tervise Arengu Instituudiga.

JÄRELDUSED

Empiirilise uurimuse põhjal on saadud püstitatud ülesannetele järgmised järeldused:

- Seleen olulise mikroelemendina võitleb paljude haigustega nagu südamepuudulikkus ja erinevad vähivormid, samuti inimorganismis olevate vabade radikaalidega. Eestlaste seleeni tarbimine ei ole muutunud aastast 1997.
- Seleeni leidub lihas, mereandides, teraviljades, piimatoodetes, munas jt. Üks seleenirikkamaid toiduaineid on parapähklid. Seleeni leidub ka köögi- ja puuviljades, aga vähe kuna valgusisaldus on madal ja vett palju. Ülemaailmselt on seleeni sisaldus mullas ja taimedes väga erinev, mida saab parandada lisades väetistesse seleeni, mis parandab taimede seleenisisaldust.
- Põhjamaad asuvad geograafiliselt piirkonnas, kus põllusaadused on madala seleeni sisaldusega. Pinnases seleeni sisalduse peamiseks mõjutajaks on ilmastikutingimused. Toidust saadavad seleeniühendid imenduvad organismis küllaldaselt hästi, kuid taimse puhul on oluline seleeni omastamine maapinnast.
- Seleeni defitsiidi all kannatab ca 15% kogu maailma elanikkonnast. Seleeni puuduse korral võivad tekkida tõsised haigused nagu Kashin-Becki ja Keshani tõbi ning seleenipuudust võib seostada ka viljatuse ja nõrgenenud vastupanuga viirusnakkustele. Selenoos võib tekkida, kui inimese organismis on juba piisav või kõrge seleeni kontsentratsioon, aga tarbib seda juurde. Seleeni ülemäärane tarvitamine võib tõsta ka riski haigestuda II tüüpi diabeeti.
- Analüüsiti kokku kuute erinevat preparaati ja iga preparaadi kohta tehti kaks mõõteseeriat. Seleeniga rikastatud Linnu talu kanamunad sisaldasid seleeni 25±6.3, Linnu talu seleeniga rikastamata vabapidamise kanamunad 7.8±1.9, TTK kliendi kanamunad 20±5.1 ja vutimunad 1.1±0.3 µg/100 g. Kanepiseemnetes oli seleeni alla määramispiiri (1 µg/100 g). Kvaliteedi kontrolliks valmistati kõikidest analüüsitud munadest segu, kuhu lisati kindel kogus seleeni (20 µg), ning tulemuseks saadi eeldustepäraselt 41±10 µg/100 g kohta. Võttes arvesse laiendatud mõõtemääramatust, mis oli 25%, jäävad analüüsi tulemused Nutridata andmetega ligilähedasteks, seega võib tulemusi pidada usaldusväärseteks.

Arvestades püstitatud hüpoteesi ja saadud tulemusi võib väita, et hüpotees sai kinnitust, kuna seleenisisaldus antud toiduainetes on madalam võrreldes varasemate uuringutega ning osades jäi seleenisisaldus peaaegu alla määramispiiri või täiesti alla määramispiiri.

KASUTATUD KIRJANDUS

Agarwal P., Sharma S., Agarwal U.S. (2016). Selenium toxicity: A rare diagnosis. *Indian Journal of Dermatology, Venerology and Leprology*, 82(6), 690–693. https://ijdvl.com/selenium-toxicity-a-rare-diagnosis/ (01.11.2021).

Ahsan, U., Kamran, Z., Raza, I., Ahmad, S., Babar, W., Riaz, M. H., ja Iqbal, Z. (2014). Role of selenium in male reproduction-A review. *Animal Reproduction Science*, 146(1–2), 55–62. https://doi.org/10.1016/j.anireprosci.2014.01.009 (03.11.2021).

Aldosary, B. M., Sutter, M. E., Schwartz, M., & Morgan, B. W. (2012). Case series of selenium toxicity from a nutritional supplement. *Clinical Toxicology*, 50(1), 57–64. https://doi.org/10.3109/15563650.2011.641560 (01.11.2021).

Alfthana, G., Eurolab, M., Ekholmc, P., Venäläinend, E.R., Rootd, T., Korkalainend, K., Hartikainenc, H., Salminene, P., Hietaniemib, V., Aspilab, P., Aroa, A. (2014). 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. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31, 142–147. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.04.009 (11.11.2021).

Bermano, G., Méplan, C., Mercer, D.K., Hesketh, J.E. (2021). Selenium and viral infection: are there lessons for COVID-19?. *British Journal of Nutrition*, 125(6), 618–627. DOI:10.1017/S0007114520003128 (12.01.2022).

Bhowmick, D., Mugesh, G. (2015). Insights into the Catalytic Mechanism of Synthetic Glutathione Peroxidase Mimetics. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 13(41), 1–11. https://doi.org/10.1039/C5OB01665G (26.04.2022).

Bryszewska, M. A. & Måge, A. (2015). Determination of selenium and its compounds in marine organisms. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 29, 91–98. http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.10.004 (24.01.2022).

Constantinescu-Aruxandei, D., Frîncu, R. M., Capră, L., Oancea, F. (2018). Selenium Analysis and Speciation in Dietary Supplements Based on Next-Generation Selenium Ingredients. *Nutrients*, 10(10), 1–34. https://doi.org/10.3390/nu10101466 (24.01.2022).

Determination of Se in vitamiin/mineral nutrient capsules. (2004). Analytik Jena AG, Saksamaa. (10.05.2022).

Eesti toitumis- ja liikumissoovitused 2015. (2017). Tervise Arengu Instituut. Tallinn. https://intra.tai.ee/images/prints/documents/149019033869_eesti%20toitumis-%20ja%20liikumissoovitused.pdf (24.01.2022).

El-Ramady, H., Abdalla, N., Alshaal, T., Domokos-Szabolcsy, É., Elhawat, N., Prokisch, J., Sztrik, A., Fári, M., El-Marsafawy, S., Shams, M. S. (2014). Selenium in soils under climate change, implication for human health. *Environmental Chemistry Letters*, 13(1), 1–19. https://doi.org/10.1007/s10311-014-0480-4 (26.10.2021).

Fordyce, F. (2013). The Natural Environment - Selenium Deficiency and Toxicity – Process Related Diseases. *Essentials of Medical Geology: Revised Edition*, 375–416. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5_16 (25.01.2022).

Guo, X., Ma, W.J., Zhang, F., Ren, F.L., Qu, C.J., Lammi, M.J. (2014). Recent advances in the research of an endemic osteochondropathy in China: Kashin-Beck disease. *Osteoarthritis and Cartilage*, 22(11), 1774–1783. https://doi.org/10.1016/j.joca.2014.07.023 (11.11.2021).

Hansen, S., Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K. (2012). Introduction to Pharmaceutical Chemical Analysis. *John Wiley & Sons*. 115–125. https://doi.org/10.1002/9781119953647.ch9 (04.05.2022).

Heller, R. A., Sun, Q., Hackler, J., Seeling, J., Seibert, L., Cherkezov, A., Minich, W. B., Seemann, P., Diegmann, J., Pilz, M., Bachmann, M., Ranjbar, A., Moghaddam, A., Schomburg, L. (2021). Prediction of survival odds in COVID-19 by zinc, age and selenoprotein P as composite biomarker. *Redox Biology*, 38, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.redox.2020.101764 (08.01.2022).

Hill, S.J., Fisher, A.S. (2017). Atomic Absorption, Methods, and Instrumentation. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 37–43. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6 (11.11.2021).

Juurma, M. ja Vainoja, A. (2019). Seleenisisalduse määramise metoodika väljatöötamine ja Valideerimine toidulisandites ja toiduainetes leek-aatomabsorptsioonspektromeetriaga. Uurimistöö. Tallinn: Tallinna Tervishoiu Kõrgkool.

Kieliszek, M. Ja Blazejak, S. (2016). Current Knowledge on the Importance of Selenium in Food for Living Organisms: A Review. *Molecules*, 21(5), 1–16. https://doi.org/10.3390/molecules21050609 (11.11.2021).

Kieliszek, M. Ja Lipinski, B. (2020). Selenium supplementation in the prevention of coronavirus infections (COVID-19). *Medical Hypotheses*, 143, 1–2. https://doi.org/10.1016/j.mehy.2020.109878 (12.01.2022).

Kurokawa S., Berry M. J. (2013). Selenium. Role of the essential metalloid in health. *Met Ions Life Sci. Author manuscrip*, 13, 499–534. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8_16 (24.01.2022).

Lemire, M., Philibert, A., Fillion, M., Passos C.J.S., Guimarães, J.R.D., Barbosa Jr, F., Mergler, D. (2012). No evidence of selenosis from a selenium-rich diet in the Brazilian Amazon. *Environment international*, 40, 128–136. https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.005 (21.01.2022).

Li, Q., Liu, M., Hou, J., Jiang, C., Li, S., Wang, T. (2012). The prevalence of Keshan disease in China. *International Journal of Cardiology*, 168(2), 1121–1126. https://doi.org/10.1016/j.ijcard.2012.11.046 (11.11.2021).

Lima, L. W., Stonehouse, G. C., Walters, C., El Mehdawi, A. F., Fakra, S. C., Pilon-Smits, E. A. H. (2019). Selenium Accumulation, Speciation and Localization in Brazil Nuts (*Bertholletia excelsa* H.B.K). *Plants*, 8(8), 1–17. https://doi.org/10.3390/plants8080289 (23.10.2021).

Ling, K., Ilves, A., Jaakson, H. Olt, A., Ots, M. (2013). The selenium status of dairy cows in Estonia. *Agraarteadus: Journal of Agricultural Science: Akadeemilise Põllumajanduse Seltsi väljaanne*, 24(1), 15–20. https://www.semanticscholar.org/paper/THE-SELENIUM-STATUS-OF-DAIRY-COWS-IN-ESTONIA-Ling-Ilves/2f9e44b0313b34ca4f5d18472e973591db213416?p2df (16.10.2021).

Mehdi, Y., Hornick JL., Istasse L., Dufrasne I. (2013). Selenium in the Environment, Metabolism and Involvement in Body Functions. *Molecules*, 18(3), 3292–3311. https://doi.org/10.3390/molecules18033292 (22.10.2021).

Mistry, H.D. & Kurlak, L.O. (2015). Selenium in Fertility and Reproduction. *Handbook of Fertility*, 24, 261–272. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800872-0.00024-X (03.11.2021).

Mladenova, E., Karadjova, I., Tsalev, D. L. (2012). Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium, and platinum, *Journal of Separation Science,* 35(10–11), 1249–1265. https://doi.org/10.1002/jssc.201100885 (07.05.2022).

Moghaddam, A., Heller, R. A., Sun, Q., Seeling, J., Cherkezov, A., Seibert, L., Hackler, J., Seemann, P., Diegmann, J., Pilz, M., Bachmann, M., Minich, W. B., Schomburg, L. (2020). Selenium Deficiency Is Associated with Mortality Risk from COVID-19. *Nutrients*, 12(7), 1–13. https://doi.org/10.3390/nu12072098 (07.01.2021).

Morbat, M.M, Hadi, M.A., Hadri, H.D. (2018). Effect of Selenium in Treatment of Male Infertility. *Crimson Publishers*, 1(5), 1–4. DOI: 10.31031/ETUN.2018.01.000521 (26.10.2021).

Mulgund, A., Doshi, S., Agarwal, A. (2015). *The Role of Oxidative Stress in Endometriosis. Handbook of Fertility*, 273–281. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800872-0.00025-1 (26.04.2022).

New Aspect LS Software for AAS system (2020). Analytik Jena GmbH. https://www.analytik-jena.com/company/news-press/press-releases/new-aas-software/ (05.05.2022).

Parts, L., Ruuben, L. (2021). Väsimus ja mida selle vastu ette võtta. *Apteek täna*, 2, 77–86 https://medlife.ee/wp-content/uploads/2021/04/Vasimus-ja-mida-selle-vastu-ette-votta.pdf (16.10.2021).

Pedersen-Bjergaard, S., Gammelgaard, B., Halvorsen, T. G. (2019). Introduction to Pharmaceutical Analytical Chemistry. *John Wiley & Sons*. 1–520. http://www.aspu.edu.sy/laravel-filemanager/files/18/Introduction%20to%20pharmaceutical%20analytical%20chemistry,%202nd%20edition%202019.pdf (04.05.2022).

Pieczynska, J. & Grajeta, H. (2015). The role of selenium in human conception and pregnancy. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 29, 31–38. http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.07.003 (22.10.2021).

Pilarczyk, B., Tomza-Marciniak, A., Pilarczyk, R., Kuba, J., Hendzel, D., Udała, J., Tarasewicz, Z. (2019). Eggs as a source of selenium in the human diet. *Journal of Food Composition and Analysis*, 78, 19–23.
https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.01.014 (23.10.2021).

Puusepp, T. (2015). Mikrotoitainete saadavuse edasise uuringuvajaduse analüüs. Terviseamet. Tallinn.
https://www.etag.ee/wp-content/uploads/2015/12/KTUK-mikrotoitainete-saadavuse-edasise-uuringuvajaduse-anal%C3%BC%C3%BCs.pdf (11.11.2021).

Rayman, M. P. (2012). Selenium and human health. *The Lancet*, 379, 1256–1268.
https://doi.org/10.1016/S0140-6736(11)61452-9 11 (11.11.2021).

Rayman, M. P., Bath, S. C., Westaway, J., Williams, P., Mao, J., Vanderlelie, J. J., Perkins, A. V., Redman, C. W. G. (2015). Selenium status in UK pregnant women and its relationship with hypertensive conditions of pregnancy. *British Journal of Nutrition*, 113(2), 249–258.
DOI: 10.1017/S000711451400364X (09.11.2021).

Reis, A. R., El-Ramady, H., Santos, E. F., Gratão, P. L., Schomburg, L. (2017). Overview of Selenium Deficiency and Toxicity Worldwide: Affected Areas, Selenium-Related Health Issues, and Case Studies. *Springer International Publishing*, 11, 209–230.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-56249-0_13 (25.01.2022).

Sahin, D. (2019). Atomic Spectroscopy. Raamatus: Khan, M., Do Nascimento, GM., El-Azazy Modern, M. (2020). Spectroscopic Techniques and Applications. London: *IntechOpen*, 1–13.
http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.89269 (11.11.2021).

Santhosh Kumar, B., & Priyadarsini, K. I. (2014). Selenium nutrition: How important is it? *Biomedicine and Preventive Nutrition*, 4(2), 333–341.
https://doi.org/10.1016/j.bionut.2014.01.006 (01.11.2021).

Santos, S., Ungureanu, G., Boaventura, R., Botelho, C. (2015). Selenium contaminated waters: An overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods. *Science of The Total Environment*, 521–522, 246–260.
https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.107 (04.05.2022).

Shreenath A. P., Ameer MA, Dooley J. (2021). Selenium Deficiency. Treasure Island (FL): *StatPearls Publishing*.
https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK482260/ (11.11.2021).

Silva Junior, E.C., Wadt, L.H.O., Silva, K.E., Lima, R.M.B., Batista, K.D., Guedes, M.C., Carvalho, G.S., Carvalho, T.S., Reis, A.R., Lopes, G., Guilherme, L.R.G. (2017). Natural variation of selenium in Brazil nuts and soils from the Amazon regioon. *Chemosphere*, 188. 650–658.
https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.158 (11.11.2021).

Silva, E. N., Baccan, N., Cadore, S. (2013). Determination of selenium, chromim nad Copper in food dyes by GF AAS. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(8), 1267–1275. http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130161 (03.11.2021).

Slencu, B.G.,Ciobanu, C., Cuciureanu, R. (2012). Selenium content in foodstuffs and its nutritional requirement for humans. *Clujul Medical*, 85(2), 139–145. https://medpharmareports.com/index.php/mpr/article/view/206 (11.11.2021).

Seleen. (2015). Tervise Arengu instituut. Tallinn. https://toitumine.ee/energia-ja-toitainete-vajadused/mineraalained/seleen (11.11.2021).

Sobolev, O., Gutyj, B., Petryshak, R., Pivtorak, J., Kovalskyi, Y., Naumyuk, A., Petryshak, O., Semchuk, I., Mateusz, V., Shcherbatyy, A., Semeniv, B. (2018). Biological role of selenium in the organism of animals and humans. *Ukrainian Journal of Ecology*, 8(1), 654–665. https://www.researchgate.net/publication/324265140_Biological_role_of_selenium_in_the_organism_of_animals_and_humans (01.11.2021).

Soruraddin, M .H., Heydari, R., Puladvand, M., Zahedi, M. (2011). A new spectrophotometric method for determination of selenium in cosmetic and pharmaceutical preparations after preconcentration with cloud point extraction. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 1–8 https://doi.org/10.1155/2011/729651 (03.11.2021).

Steinbrenner, H., Al-Quraishy, S., A Dkhil, M., Wunderlich, F., Sies, H. (2015). Dietary Selenium in Adjuvant Therapy of Viral and Bacterial Infections. *Advances in Nutrition*, 6(1), 73–82. https://doi.org/10.3945/an.114.007575 (14.01.2022).

Suchý P., Straková E., Herzig I. (2014). Selenium in poultry nutrition: a review. *Czech Journal of Animal Science*, 59(11), 495–503. https://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/138083.pdf (26.04.2022).

Zhang, J., Saad, R., Taylor, E.W., Rayman, M.P. (2020). Selenium and selenoproteins in viral infection with potential relevance to COVID-19. *Redox Biology*, 37, 101715. https://doi.org/10.1016/j.redox.2020.101715 (01.11.2021).

Zwolak, I., Zaporowska, H. (2012). Selenium interactions and toxicity: a review. *Cell Biol Toxicol*, 28, 31–46. https://doi.org/10.1007/s10565-011-9203-9 (25.01.2022).

Tendenedzai, J.T., Chirwa, E. M. N., Brink, H. G. (2021). Performance Evaluation of Selenite (SeO_3^{2-}) Reduction by Enterococcus spp. *Catalysts*, 11(9), 1–14. https://doi.org/10.3390/catal11091024 (18.01.2022).

Triik, M. E., Asandi, K. (2018). Magneesiumi sisalduse määramise metoodika väljatöötamine toidulisandite näitel. Lõputöö. Tallinn: Tallinna Tervihoiu Kõrgkool.

Tuusov, J., Tõnisson, M., Vassiljev, V. (2016). Seleenimürgistus. Lahangujuhtude kirjeldus. *Eesti Arst*, 95(2), 109–111.

https://doi.org/10.15157/ea.v0i0.12614 (22.10.2021).

Ullah, H., Liu, G., Yousaf, B., Ali, M.U., Abbas, Q., Munir, M.A.M., Mian, M.M. (2017). Developmental selenium exposure and health risk in daily foodstuffs: A systematic review and meta-analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149, 291–306. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.056 (22.10.2021).

Voica, C., Dehelean, A., Iordache, A., Geana, I. (2012). Method validation for determination of metals in soils by ICP-MS. *Romanian Reports in Physics*. 64(1), 221–231. http://194.102.58.21/2012_64_1/art20Voica.pdf (07.05.2022).

Wang, C., Li, S., Wang, H., Fu, J. (2016). Selenium minerals and the recovery of selenium from copper refinery anode slimes. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 116, 593–600. http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2016/v116n6a16 (11.05.2022).

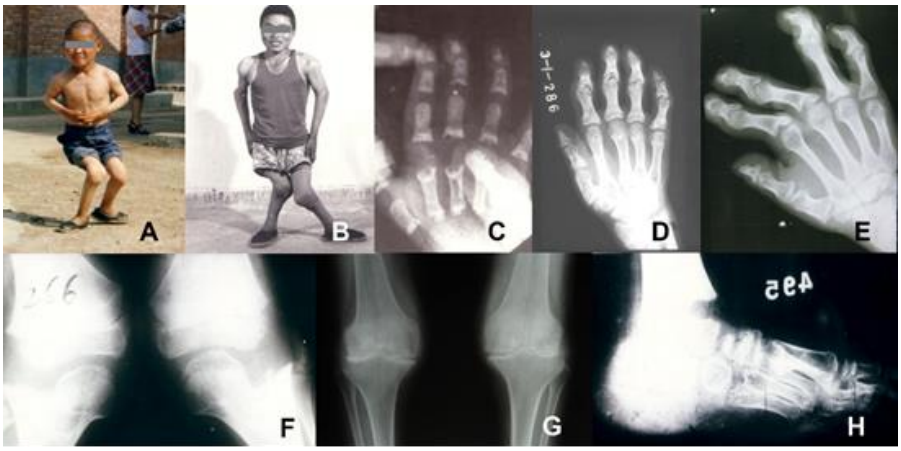
Wang, Y., Gao, S., Zang, X., Li J., Ma, J. (2012). Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. *Analytica Chimica Acta*, 716, 112–118. https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.007 (04.05.2022).

Williams, E. & Harrison, M. (2010). Selenium: From Health to the Biological Food Chain. *Journal of Biotech Research*, 2(1), 112–120. http://www.btsjournals.com/assets/2010v2p112-120.pdf (22.10.2021).

Winkel, L. H. E., Johnson, C. A., Lenz, M., Grundl, T., Leupin, O.X., Amini, M., Charlet, L. (2012). Enviromental selenium research: From microscopic processes to global understanding. *Environmental Science and Technology*, 46(2), 571–579. https://doi.org/10.1021/es203434d (22.10.2021).

Lisa 1

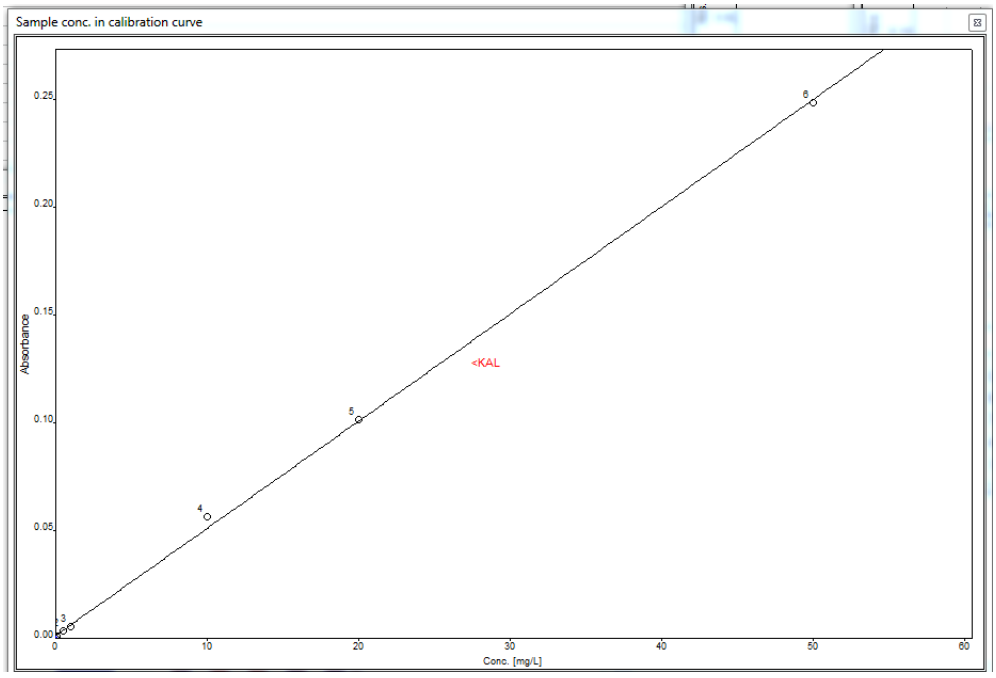
Joonis 3: Maosisaldise ja maolimaskesta värvi muutus. (Tuusov jt, 2016).



Joonis 4: Jäsemete deformatsioon liigestes. (Guo jt, 2014, kohandatud).

Joonis 5: Analüüsitavad toiduained.

Lisa 2



Joonis 7: Analüüside kalibratsioonigraafiku näidis