

## Selen – antagonistą rtęci w organizmie człowieka

**Izabela Pałka**

*Uniwersytet Gdański, Wydział Oceanografii i Geografii, Instytut Oceanografii  
i.zapalkaaa@gmail.com*

**Tutor dr hab. Anita Lewandowska prof nadzw.**

*Uniwersytet Gdański, Wydział Oceanografii i Geografii, Instytut Oceanografii,  
Zakład Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego*

**Słowa kluczowe** – selen, rtęć, przemiany chemiczne, toksyczność

Pierwiastki śladowe to takie, które występują w środowisku w bardzo małych ilościach. Dotyczy to także organizmów zwierzęcych i roślinnych. Mogą one wywoływać zarówno skutki pozytywne, jak i negatywne. Co jeszcze o nich wiemy? W niniejszym eseju postaram się przybliżyć problematykę dwóch pierwiastków śladowych, rtęci i selenu, które występują obok siebie w organizmie człowieka.

Rtęć, to drugi po plutonie, najbardziej toksyczny pierwiastek obecny w środowisku. W warunkach naturalnych występuje w stanie ciekłym, czym odróżnia się od pozostałych metali. Przyjmuje postać elementarną, nieorganicznych związków rtęci oraz organicznych soli rtęci (United States Environmental Protection Agency, 2000). Rtęć uznawana jest za pierwiastek o dużej mobilności. W środowisku wyróżnia się dwa cykle transportu i przemian rtęci: globalny i lokalny. Cykl globalny obejmuje uwalnianie rtęci do atmosfery w wyniku takich naturalnych procesów, jak emisja z wulkanów, czy erozja ze skał. Inne źródło związane jest z aktywnością człowieka. Czas rezydencji rtęci w atmosferze to kilka miesięcy. Sprawa to, że pierwiastek ten może być transportowany na dalekie odległości od źródła emisji. Natomiast cykl lokalny zachodzi w wodach powierzchniowych oraz osadach dennych zbiorników wodnych i polega na metylacji  $\text{Hg}^{2+}$  do metylortęci ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), która jest najbardziej toksyczną formą tego pierwiastka.

Cechą charakterystyczną metylortęci jest hydrofobowość, która ułatwia przenikanie przez błony biologiczne. Metylortęć ulega kumulacji w kolejnych ogniwach łańcucha troficznego, np. od flory wodnej do ryb drapieżnych. W organizmie człowieka związek ten wiąże się z erytrocytami, z którymi transportowany jest do tkanek. Podobnie jak rtęć elementarna, najwyższe powinowactwo wykazuje do tkanki mózgowej, w szczególności do mózdzku. W narządach, tj. nerki czy wątroba metylortęć ulega demetylacji. Niestety w mózgu proces ten praktycznie nie zachodzi (Piotrowski, 2008). Z organizmu człowieka metylortęć jest wydalana wraz z kałem (Piotrowski, 2008).

W doniesieniach naukowych zatrucie organizmu rtęcią łączone jest z zachorowalnością na: niewydolność układu oddechowego, niewydolność nerek, zaburzenia żołądkowo-jelitowe, bezsenność depresję czy schizofrenię. Do chorób wywołanych toksyczną metylortęcią zalicza się ponadto głuchotę, ataksję, dyzartię i parestezję (Piotrowski, 2008). Dodatkowo, ze względu na zdolność metylortęci do przenikania przez łożysko, może dojść do zaburzeń w rozwoju płodu. Na przełomie XX i XXI wieku spekulowano na temat powiązania między autyzmem i zatruciem rtęcią. Za pośrednią przyczynę zachorowań na autyzm uznano szczepionki zawierające Tiomersal, związek składający się w prawie 50% z rtęci w formie organicznej (Mania i in., 2012). W moczu dzieci autystycznych stwierdzono podwyższone stężenie tego pierwiastka. Jednocześnie, niższe było u nich stężenie rtęci we włosach, w porównaniu do dzieci zdrowych. Uznano to za dowód zatrzymywania rtęci w organizmie przez dzieci ze zdiagnozowanym autyzmem. Jako

przyczynę podano słabą detoksykację rtęci (Palmer i in., 2009).

Jeszcze pod koniec XX wieku rtęć stosowano powszechnie w termometrach, ciśnieniomierzach oraz amalgamatowych wypełnieniach dentystycznych. Ze względu na szkodliwe działanie tego pierwiastka na zdrowie człowieka w roku 2009 we wszystkich krajach Unii Europejskiej termometry rtęciowe zostały wycofane zarówno z produkcji, jak i ze sprzedaży. W Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej podobne zalecenia weszły w życie już w roku 2002. Obecnie głównym źródłem rtęci jest spalanie paliw kopalnych. Ponadto, na kontakt z rtęcią narażone są osoby pracujące w przemyśle wydobywczym oraz chemicznym. Związki rtęci stosowane są również w świetłówkach oraz w bateriach alkalicznych oraz w przemyśle farmaceutycznym – jako konserwant, np. w kroplach do oczu.

Badania dotyczące rtęci są nieustannie atrakcyjne dla naukowców. Oczywiście są one bardziej kompleksowe niż na przełomie XX i XXI wieku. Skupiają się między innymi na naturalnych antagonistach tego pierwiastka. Jednym z nich jest selen, który jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka. W postaci selenocysteiny, będącej składnikiem białek, bierze udział w wielu bardzo ważnych szlakach metabolicznych. Za prawidłową ilość selenu w organizmie uznaje się taką, która zapewnia optymalną aktywność selenoproteiny P, transportującej ten składnik z wątroby do tkanek (Ratajczak i Gietka-Czernel, 2016). Selen, z uwagi na właściwości przeciwutleniające, zwalcza wolne rodniki oraz zmniejsza ryzyko powstania chorób nowotworowych. Ponadto, zapobiega rozwojowi miażdżycy oraz powikłań z niej wynikających. Hamuje bowiem odkładanie się lipoprotein o wysokiej gęstości w naczyniach krwionośnych (Ratajczak i Gietka-Czernel, 2016). Naturalnymi źródłami selenu są gleba i woda, mimo że występuje on w nich w ilościach śladowych. Selen stosowany jest także w przemyśle farmaceutycznym oraz jako insektycyd.

Do organizmu człowieka selen dostaje się wraz ze spożywanym mięsem ryb, produktami zbożowymi i nabiałem. W Polsce, z uwagi na niską zawartość selenu w glebie, podobnie jak w wielu innych krajach europejskich, dieta złożona tylko z warzyw i owoców nie zaspakaja dziennego zapotrzebowania na ten pierwiastek. Dlatego weganie powinni ją wzbogacać o bogate w selen bakalie (głównie orzechy brazylijskie) czy grzyby (Ratajczak i Gietka-Czernel, 2016). Brak selenu w organizmie jest bardzo łatwy do rozpoznania. Jeśli zauważymy u siebie dolegliwości stawowe, łamliwość kości, zaburzenia widzenia oraz wysoką podatność na przeziębienia, może to oznaczać zbyt niski poziom tego pierwiastka. Z drugiej strony, jeżeli przez dłuższy czas codzienne spożycie selenu będzie wyższe od 400 µg, może dojść do selenozy – choroby objawiającej się wypadaniem włosów, nieprzyjemnym czosnkowym zapachem z ust, a także zaburzeniami neurologicznymi. Ponadto, skutkiem nadmiaru selenu może być cukrzyca oraz marskość wątroby (Ratajczak i Gietka-Czernel, 2016).

W organizmie człowieka rtęć i selen wykazują działanie antagonistyczne. Potwierdzono naukowo, że dieta wzbogacona w selen znacząco zwiększa wydalanie rtęci z organizmu (Li i in., 2012). Poza tym, najbardziej toksyczna forma rtęci, metylortęć, charakteryzuje się bardzo wysokim powinowactwem do selenu. Dzięki tej cesze MeHg z łatwością przyłącza się do centrów aktywnych selenoenzymów, hamując ich aktywność oraz syntezę. W konsekwencji powstaje trwały i stosunkowo nietoksyczny selenek rtęci (HgSe) (Heath i in., 2010).

W organizmie człowieka głównym źródłem metylortęci jest spożywanie ryb, w których ta organiczna forma stanowi do 90% całkowitej rtęci. Stężenie MeHg w rybach zależy od stopnia zanieczyszczenia wody rtęcią oraz wieku i rodzaju ryby. Ponadto, wpływ na stężenie tego toksycznego związku ma również sposób odżywiania się ryb, ich ruchliwość oraz miejsce bytowania (Piotrowski, 2008). Najwyższe stężenia metylortęci stwierdzono w rybach drapieżnych, takich jak tuńczyk, szczupak, miecznik czy rekin. Biorąc pod uwagę, że obecność selenu w tych produktach może spowodować obniżenie toksyczności rtęci, badania na ten temat stanowią istotny aspekt w kwestii bezpieczeństwa spożywania ryb czy owoców morza. Ważnym wskaźnikiem, który pozwala ustalić korzyści i potencjalne ryzyko narażenia na ekspozycję rtęci związaną z konsumpcją w/w produktów jest współczynnik Se-HBV (Kaiko i Ralston, 2007). Jest on wyznaczany w następujący sposób:  $(\text{Se}:\text{Hg} \times \text{całkowita ilość selenu}) - (\text{Hg}:\text{Se} \times \text{całkowita ilość rtęci})$ . Prowadzone dotychczas badania wykazały, że u większości ryb oceanicznych Se-HBV jest wysoko pozytywny. Dowodzi to, że są one bogatym źródłem selenu, który często występuje w o wiele wyższych stężeniach niż metylortęć. Fakt ten tłumaczy ponadto rezultaty badań prowadzonych na zwierzętach. Wynika z nich, że dodatek ryb oceanicznych do diety zwierząt przeciwdziała negatywnemu wpływowi toksycznej rtęci (Raymond i Ralston, 2009).

Metylortęć posiada zdolność kumulowania się w kolejnych ogniwach łańcucha troficznego. Zatem u odżywiających się rybami ssaków wodnych czy ludzi, toksyczna rtęć jest wbudowywana w tkanki i może stanowić zagrożenie dla ich zdrowia. Jeśli dietę wzbogaci się o selen, zagrożenie to maleje. Ciekawe badania na temat antagonistycznego wpływu selenu względem rtęci prowadzili na Wyspach Owczych Grandjean i współautorzy (1992) w latach 1986–1987. Głównym pożywieniem miejscowej ludności były grindwale, na które rokrocznie odbywało się wielkie polowanie. Badaniami objęto kobiety w ciąży, żywiące się mięsem grindwala oraz dorsza. Od kobiet pobrano próbki włosów oraz krew pępowinową. Mimo, że kobiety częściej spożywały dorsza niż grindwala, aż za 95% rtęci obecnej w ich organizmie odpowiedzialny był grindwal. W mięsie tego ssaka stosunek Hg:Se wynosił 4:1. Jakkolwiek, konsekwencje związane z obecnością toksycznej rtęci pochodzącej z mięsa grindwala były częściowo neutralizowane dzięki równoczesnemu spożywaniu dorsza. W rybie tej stosunek Hg:Se wynosił 1:1. Dzięki temu, że dieta matek w ciąży była bogata w dorsza, ich dzieci były w mniejszym stopniu narażone na zmiany rozwojowe wywołane toksycznym działaniem MeHg. Otrzymywały one bowiem bogate w selen mleko matki, w którym znikome było stężenie metylortęci.

Analogiczne badania przeprowadzili w Chinach w 1996 roku Chai i in. (1998) na 29 matkach oraz ich nowonarodzonych dzieciach. Kobiety mieszkały w okolicach rzeki Song-Hua-Jiang, która w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia była jednym z najbardziej zanieczyszczonych rtęcią terenów Chin. Ponieważ wszystkie kobiety były żonami rybaków, głównym składnikiem ich diety były ryby. Z kolei noworodki żywiły się mlekiem matki. W badanych włosach dzieci stosunek Se:Hg był średnio o 40% wyższy niż u ich matek. Dowodzi to, że już podczas życia płodowego dziecko wykształca mechanizm obronny polegający na pobieraniu od matki cennych składników odżywczych, w tym przypadku selenu. Skutecznie chroni je to przed toksycznym działaniem rtęci.

Poza przyjmowaniem rtęci z pożywieniem, związek ten może przenikać do organizmu z wdychanym powietrzem. Grupą ludzi najbardziej na to narażoną są pracownicy kopalni rtęci oraz mieszkańcy otaczających ją rejonów. W 2016 roku Li i współautorzy (2016) u ludzi pracujących w jednej z największych kopalni w Chinach-Wanshan oraz zamieszkujących cztery okoliczne miejscowości zbadali stężenie selenu i rtęci w krwi żyłnej. Jako istotny wskaźnik oceny ryzyka zatrucia rtęcią rozpatrzono stosunek Se:Hg. Uzyskana wartość była na wysokim poziomie (>10) u wszystkich ludzi poddanych badaniom. Okazało się, że podstawowym składnikiem diety mieszkańców był ryż. Jego konsumpcja była odpowiedzialna za 73% przyswajanego przez ludzi selenu. Potwierdza to istotną rolę selenu w obronie organizmu przed toksycznym działaniem rtęci. Jednocześnie dowodzi, że ryż jest bogatym w selen pożywieniem.

Reasumując, uważam że selen słusznie uznawany jest za naturalnego antagonistę rtęci. Jego detoksykacyjne właściwości są szczególnie wyraźne w bogatych w ten składnik rybach oceanicznych, takich jak dorsz atlantycki. Także ryż, mimo że zdecydowanie uboższy w selen niż ryby, spożywany w odpowiednich ilościach (300–500 g/dzień) jest w stanie zapewnić blisko 75% dziennego zapotrzebowania organizmu na ten pierwiastek. Co ważniejsze, ryż jest podstawowym pożywieniem wielu rejonów świata. Zatem nawet ludzie ubodzy, których dieta nie jest zróżnicowana, mają szansę ochronić się przed skutkami zatrucia metylortęcią. Inny niezwykle pozytywny aspekt antagonistycznego działania selenu to blokowanie wpływu toksycznej MeHg na płód.

Mimo, że doniesień literaturowych na temat antagonistycznego działania selenu względem rtęci jest już sporo, proces wydaje się być jednak nie do końca rozpoznany. Dlatego konieczne są dalsze badania mające na celu zrozumienie tych skomplikowanych zależności. Dzięki temu być może udałoby się doprowadzić do całkowitego ograniczenia toksycznego oddziaływania rtęci i jej związków na organizmy żywe oraz kontrolowanej eliminacji tego pierwiastka z organizmu.

## Literatura

- Chai Z., Feng W., Qian Q., Guan M., 1998, *Correlation of mercury with selenium in human hair at a typical mercury - polluted area in China*, Humana Press Inc., 0163-4984/98/6302-0095
- Grandjean P., Weihe P., Jorgensen P. J. Clarkson T., Cernichiari E., Videro T., 1992, *Impact of maternal seafood diet on fetal exposure to mercury, selenium and lead*, *Archives of Environmental Health* 47, 185–195.
- Heath J. C., Banna K. M., Reed M. N., Pesek E.F., Cole N., Li J., Newland M.C., 2010, *Dietary selenium protects against selected signs of aging and methylmercury exposure*, *Neurotoxicology*, 31, 169–179.
- Kaiko J. J., Ralston N. V. C., 2007, *Selenium and Mercury in Pelagic Fish in the Central North Pacific near Hawaii*, *Biological Trace Element Research* 19, 242–254.
- Li P., Li Y., Feng X., 2016, *Mercury and selenium interactions in human blood in the Wanshan mercury mining area, China*, *Science of the Total Environment* 573, 376–381.
- Li Y., Dong Z., Chen C., Li B., Gao Y., Qu L., Wang T., Fu X., Zhao Y., Chai Z., 2012, *Organic selenium supplementation increases mercury excretion and decreases oxidative damage in long-term mercury-exposed residents from Wanshan, China*, *Environmental Science Technology* 46, 11313–11318.
- Mania M., Wojciechowska-Mazurek M., Starska K., Rebeniak M., Postupolski J., 2012, *Ryby i owoce morza jako źródło narażenia człowieka na metylortęć*, *Roczn. Państw. Zakł. Hig.*, 63, 3, 257–264.
- Palmer R. F., Blanchard S., Wood R., 2009, *Proximity to point sources of environmental mercury release as a predictor of autism prevalence*, *Health Place*, 15, 18–24.
- Piotrowski J. K., 2008, *Podstawy toksykologii*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2008, 187–193.
- Ratajczak M., Gietka-Czernel M., 2016, *Rola selenu w organizmie człowieka*, *Post N Med*, XXIX (12), 929–933.
- Raymond L. J., Ralston N. V. C., 2009, *Selenium's importance in regulatory issues regarding mercury*, *Fuel Processing Technology* 90, 1333–1338.
- United States Environmental Protection Agency, 2000,  
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/mecury-compounds.pdf>

## Notka o Autorce

*Studentka drugiego roku studiów licencjackich na kierunku Oceanografia IO UG. Zainteresowana chemią i toksykologią, głównie wpływem rtęci i selenu na organizm człowieka oraz organizmy morskie.*