



FILIPE AIURA NAMORATO

**USE OF SELENIUM-ENRICHED UREA IN
BIOFORTIFICATION OF DRY BEANS**

LAVRAS – MG

2019

FILIPE AIURA NAMORATO

USE OF SELENIUM-ENRICHED UREA IN BIOFORTIFICATION OF DRY BEANS

Dissertação apresentada à Defesa de Mestrado,
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência do Solo, área de
concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição
de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Ph. D. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Orientador

Prof. Dr. Guilherme Lopes

Coorientador

LAVRAS – MG
2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Namorato, Filipe Aiura.

Use of selenium-enriched urea in biofortification of dry beans /
Filipe Aiura Namorato. - 2019.

56 p.

Orientador(a): Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Coorientador(a): Guilherme Lopes.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Se-enriched urea. 2. Selenium. 3. Dry beans. I. Guimarães
Guilherme, Luiz Roberto. II. Lopes, Guilherme. III. Título.

FILIPE AIURA NAMORATO

USE OF SELENIUM-ENRICHED UREA IN BIOFORTIFICATION OF DRY BEANS

Dissertação apresentada à defesa de Mestrado, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2019.

Dr. Fabricio William de Ávila

UNICENTRO

Dr. Magno Antônio Patto Ramalho

UFLA

Ph. D. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

UFLA

Dra. Cynthia de Oliveira

UFLA

Prof. Ph. D. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Orientador

Prof. Dr. Guilherme Lopes

Coorientador

**LAVRAS – MG
2019**

*À minha família,
À minha namorada,
Aos meus amigos
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por guiar-me nos bons caminhos do Senhor, e ter conseguido todos objetivos os quais busquei em minha vida;

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade de realizar o mestrado;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa de mestrado;

A CAPES e FAPEMIG pelo apoio a pesquisa;

Ao Departamento de Ciência do Solo, por todo o suporte oferecido;

Ao meu orientador Luiz Roberto Guimarães Guilherme, por todos os ensinamentos, confiança, ajuda, paciência e suporte oferecidos;

Ao professor Guilherme Lopes por estar sempre disponível em me ajudar em todos os momentos;

Ao pesquisador da EPAMIG, Fábio Aurélio Dias Martins pela ajuda, orientação e parceria na realização do experimento.

Às pós-doutorandas Cynthia e Ana Paula, por todo apoio e orientação prestados;

Aos colegas de pós-graduação por sempre estarem disponíveis em ajudar;

Aos meus avós por sempre serem a base de tudo em minha vida;

Aos meus pais, Heraldo Namorato de Souza e Marilene Rodrigues Aiura por me darem a chance de viver este momento, dando-me o dom da vida, ensinamentos e incentivos;

Aos meus irmãos, Mateus Pacheco de Souza e Natália Aiura Gomes, com os quais, infelizmente, devido às andanças da vida, não posso estar da forma que eu gostaria;

À minha namorada Stefânia Barros Zauza, pelos anos de carinho, amizade, confiança e companheirismo, que foram fundamentais nesse mestrado;

Ao meu amigo Lucas Henrique Lima Castelari, pela amizade e por me ajudar nos momentos mais difíceis deste mestrado;

À minha família por tudo, que é a coisa mais importante que tenho na vida;

À todos os meus amigos por embelezar a vida, e torná-la bela como é;

À todos os funcionários do DCS/UFLA;

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

MEU SINCERO OBRIGADO!

“Let the future tell the truth, and evaluate each one according to his work and accomplishments. The present is theirs; the future, for which I have really worked, is mine”

Nikola Tesla

RESUMO GERAL

O feijão-comum (*Phaseolus vulgaris* L.) é uma cultura agrícola de relevância mundial, servindo como base alimentar para milhões de pessoas. Melhorar sua capacidade de nutrir eficientemente as populações é, pois, uma necessidade premente das pesquisas com esta importante cultura básica. Uma das estratégias neste sentido é a biofortificação genética, que através da seleção de genótipos mais aptos, permite o desenvolvimento de plantas mais eficazes quanto à disponibilização de nutrientes. Dentre esses nutrientes destaca-se o selênio (Se), que possui diversos benefícios para a saúde humana. Com isso, o objetivo desse trabalho foi selecionar genótipos de feijão-comum mais eficientes em acumular Se, através da aplicação de ureia enriquecida com este elemento, em diversas condições experimentais. As áreas experimentais estão localizadas em quatro municípios do Estado de Minas Gerais, a saber: Patos de Minas, Lambari, Lavras e Uberaba. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados, em parcelas subdivididas, com 12 genótipos de feijão-comum, 2 taxas de aplicação de Se (ureia comum - controle - e ureia enriquecida com selênio) e 4 repetições, totalizando 96 sub-parcelas. A fonte de Se utilizada para enriquecer a ureia foi o selenato de sódio com 98% de pureza, o qual foi misturado ao adubo nitrogenado na concentração de 480 mg kg⁻¹ de Se, resultando na dose de 48 g ha⁻¹ de Se aplicada em adubação de cobertura (100 kg ha⁻¹ de ureia). A aplicação de ureia enriquecida com selênio melhorou o rendimento de grãos em condição de estresse hídrico em Lavras, na maioria dos genótipos, bem como também o teor de proteína em grãos de genótipos selecionados, em Uberaba. Também ocorreram interações sinérgicas e antagônicas na absorção entre selênio e fósforo e, selênio e enxofre, nos grãos dos genótipos, em função da produtividade de grãos e das características do solo de cada área experimental, com ênfase para o pH e o teor de argila. A ureia enriquecida com selênio foi eficiente em elevar os teores de Se nos grãos em todos os genótipos avaliados. Entretanto, os mais recomendados para biofortificação tinham como característica comum o ciclo mais precoce, com destaque para BRS 9435 Cometa, seguida de BRSMG Madrepérola e BRSMG Realce.

Palavras-chave: Selênio. Feijão-comum. Ureia. Genótipos. Biodisponibilidade. Ureia enriquecida com selênio. Selenato.

GENERAL ABSTRACT

Dry beans (*Phaseolus vulgaris L.*) is a crop of global importance, serving as a food source for millions of people. Improving its capacity to effectively nourish populations is therefore an urgent need for research with this important staple food crop. One of the strategies in this regard is genetic biofortification, which allows the selection of most appropriate genotypes for providing nutrients to humans efficiently. Selenium (Se) is one of such nutrients and is very relevant because of its several benefits for human health. This work aimed to select dry beans genotypes that are more efficient in accumulating Se, through the application of Se-enriched urea under different experimental conditions. The experimental areas are located in four municipalities in the State of Minas Gerais, Brazil: Patos de Minas, Lambari, Lavras, and Uberaba. The experiment followed a completely randomized design in a split-plot system, with 12 dry beans genotypes, 2 Se application treatments (normal prilled urea - control - and Se-enriched urea), and 4 replicates, totaling 96 subplots. The Se source used to enrich urea was sodium selenate with 98% purity, which was mixed with the nitrogen fertilizer at the concentration of 480 mg kg^{-1} of Se, resulting in the dose of 48 g ha^{-1} of Se, applied as top-dressing fertilization (100 kg ha^{-1} of urea). Selenium-enriched urea improved grain yields under water stress conditions in Lavras in most genotypes, as well as the protein content in grains of selected genotypes, in Uberaba. Synergistic and antagonistic interactions occurred in the absorption of selenium and phosphorus, and selenium and sulfur in the genotypes, depending on grain yield and soil characteristics of each experimental area, with emphasis on pH and clay content. Selenium-enriched urea was efficient in increasing the selenium contents in the grains in all genotypes evaluated. However, the most recommended for biofortification were the early-cycle genotypes, especially BRS 9435 Cometa, followed by BRSMG Madrepérola and BRSMG Realce.

Keywords: Selenium. Dry beans. Urea. Genotypes. Bioavailability. Se-enriched urea. Selenate.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	Feijão-comum na alimentação humana	12
2.2	Selênio	13
2.3	Biofortificação com selênio	15
2.4	Ureia $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$.....	17
2.5	Enriquecimento de fertilizantes com selênio	19
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	20
	REFERÊNCIAS	21
	SEGUNDA PARTE – ARTIGO.....	31
	ARTIGO 1: ASSESSING GENOTYPIC VARIATION OF DRY BEANS FOR SELENIUM BIOFORTIFICATION	31
1	INTRODUCTION	33
2	MATERIAL AND METHODS	34
2.1	Field experiments	34
2.2	Experimental design	35
2.3	Preparation and selenium determination in Se-enriched urea.....	37
2.4	Grain yield	38
2.5	Determination of crude protein	38
2.6	Determination of selenium, sulfur, and phosphorus contents in grains	38
2.7	Analytical determination of selenium, sulfur, and phosphorus.....	38
2.8	Calculation of detection and quantification limits in dry beans grains	39
2.9	Statistical analysis	39
3	RESULTS AND DISCUSSION.....	39
3.1	Crop yields.....	39
3.2	Crude protein	42
3.3	Sulfur and phosphorus contents in grains	44
3.5	Selenium content in grains	48
4	CONCLUSION	51
	REFERENCES	52

1 INTRODUÇÃO

Uma das bases do crescimento e desenvolvimento da espécie humana é a sua alimentação, sendo importante produzí-la tanto em quantidade, quanto com qualidade, mediante o fornecimento adequado de proteínas, carboidratos, gorduras, vitaminas e minerais, os quais são essenciais para a manutenção da saúde humana. Council e Summary (2017) estimam que até 2023, a produção de grãos no mundo será 2,7% e o consumo 1,8% maiores que os atuais, sendo que a produção será de 787 milhões de toneladas e o consumo 779 milhões de toneladas. A produção agrícola tem conseguido acompanhar o crescimento populacional mundial em quantidade, entretanto a qualidade nutricional da mesma também deve ser levada em consideração.

Segundo a FAO et al. (2017), mais de 2 bilhões de pessoas no planeta sofrem de deficiências nutricionais e cerca de 150 milhões de crianças com menos de cinco anos de idade têm o crescimento atrofiado devido a dietas pobres. Moraes (2008) afirma que ferro (Fe), iodo (I), selênio (Se), vitamina A e zinco (Zn) são as principais deficiências nutricionais em relação à saúde humana, sendo mais graves em países em desenvolvimento. No caso do Se, de acordo com Wu et al. (2015), pelo menos 40 países no mundo têm recursos naturais limitados em Se, refletindo diretamente em deficiência deste nutriente na população.

O Se é constituinte de selenoaminoácidos e selenoproteínas, atuando no desenvolvimento e crescimento de células e possuindo ação no funcionamento biológico dos organismos. Sua atividade antioxidante inibe os radicais livres, agindo também como cofator da glutationa peroxidase, atuando no controle de substâncias tóxicas de origem ambiental e alimentar (FAIRWEATHER-TAIT et al., 2011). Apresenta ainda outros benefícios, como o de impedir que determinados cânceres se desenvolvam e na diminuição da ocorrência de doenças virais, cardiovasculares e lesões nas articulações (RAYMAN, 2012).

O principal meio do Se ser absorvido pelas plantas, que servem de alimento para animais, dentre eles os seres humanos, é via solo (VENDELAND; DEAGEN; BUTLER, 1994). A fertilização natural de Se em solos ocorre principalmente através da deposição atmosférica em que pelos metade desta deposição se deve a erupções vulcânicas, erosão de poeira mineral, volatilização de Se por organismos, fatores climáticos (FORDYCE, 2013; JONES et al., 2017; SUN et al., 2016; WINKEL et al., 2015). As alternativas para o aumento da ingestão de Se para se alcançar níveis ótimos são o consumo de grande variedade de alimentos, a suplementação, o uso de alimentos fortificados e a biofortificação de espécies vegetais para o consumo humano

e animal (RAYMAN, 2004, 2008). O último fator pode ser alcançado por meio do manejo da fertilidade do solo, adubação foliar das plantas e pelo melhoramento de plantas (MORAES, 2008), visando assim o acúmulo de selenoaminoácidos nas partes comestíveis.

Devido a esta preocupação, tem sido crescente o número de estudos relacionados à biofortificação de produtos de maior consumo mundial, i.e., culturas ou alimentos básicos (*staple crop foods*). Em relação ao manejo da fertilidade do solo, trabalhos demonstram uma série de benefícios na utilização de fertilizantes nitrogenados revestidos, a exemplo a ureia comum com revestimento, que quando comparada com o tratamento controle (ureia comum, sem revestimento), além de prover o fornecimento de nitrogênio mais eficiente, também pode fornecer outros elementos às plantas (ZAVASCHI et al., 2014). Elementos estes que podem ser incorporados ao material usado no revestimento do grânulo de ureia. Dessa forma, pode ser utilizada na biofortificação.

Para isso, é necessário encontrar uma cultura agrícola altamente exigente nesse tipo de nutriente e que seja de grande importância na alimentação humana. Uma das culturas em que há a possibilidade da utilização de fertilizantes nitrogenados revestidos é o feijão-comum (*Phaseolus vulgaris L.*). Este é um exemplo de produto agrícola muito consumido no Brasil (consumo *per capita* médio de 17 kg ano⁻¹), o qual é rico em proteínas, carboidratos, vitaminas e minerais, como ferro, cálcio, magnésio, fósforo e zinco, além de fibras e compostos fenólicos com ação antioxidante, que podem reduzir a incidência de doenças (LÜDERS, 2016; SILVA; ROCHA; BRAZACA, 2009). Este consumo pode ser ainda maior em algumas regiões, como é o caso na África, principalmente em regiões rurais, onde a estimativa de consumo anual chega a 66 kg pessoa⁻¹ ano⁻¹ (BROUGHTON et al., 2003).

O selenato – SeO₄²⁻ - pode ser adsorvido em solos com cargas variáveis (que possuem cargas líquidas positivas em baixo pH, e.g., < 4,5 a 5,5). Sendo assim segundo Hartfiel e Bahners (1988) a adubação com fertilizantes enriquecidos com Se via solo, o meio pode se tornar um desafio na sua disponibilidade as plantas, particularmente considerando-se à variação das concentrações de Se no solo da linha de base, tipos de solo, potencial redox, pH, atividade microbiológica e que as quantidades aplicadas são da ordem de gramas por hectare. Por outro lado, a incorporação do selenato em fertilizantes como a ureia em que a hidrólise da ureia resulta em um aumento do pH no entorno do grânulo, o que reduz a adsorção do selenato, deixando-o mais disponível para ser absorvido pelas plantas. Além disso, a aplicação do Se na forma de selenato juntamente com a ureia, em período mais avançado do ciclo da cultura (em cobertura), pode resultar em maior aproveitamento e absorção dos nutrientes pelas plantas, pois estas já

estariam com um sistema radicular mais desenvolvido, mais eficaz para absorver os nutrientes disponíveis no solo.

Diante do exposto, focar em pesquisas que permitam melhorar a absorção de Se e obter um maior conteúdo desse elemento nos alimentos é de extrema importância para buscar a segurança alimentar mundial. Sendo assim, o presente estudo visou identificar variedades de feijão-comum mais aptas à biofortificação (abordagem genética), utilizando como estratégia agronômica, o uso de ureia enriquecida com selênio.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Feijão-comum na alimentação humana

O feijão-comum é um produto agrícola que serve de alimento básico para milhões de pessoas, sendo pertencente ao gênero *Phaseolus*, da família Fabaceae, que tem como centro de origem e diversificação o continente americano. Este gênero contém aproximadamente 55 espécies, sendo as mais importantes, em termos de cultivo e alimentação humana, as seguintes: *P. vulgaris* L., *P. lunatus* L., *P. coccineus* L., *P. acutifolius* A. Gray var. *latifolius* Freeman e *P. polyanthus* Greenman (SANTOS; GAVILANES, 2006). *Phaseolus vulgaris* L., cujo nome popular é feijão-comum ou feijoeiro, é a espécie do gênero *Phaseolus* mais antiga de que se têm relatos de cultivo em todos os continentes (SANTOS; GAVILANES, 2006). O feijão é uma ótima opção de alimento, pois possui quantidades altas de proteínas, fibras, minerais e vitaminas (SGARBIERI; WHITAKER, 1982). Também é uma excelente fonte de fósforo, magnésio, cobre, zinco, compostos fenólicos e cálcio, sendo que o último apresenta teores próximos aos encontrados em carnes de origem bovina (BARAMPAMA; SIMARD, 1993; SAMMÁN et al., 1999; SILVA; ROCHA; BRAZACA, 2009). Segundo BAZZANO et al. (2001), o consumo regular de leguminosas, dentre elas o feijão, traz benefícios como a redução do risco de doenças cardiovasculares, diabetes, hipercolesterolemia e pressão alta.

A composição dos grãos do feijoeiro está relacionada a fatores edafoclimáticos e material genético. Em geral, a porcentagem de proteínas está entre 22 e 26%, carboidratos entre 62% e 67%, cinzas entre 3,8% e 4,5%, lipídios entre 1,0% e 2,0%, e fibras brutas entre 3,8% e 5,7% (ARAÚJO et al., 1996).

Na África e na América Latina, estima-se que mais de 500 milhões de pessoas consomem feijão (CORTÉS et al., 2013). Aproximadamente 23 milhões de hectares são plantados no mundo, porém a expressão comercial é baixa, pois os produtores são também consumidores, sobrando apenas um pequeno excedente exportável (CONAB, 2015). Os

maiores produtores mundiais das várias espécies de feijão são, em ordem decrescente, Myanmar, Índia, Brasil, China, EUA e México. Estes utilizam diferentes variedades e espécies, representando 61% da produção mundial (MARCELO; BEZERRA; HARTMANN, 2017).

O Brasil é o maior produtor mundial de *Phaseolus vulgaris* L. e o maior consumidor (AGRIANUAL 2015; BROUGHTON et al., 2003; IBGE, 2011), sendo necessário importar 150 mil toneladas por ano do tipo preto, o qual provém principalmente da Argentina (MARCELO; BEZERRA; HARTMANN, 2017). Na safra 2017/2018, o Brasil produziu 3,116 milhões de toneladas de grãos de feijão-comum, com uma produtividade média de 981 kg ha⁻¹ (CONAB, 2018).

2.2 Selênio

O selênio (Se) é essencial para animais, dentre eles o ser humano, porém a sua essencialidade em plantas superiores ainda não é definida (RAYMAN, 2002; SORS; ELLIS; SALT, 2005; TERRY et al., 2000). A sua descoberta se deve ao químico Jöns Jacob Berzelius, no ano de 1817. Quando realizava estudos sobre a fabricação de ácido sulfúrico, constatou a formação de um material vermelho que tinha características semelhantes ao elemento telúrio. Dessa forma, foi nomeado como “selênio”, do grego *selene*, que significa “lua”, já que suas características lembravam as do telúrio, que derivado do grego, quer dizer “terra” (MELLOR, 1952).

EUA e China apresentam áreas com elevados teores de Se (ocorrendo toxidez) e apresentam áreas com baixos teores de Se (em que a sua presença em animais e plantas é mínima). A formação geológica de um país é o fator mais importante no acúmulo de Se em solos, mas há também o enriquecimento do solo através dos processos químicos e físicos de deposição de Se, como erupções vulcânicas, correntes de ar advindas dos mares e a ciclagem biótica. Além disso, o acúmulo de Se pode se dar por meio da ação humana, como poluição, dejetos e atividades agrícolas (JONHSON; FORDYCE; RAYMAN, 2010). As formas encontradas nos solos são a forma elementar, seleneto (Se²⁻), selenito (SeO₃²⁻) e selenato (SeO₄²⁻), em ordem crescente de oxidação (LOPES; AVILA; GUILHERME, 2017).

Esse elemento é absorvido e acumulado pelas plantas em todos os solos, embora sua disponibilidade é maior em solos não ácidos, de textura média a argilosa (LESSA et al., 2016). O Se é capaz de causar alterações metabólicas nas plantas, como por exemplo, indiretamente, na absorção de nitrogênio, isso se deve a forte correlação das vias metabólicas de N e S e também diversos compostos orgânicos (cisteína, metionina, coenzima A e outros) presentes nas plantas tem os dois como constituintes, com isso a interação do Se e S pode afetar a via

metabólica do N (BIELECKA et al. 2015; GHOSH; SAHA; BISWAS, 2013; LYONS et al., 2009; RIOS et al., 2010; ZHANG et al. 2015). O Se também pode interferir na absorção de molibdênio (Mo) que é cofator da nitrato redutase, responsável pela conversão do nitrato em nitrito, sendo assim a formação de aminoácidos nas plantas é comprometida afetando assim outros compostos metabólicos em que os aminoácidos são precursores como glucosinolatos, auxinas, fenilpropanoides, taninos e alcaloides (AGERBIRK; OLSEN, 2012; HARRIS et al. 2014).

Os teores de Se variam de acordo com a quantidade e disponibilidade dos teores de enxofre (sulfato), uma vez que o Se (selenato) tem comportamento químico análogo a este elemento sendo ambos do grupo 16 (calcogênicos), podendo ocorrer competição no acúmulo, por ambos utilizarem os mesmos transportadores e sítios de absorção, sendo que o selenato após ser translocado pode ser assimilado na forma de selenoaminoácidos, proteínas e outros compostos S através de enzimas de assimilação de sulfato (IP; GANTHER, 1992; MEIJA et al., 2002; TERRY, 2000; ZAYED; LYITLE; TERRY, 1998). Outro comportamento análogo é o observado entre Se (selenito) e P (fosfato), que, dependendo das concentrações e disponibilidade de ambos, podem competir pelos mesmos transportadores e sítios de absorção nas raízes das plantas (HOPPER; PARKER, 1999; LI; MCGRATH; ZHAO, 2008; MORA et al., 2008; SINGH, 1979; YONGHUA et al., 2008). O acúmulo de Se em locais seleníferos (1 até 100 mg kg⁻¹ de Se no solo) pode variar em diferentes espécies de plantas em até 100 vezes (GALEAS et al., 2007).

Os teores de Se em solos mundiais situam-se entre 0,01 a 2,0 mg Se kg⁻¹ (média de 0,4 mg kg⁻¹), sendo que, em regiões seleníferas, estes teores chegam a 1200 mg Se kg⁻¹ (CARVALHO et al., 2019; FORDYCE, 2005). As altas concentrações de Se em solos estão quase sempre relacionadas à sua constituição geológica, sendo que solos com altos teores geralmente contêm em sua constituição rochas como arenitos, xales, calizas, carvão e ardósia. Geralmente são formações originadas no Jurássico, Triássico, Ordoviciano, Carbonífero e Permiano (FORDYCE, 2005). Variando de acordo com a região e com processos de adição e remoção de Se do solo. Quando se trata de processos de remoção, as maiores perdas são observadas em solos de origem vulcânica, através da lixiviação. As regiões mais pobres nutricionalmente em Se estão na China, Tibete, Nepal e Austrália (VENDELAND; DEAGEN; BUTLER, 1994), embora também os solos de Cerrado, no Brasil, possam ser caracterizados como altamente deficientes neste elemento, por possuírem < 0,1 mg Se kg⁻¹ (CARVALHO et al., 2019).

Além da função nutricional em animais, o mesmo pode trazer benefícios às plantas em doses moderadas funcionando como importante protetor antioxidante. Também há indicações de que o Se possa causar o retardamento da senescência vegetal e aumentar a tolerância à seca (ANDRADE et al., 2018; DJANAGUIRAMAN et al., 2004, 2005). Isso se deve à maior atividade das enzimas dismutase do superóxido (SOD), redutase da glutatona (GR), peroxidase do ascorbato (APx), redutase do monodehidroascorbato (MDHAR) e redutase do dehidroascorbato (DHAR), conforme relatado na cultura do milho por Yildiztugay et al. (2016), sendo estas integrantes do metabolismo antioxidante. Há ainda relatos de que o Se possa ajudar as plantas a se manterem por mais tempo fisiologicamente ativas, aumentando a produção vegetal (HARTIKAINEN et al., 2000; LYONS et al., 2009; RAMOS et al., 2011).

Nos mamíferos, o Se atua substituindo o S na estrutura de aminoácidos que são utilizados na formação de proteínas, formando as selenoproteínas. Essas proteínas atuam como antioxidantes, diminuindo os efeitos maléficos de radicais livres. Também atuam no bom funcionamento da glândula tireoide, possuindo propriedades anticancerígenas, fortalecendo o sistema imunológico e a fertilidade (FAIRWEATHER-TAIT et al., 2011; RAYMAN, 2000, 2002, 2012; STRATTON et al., 2003). Uma ingestão de Se em torno de $55 \mu\text{g d}^{-1}$ para pessoas a partir dos 14 anos traz benefícios para o desenvolvimento e crescimento de seres humanos. Já em doses moderadas, até $400 \mu\text{g d}^{-1}$, o Se atua no equilíbrio hemostático no organismo. A suplementação/ingestão de doses mais elevadas, i.e., maior que $400 \mu\text{g d}^{-1}$, pode resultar em toxicidade, causando sérios prejuízos ao organismo (HAMILTON, 2004).

2.3 Biofortificação com selênio

Segundo Cakmak (2008) a biofortificação é um conjunto de estratégias que buscam abordagens mais sustentáveis, econômicas e úteis para a melhoria de concentrações de nutrientes ou elementos benéficos em grãos, sendo estas alcançadas através da biofortificação genética, i.e., da seleção de materiais geneticamente mais aptos pelo melhoramento genético, e da biofortificação agronômica, com a utilização de práticas que melhorem a disponibilidade destes elementos às plantas. Também vale ressaltar que não só apenas grãos podem ser alvo de biofortificação, como também tubérculos, folhosas, raízes e outras estruturas das plantas que são comestíveis. Para a biofortificação de culturas agronômicas de interesse com selênio, determinadas formas são utilizadas, sendo elas: (1) adição de forma aquosa em cultivo hidropônico; (2) aplicação foliar e em frutas; (3) embebição de sementes por solução rica em Se antes das mesmas serem semeadas; (4) adubação via solo; (5) fertilizantes NPK

enriquecidos; (6) melhoramento genético (CAKMAK, 2008; PUCCINELLI; MALORGIO; PEZZAROSSA, 2017).

No caso do Se, quatro fontes têm sido amplamente utilizadas para a biofortificação, sendo elas o selenato de sódio (Na_2SeO_4) e o selenito de sódio (Na_2SeO_3), ambos em estado inorgânico, e a selenometionina e selenocisteína, ambas obtidas organicamente através de fungos. O selenato e o selenito de sódio são os únicos utilizados pela União Europeia, desde 2002, para a suplementação de animais e seres humanos (RAYMAN, 2012).

O acréscimo de Se no solo, através de fertilizantes, é uma opção relevante no intuito da biofortificação de grandes volumes de *commodities* alimentícias, fertilizando solos com alto *déficit* deste elemento em sua constituição química (MECHORA et al., 2014). Porém, por essa via é necessário um grande montante de Se para a fertilização, para que as plantas apresentem concentrações desejáveis e comparáveis a outras formas de fertilização (CHILIMBA et al., 2012).

Estudos têm reportado resultados satisfatórios de biofortificação com Se nas culturas de brócolis e cenoura, pela presença prévia da espécie *Stanley apinnata* no solo da mesma área (BAÑUELOS et al., 2015). Esta espécie é uma acumuladora de Se, sendo utilizada como fitorremediadora e concentradora do elemento (FREEMAN; BAÑUELOS, 2011). Seu material vegetal pode ser incorporado ao solo, aliando-se, assim, o efeito fitorremediador ao biofortificador (BAÑUELOS; ROCHE; ROBINSON, 2010). Em relação à aplicação foliar e em frutos, os resultados podem variar de acordo com as características de frutos e folhas, como por exemplo, a presença ou não de barreiras físicas ou químicas, como ceras, tricomas e tipo de superfície (PEZZAROSSA et al., 2012).

Bons resultados com a pulverização de Se foram observados em plantas da espécie *Chicorium intybus* L., em plantas cultivadas em solução nutritiva as quais apresentaram maior teor de Se (GERM et al., 2007). A aplicação foliar apresentou maior eficiência na quantidade utilizada e na absorção de Se pela planta, não havendo efeito residual detectável. Sendo assim, constitui alternativa segura e barata, apresentando alta eficiência na biofortificação de culturas com Se (MACLEOD et al., 1998). Bons resultados também têm sido obtidos na aplicação de sais inorgânicos, i.e., selenato e, ou, selenito de sódio, via solo, visando à biofortificação. A vantagem deste método é ser aplicado em formas granulares ou mescladas diretamente ao solo, ou como líquidos, tendo alta solubilidade e efeito residual no solo (BROADLEY et al., 2010; IWASHITA; NISHI 2004; RAYMAN, 2008; SHRESTHA et al., 2006). São exemplos de culturas assim biofortificadas diretamente consumidas pelo ser humano, os seguintes: arroz

(CAREY et al., 2012; BOLDRIN et al., 2012; BOLDRIN et al., 2013;) e trigo (BOLDRIN et al., 2016; EICHE et al., 2015).

Com relação à biofortificação através da imersão de sementes por solução rica em Se, ainda há poucos trabalhos. Porém, há ótimos resultados no uso em grãos (PUCCINELLI; MALORGIO; PEZZAROSSA, 2017). Na cultura de trigo sarraceno, a imersão de sementes, além de elevar os teores de Se, não afetou sua produtividade e, ainda, tornou esta cultura mais resistente à seca (OŽBOLT et al., 2008). Entretanto, para a cultura do trigo, os teores de Se apresentaram-se menores quando comparados aos das outras formas de biofortificação (NAWAZ et al., 2013). Outro método estudado é o cultivo hidropônico, em que o incremento de Se se deve à adição de Se na solução nutritiva, como observado nas hortícolas da chicória (MALORGIO et al., 2009), tomate (PEZZAROSSA et al., 2014), espinafre (FERRARESE et al., 2012), manjericão e acelga (HERNÁNDEZ-CASTRO et al., 2015).

O sistema hidropônico foi eficiente em aumentar os teores de Se, com pouca ou nenhuma perda do sal, devido ao fato do sistema controlar o que entra e sai pelas culturas nele produzidas (DE FIGUEIREDO et al., 2017; MALORGIO et al., 2009).

Diversos estudos têm reportado diferenças na acumulação de Se entre cultivares de tomate, soja, alho, brássicas e em espécies de trigo e tomate, além de um favorecimento no acúmulo de Se no caso das brássicas, através da seleção de indivíduos mais aptos (BROADLEY et al., 2006).

As plantas são parte da alimentação humana e, sendo assim, a capacidade de algumas culturas em acumular Se é crucial para a nutrição e a saúde humana. Aumentar o teor de Se em produtos vegetais como folhosas, frutas e cereais, sem exceder o limite tóxico é, portanto, uma boa maneira de aumentar a ingestão desse elemento por animais e humanos, podendo promover efeitos positivos na saúde à longo prazo (PUCCINELLI; MALORGIO; PEZZAROSSA, 2017).

As melhores alternativas para incrementar os teores de nutrientes e sua disponibilidade biológica na parte consumida de culturas agronômicas comestíveis são as práticas agronômicas e o melhoramento de plantas, assim como o processo de biofortificação pela suplementação por fertilizantes inorgânicos de fácil mobilidade no solo e em plantas, como no caso o Se (CARVALHO et al., 2003).

2.4 Ureia $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$

O Brasil está entre os maiores consumidores de fertilizantes NPK no mundo, ocupando o 4^a lugar no *ranking* mundial, atrás de China, Índia e EUA, muito embora ocupe a 6^a posição quando se considera o consumo de nitrogênio (FAO, 2012). A quantidade de fertilizantes

entregue ao mercado nacional em 2017 foi de 32.080.859 milhões de toneladas, sendo que apenas 7.570.863 milhões de toneladas são produzidos dentro do país (ANDA, 2017), evidenciando a dependência externa de fertilizantes, dentre eles os nitrogenados.

O nitrogênio é o nutriente mineral mais requerido pelas plantas e, normalmente, proporciona maior resposta em termos de produtividade (RAIJ, 1991). Dentre as opções existentes de fontes nitrogenadas, a mais utilizada na agricultura do Brasil e do mundo é a ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), pois apresenta melhor relação custo/benefício, com elevado teor de nitrogênio e baixo custo de produção em comparação a outras fontes (NOVAIS et al., 2007; TASCA et al., 2011). Esse fertilizante representa mais da metade da matriz de adubos nitrogenados (MESQUITA, 2007), sendo que mais de 70% não é fabricado no Brasil (SEAE, 2011). Entretanto, a sua utilização deve ser feita com critérios para se evitar perdas de N pelo processo de volatilização, mesmo nos solos de pH ácido, principalmente quando a ureia é aplicada na superfície no solo (TASCA et al., 2011).

A volatilização da ureia em forma de amônia é altamente influenciada pelas práticas de manejo do sistema solo-planta, características do solo e clima (ROS et al., 2005). No solo, a ureia - $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ - sofre hidrólise pela urease, formando carbonato de amônio $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, que se desestrutura rapidamente, formando amônio, bicarbonato e hidroxila $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-]$, elevando o pH ao redor dos grânulos de ureia (ERNANI; STECKLING; BAYER, 2001; ROCHELTE et al., 2009b). Sendo assim, uma parcela do amônio produzido se converte em NH_3 , que é gasoso e volatiliza para a atmosfera, caso a ureia não seja incorporada ao solo (ROCHELTE et al., 2009a; SANGOI et al., 2003).

Uma alternativa para aumentar a eficiência das adubações é o parcelamento. Porém, em culturas anuais, por questões de logística na aplicação dos fertilizantes, às vezes torna-se inviável economicamente a prática do parcelamento. Outras alternativas têm sido os produtos de liberação lenta, por revestimento por meio de resinas ou outros materiais inorgânicos ou sintéticos, e fertilizantes contendo inibidores de nitrificação ou urease (CANTARELLA, 2007; MACHADO; SOUZA, 2012; TRENKEL, 2010).

Segundo Vieira e Teixeira (2004), fertilizantes revestidos comparados com o uso de fertilizantes sem revestimento não diferem quanto à época de aplicação. As diferenças ocorrem quanto à eficiência da adubação pois, fertilizantes revestidos conferem menores perdas de nutrientes por processos de lixiviação, volatilização e fixação, melhorando a eficiência e podendo reduzir a dose aplicada, além de poder fornecer outros nutrientes (BLAYLOCK, 2007; ZAHRANI, 2000).

2.5 Enriquecimento de fertilizantes com selênio

O primeiro relato do uso de selênio no intuito de fortificar alimentos reporta a adição do elemento na forma de sal para a mistura em rações de bovinos (TVEITNES; SINGH; RUUD, 1995). Após diversas pesquisas mostrarem a importância do Se na população da Finlândia, uma vez que a deficiência desse elemento estava associada a maiores riscos de doenças cardíacas, certos tipos de câncer e o aparecimento de problemas de deficiência também em animais domésticos, as autoridades finlandesas promoveram políticas públicas que obrigavam o enriquecimento dos fertilizantes com formas inorgânicas de Se (SALONEN et al., 1984; VARO et al., 1994). O enriquecimento com Se pode ser feito a partir de suas formas inorgânicas, como os ânions selenito ou selenato, separadamente ou incorporadas a fertilizantes já utilizados na agricultura, como os formulados NPK (AASEN, 1987; ALLAWAY; CARY; EHLIG, 1967; SINGH, 1991, 1994; YLÄRANTA, 1983).

Estudos com cevada revelaram que a fonte selenato de sódio foi superior na mistura com NPK em aumentar o teor de Se, comparada ao selenito de sódio que possui uma alta capacidade de retenção no solo, alcançando melhores resultados na biofortificação dos grãos (GUPTA; WINTER; SANDERSON, 1993). Alguns fertilizantes têm sido enriquecidos com Se, entre eles o nitrato de cálcio, e sua utilização mostrou-se efetiva para aumentar as concentrações de Se na cultura do trigo (SINGH, 1994). Também foi observado que, pelo uso da ureia enriquecida com Se, maior quantidade de Se é encontrada em grãos e cascas de arroz (PREMARATHNA et al., 2012). O enriquecimento de fertilizantes, além de agregar valor ao produto alimentício final, traz uma série de benefícios à saúde da população, conforme observado em estudo que reportou aumento da atividade da peroxidase da glutatona em eritrócitos em humanos (MÄKELÄ et al., 1993). Com isso, diversos países têm buscado pesquisas na biofortificação e enriquecimento de fertilizantes com Se, dentre eles o Brasil, que a partir de 2016 passou a ter normas para a incorporação de Se em adubos na forma de selenato de sódio (Na_2SeO_4), em que as garantias mínimas quanto aos teores totais mínimos para fertilizantes NPK são de 30 mg Se kg^{-1} e para fertilizantes com micronutrientes $300 \text{ mg Se kg}^{-1}$ em aplicações via solo, foliar e fertirrigação (BRASIL, 2016). Entretanto ainda são necessários mais estudos sobre as interações e compatibilidade de sais inorgânicos de Se com fertilizantes utilizados em adubações de culturas agrícolas.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o avanço da normatização da adição de selênio em fertilizantes NPK no Brasil, aliado à presença da fome oculta pela falta de ingestão de Se em uma parcela considerável da população mundial, é imprescindível biofortificar alimentos que estão na alimentação básica da maioria da população, incluindo o feijão-comum. Assim, são necessários estudos que avaliem não só parâmetros agronômicos (i.e., produtividade), mas também de qualidade nutricional, no intuito de selecionar genótipos já amplamente utilizados, que são eficientes na biofortificação com Se.

REFERÊNCIAS

- AASEN, I. Selenium fertilization in Norway (In Norwegian) In Eriksson T (Ed) Selenium in grain. **Royal Swedish Acad of Agric and Fores Stockholm**, n. 26, p. 71-81, 1987.
- AGERBIRK, N.; OLSEN, C. E. Glucosinolate structures in evolution. **Phytochemistry**, v. 77, p. 16-45, 2012.
- ALLAWAY, W. H.; CARY, E. E.; EHLIG, C. F. The cycling of low levels of selenium in soils, plants and animals in Selenium in Biomedicine (Ed). **AVI Publishing Co, Inc. Wesport, CT**, p. 273-296, 1967.
- ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Principais Indicadores do Setor de Fertilizantes**, v. 2017, p. 175, 2017.
- ANDRADE, F. R.; SILVA, G. N. D.; GUIMARÃES, K. C.; BARRETO, H. B. F.; DE SOUZA, K. R. D.; GUILHERME, L. R. G.; REIS, A. R. D. Selenium protects rice plants from water deficit stress. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 164, p. 562-570, 2018.
- ANUÁRIO DA AGRICULTURA BRASILEIRA. **Agrianual 2015**. São Paulo: FNP Consultoria e Comércio, p. 472, 2015.
- ARAÚJO, R. S.; RAVA, C. A.; STONE, L. F.; ZIMMERMANN, M. J. O. (Coord.). **Cultura do feijoeiro comum no Brasil**. Piracicaba: Potafós, p. 23-45, 1996.
- BAÑUELOS, G. S.; ARROYO, I.; PICKERING, I. J.; YANG, S. I.; FREEMAN, J. L. Selenium biofortification of broccoli and carrots grown in soil amended with Se-enriched hyperaccumulator *Stanleya pinnata*. **Food Chemistry**, v. 166, p. 603–608, 2015.
- BAÑUELOS, G. S.; ROCHE, J. D.; ROBINSON, J. Developing selenium-enriched animal feed and biofuel from canola planted for managing Se-laden drainage waters in the west side of central California. **International Journal of Phytoremediation**, v. 12, n. 917351291, p. 243–254, 2010.
- BARAMPAMA, Z.; SIMARD, R.E. Nutrient composition, protein quality and anti-nutritional factors of some varieties of dry beans (*Phaseolus vulgaris* L.) grown in Burundi. **Food Chemistry**, v. 47, p. 159-167, 1993.
- BAZZANO, L. A.; HE, J.; OGDEN, L.; LORIA, C.; VUPPUTURI, S.; MYERS, L.; WHELTON, P. Legume consumption and risk of coronary heart disease in US men and women, NHANES 1 Epidemiologic Follow-up Study. **Archives of Internal Medicine**, v.1, p. 2573-2578, 2001.
- BIELECKA, M.; WATANABE, M.; MORCUENDE, R.; SCHEIBLE, W. R.;
- HAWKESFORD, M. J.; HESSE, H.; HOEFGEN, R. Transcriptome and metabolome analysis of plant sulfate starvation and resupply provides novel information on transcriptional regulation of metabolism associated with sulfur, nitrogen and phosphorus nutritional responses in *Arabidopsis*. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, p. 805, 2015.

BLAYLOCK, A. Novos fertilizantes nitrogenados: O futuro dos fertilizantes nitrogenados de liberação controlada. **Informações Agronômicas**, v. 120, p. 8-10, 2007.

BOLDRIN, P. F.; DE FIGUEIREDO, M. A.; YANG, Y.; LUO, H.; GIRI, S.; HART, J. J.; FAQUIN, V.; GUILHERME, L. R. G.; THANNHAUSER, T. W.; LI, L. Selenium promotes sulfur accumulation and plant growth in wheat (*Triticum aestivum*). **Physiologia Plantarum**, v. 158, n. 1, p. 80–91, 2016.

BOLDRIN, P. F.; FAQUIN, V.; RAMOS, S. J.; BOLDRIN, K. V. F.; ÁVILA, F. W.; GUILHERME, L. R. G. Soil and foliar application of selenium in rice biofortification. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 31, n. 2, p. 238–244, 2013.

BOLDRIN, P. F.; FAQUIN, V.; RAMOS, S. J.; GUILHERME, L. R. G.; BASTOS, C. E. A.; CARVALHO, G. S.; COSTA, E. T. DE S. Selenato e selenito na produção e biofortificação agronômica com selênio em arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 6, p. 831–837, 2012.

SECRETARIA DE ACOMPANHAMENTO ECONÔMICO (SEAE). Panorama do mercado de fertilizantes, p. 8-33, 2011.

BROADLEY, M. R.; ALCOCK, J.; ALFORD, J.; CARTWRIGHT, P.; FOOT, I.; FAIRWEATHER-TAIT, S. J.; MEACHAM, M. C. Selenium biofortification of high-yielding winter wheat (*Triticum aestivum* L.) by liquid or granular Se fertilisation. **Plant and Soil**, v. 332, n. 1-2, p. 5-18, 2010.

BROADLEY, M. R.; WHITE, P. J.; BRYSON, R. J.; MEACHAM, M. C.; BOWEN, H. C.; JOHNSON, S. E.; HAWKESFORD, M. J.; MCGRATH, S. P.; ZHAO, F. J.; BREWARD, N.; HARRIMAN, M.; TUCKER, M. Biofortification of UK Food Crops with Selenium. **Proceedings of the Nutrition Society**, v. 65, n. 2, p. 169–181, 2006.

BROUGHTON, W. J.; HERNANDEZ, G.; BLAIR, M.; BEEBE, S.; GEPTS, P.; VANDERLEYDEN, J. Beans (*Phaseolus* spp.) - model food legumes. **Plant and Soil**, v. 252, n. 1, p. 55-128, 2003.

CAKMAK, I. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? **Plant and Soil**, v. 302, n. 1–2, p. 1–17, 2008.

CANTARELLA, H. Uso eficiente de fertilizantes nitrogenados: Uso eficiente de nitrogênio em novos fertilizantes no Brasil. **Informações Agronômicas IPNI**, n. 120, p. 12-13, 2007.

CAREY, A.; SCHECKEL, K. G.; LOMBI, E.; NEWVILLE, M.; NORTON, G. J.; PRICE, A. H.; MEHARG, A. A. Grain accumulation of selenium species in rice (*Oryza sativa* L.). **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 10, p. 5557-5564, 2012.

CARVALHO, G. S.; OLIVEIRA, J. R.; CURÍ, N.; SCHULZE, D. G.; MARQUES, J. J. Selenium and mercury in Brazilian Cerrado soils and their relationships with physical and chemical soil characteristics. **Chemosphere**, v. 218, p. 412-415, 2019.

- CARVALHO, K. M.; GALLARDO-WILLIAMS, M. T.; BENSON, R. F.; MARTIN, D. F. Effects of selenium supplementation on four agricultural crops. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 704–709, 2003.
- CHILIMBA, A. D. C.; YOUNG, S. D.; BLACK, C. R.; MEACHAM, M. C.; LAMMEL, J.; BROADLEY, M. R. Agronomic biofortification of maize with selenium (Se) in Malawi. **Field Crops Research**, v. 125, p. 118-128, 2012.
- CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento de safra brasileira: grãos, décimo segundo levantamento, setembro 2018. **CONAB: Companhia Nacional do Abastecimento**, p. 155, 2018.
- CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Conjuntura Agropecuária do Feijão. **CONAB: Companhia Nacional do Abastecimento**, p. 1–6, 2015.
- CORTÉS, A.J.; MONSERRATE, F.A.; RAMÍREZ-VILLEGA, S. J.; MADRIÑÁN, S; BLAIR, M. W. Drought tolerance in wild plant populations: the case of common beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Plos One**, v. 8, n. 5, p. 1-10, 2013.
- COUNCIL, I. G.; SUMMARY, E. Five-year baseline projections of supply and demand for wheat, maize (corn), rice and soybeans to 2022/23. v. 44, p. 1–32, 2017.
- ROS, C. O. D.; AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Volatilização de amônia com aplicação de ureia na superfície do solo, no sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 35, n. 4, p.799-805, 2005.
- SILVA, A. G. D.; ROCHA, L. C.; BRAZACA, S. G. C. Physico-chemical characterization, protein digestibility and antioxidant activity of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Alimentos e Nutrição**, v. 20, p. 591-598, 2009.
- DE FIGUEIREDO, M. A.; BOLDRIN, P. F.; HART, J. J.; DE ANDRADE, M. J. B.; GUILHERME, L. R. G.; GLAHN, R. P.; LI, L. Zinc and selenium accumulation and their effect on iron bioavailability in common bean seeds. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 111, p. 193–202, 2017.
- DJANAGUIRAMAN, M.; DEVI, D. D.; SHANKER, A. K.; SHEEBA, J. A.; BANGARUSAMY, U. Selenium—an antioxidative protectant in soybean during senescence. **Plant and Soil**, v. 272, n. 1-2, p. 77-86, 2005.
- DJANAGUIRAMAN, M.; DEVI, D. D.; SHANKER, A. K.; SHEEBA, J. A.; BANGARUSAMY, U. Impact of selenium spray on monocarpic senescence of soybean (*Glycine Max* L.). **Food, Agriculture & Environment**, v. 2, p. 44–47, 2004.
- EICHE, E.; BARDELLI, F.; NOTHSTEIN, A. K.; CHARLET, L.; GÖTTLICHER, J.; STEININGER, R.; DHILLON, K. S.; SADANA, U. S. Selenium distribution and speciation in plant parts of wheat (*Triticum aestivum*) and Indian mustard (*Brassica juncea*) from a seleniferous area of Punjab, India. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 952–961, 2015.

ERNANI, P.R.; STECKLING, C.; BAYER, C. Características químicas de solo e rendimento de matéria seca de milho em função do método de aplicação de fosfatos, em dois níveis de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n.4, p. 939-946, 2001.

BRASIL. Instrução normativa nº 46, de 22 de novembro de 2016. Lei nº 6894, de 1980, aprovado pelo Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro 2004. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília-DF, Seção 1, p. 44, 2016.

MESQUITA, L. A. V. Três formas de fertilizantes nitrogenados e o futuro. 2. Nitrato de amônio. **Informações Agronômicas**, n. 120, p. 6-7, 2007.

FAIRWEATHER-TAIT, S. J.; BAO, Y.; BROADLEY, M. R.; COLLINGS, R.; FORD, D.; HESKETH, J. E.; HURST, R. Selenium in Human Health and Disease. **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 14, n. 7, p. 1337–1383, 2011.

FAO.; IFAD.; UNICEF.; WFP.; WHO. **The State of Food Security and Nutrition in the World 2017**. Rome: FAO, 2017. Disponível em: <http://www.fao.org/3/a-I7695e.pdf> (acesso 19 Janeiro de 2017).

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Statistical Databases: Resources**. Rome: FAO, 2012. Disponível em: <http://faostat.fao.org> (acesso 05 janeiro de 2018).

FERRARESE, M.; SOURESTANI, M.; QUATTRINI, E.; SCHIAVI, M.; FERRANTE, A. Biofortification of spinach plants applying selenium in the nutrient solution of floating system. **Vegetable Crops Research Bulletin**, v. 76, p. 127-136, 2012.

FORDYCE, F. M. Selenium deficiency and toxicity in the environment. In: **Essentials of Medical Geology**. Springer, Dordrecht. p. 375-416, 2013.

FORDYCE, F. M.; SELINUS, O.; ALLOWAY, B.; CENTENO, J.; FINKELMAN, R.; FUGE, R.; LINDH, U.; AND SMEDLEY, P. Selenium deficiency and toxicity in the environment. In: **Essentials of Medical Geology**. London: Elsevier, p. 373–415, 2005.

FREEMAN, J. L.; BAÑUELOS, G. S. Selection of salt and boron tolerant selenium hyperaccumulator *Stanleya pinnata* genotypes and characterization of Se phytoremediation from agricultural drainage sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 22, p. 9703–9710, 2011.

GALEAS, M. L.; ZHANG, L. H.; FREEMAN, J. L.; WEGNER, M.; PILONSMITS, E. A. H. Seasonal fluctuations of selenium and sulfur accumulation in selenium hyperaccumulators and related non-accumulators. **New Phytologist**, v. 173, n. 3, p. 517–525, 2007.

GERM, M.; STIBILJ, V.; OSVALD, J.; KREFT, I. Effect of Selenium Foliar Application on Chicory (*Cichorium intybus* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 795–798, 2007.

GHOSH, S.; SAHA, J.; BISWAS, A. K. Interactive influence of arsenate and selenate on growth and nitrogen metabolism in wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 35, n. 6, p. 1873-1885, 2013.

HAMILTON, S. J. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. **Science of the Total Environment**, v. 326, n. 1-3, p. 1-31, 2004.

HARRIS, J.; SCHNEBERG, K. A.; PILON-SMITS, E. A. H. Sulfur–selenium–molybdenum interactions distinguish selenium hyperaccumulator *Stanleya pinnata* from non-hyperaccumulator *Brassica juncea* (Brassicaceae). **Planta**, v. 239, n. 2, p. 479-491, 2014.

HARTFIEL, W.; BAHNERS, N. Selenium deficiency in the Federal Republic of Germany. **Biol Trace Elem Res**, V. 15, p. 1-12, 1988.

HARTIKAINEN, H.; XUE, T. L.; PIIRONEN, V. Selenium as an anti-oxidant and pro-oxidant in ryegrass. **Plant and Soil**, v. 225, n. 1-2, p. 193-200, 2000.

HERNÁNDEZ-CASTRO, E.; TREJO-TÉLLEZ, L. I.; GÓMEZ-MERINO, F. C.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, M. N.; SÁNCHEZ-GARCÍA, P.; ROBLEDO-PAZ, A. Bioaccumulation of iron, selenium, nitrate, and proteins in chard shoots. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 15, n. 3, p. 694–710, 2015.

HOPPER, J. L.; PARKER, D. R. Plant availability of selenite and selenate as influenced by the competing ions phosphate and sulfate. **Plant and Soil**, v. 210, n. 2, p. 199-207, 1999.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa de orçamentos familiares 2008-2009**: análise do consumo alimentar pessoal no Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, p.150, 2011.

IP, C.; GANTHER, H. E. Comparison of selenium and sulfur analogs in cancer prevention. **Carcinogenesis**, v. 13, n. 7, p. 1167–1170, 1992.

IWASHITA, Y.; NISHI, K. Cultivation of selenium-enriched vegetables in large scale. **Biomedical research on trace elements**, v. 15, n. 1, p. 72-75, 2004.

JONES, G. D.; WINDEL, L. H. E. Multi-scale factors and processes controlling selenium distributions in soils. In: **Selenium in plants**. Springer, Cham. p. 3-20, 2017.

LESSA, J. H. L.; ARAÚJO, A. M.; SILVA, G. N. T.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, G. Adsorption-desorption reactions of selenium (VI) in tropical cultivated and uncultivated soils under Cerrado biome. **Chemosphere**, v. 164, p. 271-277, 2016.

LI, H. F.; MCGRATH, S. P.; ZHAO, F. J. Selenium uptake, translocation and speciation in wheat supplied with selenate or selenite. **New Phytologist**, v. 178, n. 1, p. 92-102, 2008.

LOPES, G.; ÁVILA, F.W.; GUILHERME, L.R.G. Selenium behavior in the soil environment and its implication for human health. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 6, p. 605-615, 2017.

LÜDERS, M. E. Instituto Brasileiro do Feijão - IBRAFE. 2016. Disponível em: <http://www.ibrafe.org/noticias-e-eventos> (Acesso 28 janeiro de 2018).

LYONS, G. H.; GENC, Y.; SOOLE, K.; STANGOULIS, J. C. R.; LIU, F.; GRAHAM, R. D. Selenium increases seed production in Brassica. **Plant and Soil**, v. 318, p. 73-80, 2009.

MACHADO V. J.; SOUZA C. H. E. Disponibilidade de fósforo em solos com diferentes texturas após aplicação de doses crescentes de fosfato monoamônico de liberação lenta. **Bioscience Journal**, v. 28, n. 1, p. 1-7, 2012.

MACLEOD, J.; GUPTA, U. C.; MILBURN, P.; SANDERSON, J. B. Selenium concentration in plant material, drainage and surface water as influenced by Se applied to barley foliage in a barley-red clover-potato rotation. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 78, n. 4, p. 685–688, 1998.

MÄKELÄ, A. L.; NÄNTÖ, V.; MÄKELÄ, P.; WANG, W. The effect of nationwide selenium enrichment of fertilizers on selenium status of healthy Finnish medical students living in southwestern Finland. **Biological Trace Element Research**, v. 36, n. 2, p. 151–157, 1993.

MALORGIO, F.; DIAZ, K. E.; FERRANTE, A.; MENSUALI-SODI, A.; PEZZAROSSA, B. Effects of selenium addition on minimally processed leafy vegetables grown in a floating system. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 89, n. 13, p. 2243–2251, 2009.

MARCELO, F.; BEZERRA, R.; HARTMANN, M. L. Perspectivas para a agropecuária – Safra 2017/2018. **Companhia Nacional de Abastecimento**, v. 5, p. 1–112, 2017.

MECHORA, Š.; STIBILJ, V.; KREFT, I.; GERM, M. The Physiology and Biochemical Tolerance of Cabbage to Se (VI) Addition to the Soil and by Foliar Spraying. **Journal of Plant Nutrition**, v. 37, n. 13, p. 2157–2169, 2014.

MEIJA, J.; MONTES-BAYO, M.; LE DUC, D. L.; TERRY, N.; CARUSO, J. A. Simultaneous monitoring of volatile selenium and sulfur species from Se accumulating plants (wild type and genetically modified) by GC/MS and GC/ICPMS using solid-phase microextraction for sample introduction. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 22, p. 5837-5844, 2002.

MELLOR, J. W. **Química Inorgânica Moderna**. Editora Globo, 3^a edição, p. 919-920, 1952.

MORA, M. D. L. L.; PINILLA, L.; ROSAS, A.; CARTES, P. Selenium uptake and its influence on the antioxidative system of white clover as affected by lime and phosphorus fertilization. **Plant and Soil**, v. 303, n. 1–2, p. 139–149, 2008.

MORAES, M. F. Relação entre nutrição de plantas, qualidade de produtos agrícolas e saúde humana. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, Potafos, n. 123, p.21-23, 2008. (Encarte Técnico).

NAWAZ, F.; ASHRAF, M. Y.; AHMAD, R.; WARAIKH, E. A. Selenium (Se) seed priming induced growth and biochemical changes in wheat under water deficit conditions. **Biological Trace Element Research**, v. 151, n. 2, p. 284–293, 2013.

NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. Fertilidade do Solo. Viçosa, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, p. 1017, 2007.

- OŽBOLT, L.; KREFT, S.; KREFT, I.; GERM, M.; STIBILJ, V. Distribution of selenium and phenolics in buckwheat plants grown from seeds soaked in Se solution and under different levels of UV-B radiation. **Food Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 691–696, 2008.
- PEZZAROSSA, B.; REMORINI, D.; GENTILE, M. L.; MASSAI, R. Effects of foliar and fruit addition of sodium selenate on selenium accumulation and fruit quality. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 4, p. 781–786, 2012.
- PEZZAROSSA, B.; ROSELLINI, I.; BORGHESI, E.; TONUTTI, P.; MALORGIO, F. Effects of Se-enrichment on yield, fruit composition and ripening of tomato (*Solanum lycopersicum*) plants grown in hydroponics. **Scientia Horticulturae**, v. 165, p. 106–110, 2014.
- PREMARATHNA, L.; MCLAUGHLIN, M. J.; KIRBY, J. K.; HETTIARACHCHI, G. M.; STACEY, S.; CHITTLEBOROUGH D. J. Selenate-enriched urea granules are a highly effective fertilizer for selenium biofortification of paddy rice grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 23, p. 6037–6044, 2012.
- PUCCINELLI, M.; MALORGIO, F.; PEZZAROSSA, B. Selenium enrichment of horticultural crops. **Molecules**, v. 22, n. 6, p. 1–18, 2017.
- RAIJ, B.V. **Fertilidade do solo e adubação**. POTAFOS: Piracicaba, Brasil, p. 343, 1991.
- RAMOS, S. J.; RUTZKE, M. A.; HAYNES, R. J.; FAQUIN, V.; GUILHERME, L. R. G.; LI, L. Selenium accumulation in lettuce germplasm. **Planta**, v. 233, n. 4, p. 649-660, 2011.
- RAYMAN, M. P. Food-chain selenium and human health: emphasis on intake. **The British Journal of Nutrition**, v. 100, n. 2, p. 254–268, 2008.
- RAYMAN, M. P. Selenium and human health. **The Lancet**, v. 379, n. 9822, p. 1256–1268, 2012.
- RAYMAN, M. P. The argument for increasing selenium intake. **Proceedings of the Nutrition Society**, v. 61, n. 2, p. 203-215, 2002.
- RAYMAN, M. P. The importance of selenium to human health. **The lancet**, v. 356, n. 9225, p. 233-241, 2000.
- RAYMAN, M. P. The use of high-selenium yeast to raise selenium status: how does it measure up?. **The British Journal of Nutrition**, v. 92, n. 4, p. 557–573, 2004.
- RIOS, J. J.; BLASCO, B.; ROSALES, M. A.; SANCHEZ-RODRIGUEZ, E.; LEYVA, R.; CERVILLA, L. M.; RUIZ, J. M. Response of nitrogen metabolism in lettuce plants subjected to different doses and forms of selenium. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, n. 11, p. 1914-1919, 2010.
- ROCHETTE, P.; ANGERS, D.; CHANTINI, M. H.; MACDONALD, J. D.; GASSER, M.; BERTRAND, N. Reducing ammonia volatilization in a no-till soil by incorporating urea and pig slurry in shallow bands. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 84, n. 1, p. 71-80, 2009a.

- ROCHETTE, P.; MACDONALD, J. D.; ANGERS, D.; CHANTINI, M. H.; GASSER, M.; BERTRAND, N. Banding urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. **Journal Environmental Quality**, v. 38, n. 4, p. 1383-1390, 2009b.
- SALONEN, J. T.; ALFTHAN, J. K.; HUTTUNEM, J.; PUSKA, P. Association between serum selenium and the risk of cancer. **American Journal of Epidemiology**, v. 120, n. 3, p. 342-349, 1984.
- SAMMÁN, N.; MALDONADO, S.; ALFARO, M. E.; FARFAN, N.; GUTIERREZ, J.; Composition of different bean varieties (*Phaseolus vulgaris*) of northwestern Argentina (region NOA): cultivation zone influence. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 2685-2689, 1999.
- SANGOI, L.; ERNANI, P. R.; LECH, V. A.; RAMPAZZO, C. Volatilização de N-NH₃ em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. **Ciência Rural**, v. 33, N. 4, p. 87-692, 2003.
- SANTOS, J. B.; GAVILANES, M. L. Botânica. In: VIEIRA, C.; PAULA JÚNIOR, T. J.; BORÉM, A. (Eds). **Feijão**. 2^a.ed. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 41-65, 2006.
- SGARBIERI, V.C.; WHITAKER, J.R. Physical, chemical and nutritional properties of common beans (*Phaseolus*) proteins. **Advances in Food Research**, v. 28, p. 93-166, 1982.
- SHRESTHA, B.; LIPE, S.; JOHNSON, K. A.; ZHANG, T. Q.; RETZLAFF, W.; LIN, Z. Q. Soil hydraulic manipulation and organic amendment for the enhancement of selenium volatilization in a soil–pickleweed system. **Plant and Soil**, v. 288, n. 1-2, p. 189-196, 2006.
- SINGH, B. R. Effect of selenium-enriched calcium nitrate, top-dressed at different growth stages, on the selenium concentration in wheat. **Fertilizer Research**, v. 38, n. 3, p. 199-203, 1994.
- SINGH, B. R. Selenium content of wheat as affected by selenate and selenite contained in a Cl-or SO 4-based NPK fertilizer. **Fertilizer Research**, v. 30, n. 1, p. 1-7, 1991.
- SINGH, M. Effect of selenium and phosphorus on the growth and chemical composition of raya (*Brassica Juncea* Cos.). **Plant and Soil**, v. 51, p. 485-490, 1979.
- SORS, T. G.; ELLIS, D. R.; SALT, D. E. Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants. **Photosynthesis Research**, v. 86, n. 3, p. 373–389, 2005.
- STRATTON, M. S.; REID, M. E.; SCHWARTZBERG, G.; MINTER, F. E.; MONROE, B. K.; ABERTS, D. S.; AHMANN, F. R. Selenium and prevention of prostate cancer in high risk men: The negative biopsy study. **Anti-cancer Drugs**, v. 14, n. 8, p. 589-594, 2003.
- SUN, G. X.; MEHARG, A. A.; LI, G.; CHEN, Z.; YANG, L.; CHEN, S. C.; ZHU, Y. G. Distribution of soil selenium in China is potentially controlled by deposition and volatilization?. **Scientific Reports**, v. 6, p. 20953, 2016.

- TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C.; CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 2, p. 493-502, 2011.
- TERRY, N.; ZAYED, A. M.; DE SOUZA, M. P.; TARUN, A. S. Selenium in higher plants. **Annual Review of Plant Biology**, v. 51, n. 1, p. 401–432, 2000.
- TRENKEL, M. E. **Slow and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture**. Paris: International Fertilizer Industry Association, p. 163, 2010.
- TVEITNES, S.; SINGH, B. R.; RUUD, L. Selenium concentration in spring wheat as influenced by basal application and top dressing of selenium-enriched fertilizers. **Fertilizer Research**, v. 45, n. 2, p.163-167, 1995.
- VARO, P. G.; ALFTHAN, J.; HUTTUNEM, K.; ARO, A. Nationwide selenium supplementation in Finland – Effects on diet, blood and tissue levels, and health. In R. F. Burk (ed). **Selenium in Biology and Human Heath**, p. 198-218, 1994.
- VENDELAND, S. C.; DEAGEN, J. T.; BUTLER, J. A. Uptake of selenite, selenomethionine and selenate by brush border membrane vesicles isolated from rat small intestine. **Biometals**, v. 7, n. 4, p. 305-312, 1994.
- VIEIRA, B. A. R. M.; TEIXEIRA, M. M. Adubação de liberação controlada chega como solução. **Revista Campo & Negócios**, v. 41, p. 4-8, 2004.
- WINKEL, L.; VRIENS, B.; JONES, G.; SCHNEIDER, L.; PILON-SMITS, E.; BAÑUELOS, G. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces: a critical review. **Nutrients**, v. 7, n. 6, p. 4199-4239, 2015.
- GUPTA, U. C.; WINTER, K. A.; SANDERSON, J. B. Selenium content of barley as influenced by selenite- and selenate-enriched fertilizers. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 24, n. 11-12, p. 1165–1170, 1993.
- WU, Z.; BAÑUELOS, G. S.; LIN, Z. Q.; LIU, Y.; YUAN, L.; YIN, X. Biofortification and phytoremediation of selenium in China. **Frontiers in Plant Science**, v. 6, p. 136, 2015.
- YILDIZTUGAY, E.; OZFIDAN-KONAKCI, C.; KUCUKODUK, M.; TEKIS, S. A. The impact of selenium application on enzymatic and non-enzymatic antioxidant systems in *Zea mays* roots treated with combined osmotic and heat stress. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 2, p. 261–275, 2017.
- YLÄRANTA, T. Effect of applied selenite and selenate on the selenium content of barley (*Hordeum vulgare*). In: **Annales Agriculturae Fenniae**. 1983. p. 164-174.
- YONGHUA, L. I.; WUYI, W. A. N. G.; KUNLI, L. U. O.; HAIRONG, L. I. Environmental behaviors of selenium in soil of typical selenosis area, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 7, p. 859-864, 2008.

ZAHRANI, S. Utilization of polyethylene and paraffin waxes as controlled delivery systems for different fertilizers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 39, n. 3, p. 367-371, 2000.

ZAVASCHI, E.; FARIA, L. D. A.; VITTI, G. C.; NASCIMENTO, C. A. D. C.; MOURA, T. A. D.; VALE, D. W. D.; MENDES, F. L.; KAMOGAWA, M. Y. Ammonia volatilization and yield components after application of polymer-coated urea to maize. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 4, p. 1200-1206, 2014.

ZAYED, A.; LYITTLE, C. M.; TERRY, N. Accumulation and volatilization of different chemical species of selenium by plants. **Planta**, v. 206, n. 2, p. 284-292, 1998.

ZHANG, Q.; LEE, B. R.; PARK, S. H.; ZAMAN, R.; AVICE, J. C.; OURRY, A.; KIM, T. H. Sulfate resupply accentuates protein synthesis in coordination with nitrogen metabolism in sulfur deprived *Brassica napus*. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 87, p. 1-8, 2015.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

ARTIGO 1: ASSESSING GENOTYPIC VARIATION OF DRY BEANS FOR SELENIUM BIOFORTIFICATION

(Manuscrito será submetido para a revista Journal of Food Composition and Analysis)*

Filipe Aiura Namorato¹; Ana Paula Corguinha¹; Fábio Aurélio Dias Martins²; Lívia Botelho de Abreu¹; Pedro Eduardo Dias Barbosa¹; Guilherme Lopes¹; Luiz Roberto Guimarães Guilherme¹.

¹Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 37200-000, Brazil.

²Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais, Rua Aagenta Sol, Minas Gerais, 37200-000, Brazil.

*Elaborado de acordo com as normas da UFLA

ABSTRACT

Selenium (Se) is an essential element for humans and considerable part of the world population is deficient in this element due to the consumption of low-Se foods. Thus, biofortification of staple crops, such as dry beans (*Phaseolus vulgaris* L.), with this element is a promising strategy for supplying this micronutrient to humans. This study aimed to evaluate the effectiveness of several dry beans genotypes in accumulating Se in their edible parts (grains) after growing in Se-treated soils. Field trials were carried out in 4 experimental areas, following a completely randomized design in a split-plot system with 12 dry beans genotypes, 2 Se treatments (0 and 48 g ha⁻¹) applied as top-dressing fertilization via a Se-enriched urea and 4 replicates, totaling 96 subplots. The application of Se-enriched urea increased grain yield under water stress conditions observed in Lavras, for most genotypes. Crude protein percentages and contents of S, P, and Se in the grains varied among the assessed genotypes depending on grain yield, Se treatments and soil characteristics of each experimental area, especially regarding soil pH and clay content. The use of Se-enriched urea has shown to be an efficient strategy for increasing Se contents in the grains in all evaluated genotypes, having also positive effects on crude protein formation in some genotypes grown in Uberaba. Greater Se contents were detected in all studied areas in dry beans grains harvested from the genotype BRS 9435 Cometa, followed by BRSMG Madrepérola and BRSMG Realce. These genotypes have as similar characteristic their precocity. Therefore, following this first screening, they should be chosen candidates to be used in further studies involving agronomic biofortification of dry beans with Se.

Keywords: Selenium. Urea. Genotypes. Bioavailability. Se-enriched urea. Selenate.

1 INTRODUCTION

More than 2 billion people on the planet suffer nutritional deficiencies and about 150 million children under five years old have stunted growth due to their poor diets (FAO et., 2017). Iron (Fe), iodine (I), selenium (Se), vitamin A, and zinc (Zn) deficiencies are widespread globally, affecting about 60% of the world's population, with multiple deficiencies occurring in many areas (LYONS; CAKMAK, 2012). In the case of Se, according to Wu et al. (2015) at least 40 countries have limited natural Se resources worldwide, which may be directly linked to Se-deficiency problems in the population.

Se is a constituent of selenoaminoacids and selenoproteins, acting in the development and growth of cells and in many biological functions. Also, Se acts as antioxidant against reactive species of oxygen, presenting a relevant role as a cofactor of glutathione peroxidase, which contributes for controlling toxic molecules from environmental and food origin, for example arsenic (As), cadmium (Cd), lead (Pb), manganese (Mn), chromium (Cr) and mercury (Hg) molecules (FAIRWEATHER-TAIT et al., 2011; PILON-SMITS; WINDEL; LIN, 2017). Additionally, Se offers other benefits, such as the prevention of cancers and reduction in the incidence of viral, cardiovascular, and joint diseases (RAYMAN, 2012).

Se contents in food crops come in most cases from the soils where plants were grown (VENDELAND; DEAGEN; BUTLER, 1994). The alternatives for increasing Se intake to reach optimal levels are the consumption of a wide variety of foods, supplementation, the use of fortified foods (receives the addition of selenium artificially), and the consumption of biofortified food crops (RAYMAN, 2004, 2008). This last alternative can be achieved by soil fertility management (agronomic biofortification) and, or, by plant breeding (genetic biofortification) (LYONS; CAKMAK, 2012), both aiming to increase the accumulation of selenoaminoacids in plant edible parts. Biofortification is generally preferred over the other alternatives, because biofortified foods provide Se in organic forms (i.e., selenoproteins), which is much more available to humans and animals, when compared with inorganic forms. Furthermore, ingestion of biofortified staple foods (e.g., beans) is a better strategy for providing better and more nutritious food to the overall population, especially in developing countries.

Thanks to the success of this last strategy, the number of studies related to the biofortification of crops highly consumed worldwide has been increasing (LYONS, 2018). In this context, common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) has shown to be a staple-food largely consumed in Brazil (average per capita consumption of 17 kg year⁻¹) (LÜDERS, 2016). A commercial class of common beans: dry beans is a promising agricultural crop to be biofortified

with Se. Yet, finding the most suitable genotypes (genetic approach) as well as the best fertilization practice (agronomic approach) for enriching grains of dry beans with Se is still a subject that requires extensive research efforts in Brazil and elsewhere. Also, studies concerning synergistic and, or, antagonistic interactions of Se with selected nutrients that behave similarly to Se in soils and plants (e.g., Se-selenate vs S-sulfate, Se-selenite vs P-phosphate) are also a major challenge in biofortification research (BOLDRIN et al., 2016; PILON-SMITS; WINKEL; LIN, 2017; SONG et al., 2017; SORS; ELLIS; SALT, 2005; ZHANG et al., 2014).

Concerning the agronomic approach, taking into account that a number of studies in literature have reported several benefits of using coated N fertilizers for providing an efficient nitrogen supply and the possibility of adding other elements into the material used for coating (ZAVASCHI et al., 2014), the strategy of applying Se in the soil in biofortification studies via Se-enriched urea is of great relevance. It has to be stated that selenate can be strongly adsorbed on variable-charge soils, especially at low pH, which decreases Se availability to plants (LOPES; ÁVILA; GUILHERME, 2017). However, since the hydrolysis of urea increases the pH around the fertilizer granule, applying Se together with urea (in the same granule) might be a good strategy for enhancing Se availability to plants in the soil. Moreover, Se application in the form of selenate, along with urea, at a later stage of the crop cycle (as top-dressing application), can be more efficient for biofortification studies when compare with application at planting time due to the presence of a more developed and more effective rooting system to absorb the nutrients that are available in the soil.

Regarding the genetic approach, to the best of our knowledge, studies assessing genotypic variation of dry beans for Se biofortification are very scarce in the literature and do not exist in Brazil. In view of the above and considering that research focusing on improved Se absorption and Se density (i.e., grain content) in crop plants is of utmost importance to ensure world food security, the present study aimed to find dry beans varieties that are most suitable for biofortification with Se (genetic approach), carrying out as an agronomic strategy, the use of Se-enriched urea.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Field experiments

Field experiments were conducted with of dry beans (*Phaseolus vulgaris* L.) simultaneously cultivated in four municipalities located in the State of Minas Gerais, Brazil: Patos de Minas ($18^{\circ}34'46"S$ $46^{\circ}31'6"W$; h: 832 m); Lambari ($21^{\circ}58'32"S$ $45^{\circ}21'32"W$; h: 887

m); Lavras ($21^{\circ}14'45''S$ $44^{\circ}59'59''W$; h: 919 m); and, Uberaba ($19^{\circ}45'1''S$ $47^{\circ}55'57''W$; h: 823 m). The climate is classified in the municipalities as and Cwa according to the Köppen-Geiger climate classification system, with mild and rainy summers and dry winters (KOTTEK et al., 2006). Soils from each location were classified as: dystrophic Red Latosol (EMBRAPA, 2013) or Oxisol (Soil Survey Staff 1999) - Patos de Minas; dystrophic Red-Yellow Argisol (EMBRAPA, 2013) or Ultisol (Soil Survey Staff 1999) - Lambari; eutrophic Red-Yellow Argisol (EMBRAPA, 2013) or Ultisol (Soil Survey Staff 1999) - Lavras; and, dystrophic Red Latosol (EMBRAPA, 2013) or Oxisol (Soil Survey Staff 1999) - Uberaba.

2.2 Experimental design

The experiments were conducted following a completely randomized design in a split-plot system with 12 genotypes (plots) and 2 application treatments (split-plots) of Se, with 4 replicates (blocks). The chosen genotypes are already widely cultivated and consumed in Brazil (Table 1). Se was applied at two treatments (0 and 48 g ha^{-1} of Se), via top-dressing normal prilled urea (without Se) or Se-enriched urea (480 mg kg^{-1} of Se), thirty days after emergence of the seedlings (100 kg ha^{-1} of urea).

Table 1 – Main characteristics of dry beans genotypes used in the experiments

Genotypes	Cycle	Growth habit	Plant		Group
			architecture		
Pérola	N	Ind. Type II	Semi-prostrate		Carioca
BRSMG Madrepérola	SP	Ind. Type III	Prostrate		Carioca
BRS 9435 Cometa	SP	Ind. Type II	Erect		Carioca
BRSMG Uai	N	Ind. Type II	Erect		Carioca
Ouro Vermelho	N	Ind. Type II	Semi-prostrate		Vermelho
VR 20	SP	Det. Type II	Erect		Vermelho
BRSMG Tesouro	N	Ind. Type II	Erect		Roxinho
BRSMG União	SP	Ind. Type III	Semi-prostrate		Jalo
BRSMG Realce	P	Det. Type I	Erect		Carioca
BRS FC402	N	Ind. Type III	Semi-erect		Carioca
BRS Supremo	SP	Ind. Type II	Erect		Preto
BRS Estilo	N	Ind. Type II	Erect		Carioca

Cycle: Normal (N) 85-95 days; Semi-precocious (SP) 75-85 days; Precocious (P) < 75 days. Growth habit: ind (indeterminate) and det (determined).

Experimental plots were seeded with 15 seeds m⁻¹ in six rows (3-m length), equally spaced by 0.5 m, with three rows designated for each Se application treatment (split-plot). The experiments in all locations - Patos de Minas (PMS), Lambari (LAB), Lavras (LAV), and Uberaba (UBE) - received at planting 25 kg ha⁻¹ of nitrogen (N), 150 kg ha⁻¹ of phosphorus (P), applied as monoammonium phosphate (MAP), and 0.06006 kg ha⁻¹ of molybdenum in the form of sodium molybdate. Potassium fertilization varied for each site due to differences in soil testing results and was performed using potassium chloride at the following rates (kg ha⁻¹ of K₂O): 40 (PMS); 20 (LAB); 40 (LAV), and 50 (UBE). Top-dressing N fertilization (45 kg ha⁻¹ of N) was applied 30 days after seedlings emergence, as previously mentioned. Chemical and physical properties of the soil are shown in table 2 (EMBRAPA, 2011).

Table 2 – Soil chemical and physical properties prior to setting the experiments

Depth (0-20 cm)	Experimental areas			
	PMS ^a	LAB ^b	LAV ^c	UBE ^d
pH (CaCl ₂)	5.22	5.17	6.07	5.90
OM (dag kg ⁻¹)	3.11	1.85	2.64	1.61
P (mg dm ⁻³)	48.74	5.25	21.86	31.96
K (mg dm ⁻³)	63.41	96.48	69.63	56.53
Ca (cmol _c dm ⁻³)	1.20	2.07	3.94	1.27
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0.39	0.44	1.42	0.32
Al (cmol _c dm ⁻³)	0.17	0.13	0.05	0.09
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	6.95	3.97	3.58	1.86
CEC (cmol _c dm ⁻³)	8.69	6.73	9.12	3.59
CEC _e (cmol _c dm ⁻³)	1.92	2.89	5.59	1.82
Base saturation (%)	20.16	41.27	60.28	48.14
Al saturation (%)	9.01	4.59	0.89	5.13
Zn (mg dm ⁻³)	2.69	2.43	2.14	3.90
Fe (mg dm ⁻³)	48.29	81.65	49.16	47.09
Mn (mg dm ⁻³)	117.76	7.31	30.32	8.66
Cu (mg dm ⁻³)	13.61	0.57	0.81	0.64
B (mg dm ⁻³)	0.10	0.11	0.08	0.05
S (mg dm ⁻³)	46.97	5.38	3.21	2.30

Sand (dag kg ⁻¹)	27.17	33.33	40.33	78.00
Silt (dag kg ⁻¹)	39.67	7.67	17.33	7.00
Clay (dag kg ⁻¹)	33.17	59.00	42.33	15.00

^a Patos de Minas; ^b Lambari; ^c Lavras; ^d Uberaba; CEC: cation exchange capacity and OM: organic matter.

2.3 Preparation and selenium determination in Se-enriched urea

The Se-enriched urea was prepared by mixing 1.0 kg of normal prilled urea fertilizer with 480 mg of Se in the form of sodium selenate, p.a. ($\geq 98.0\%$ purity). The blend was mixed until the homogeneity of the enriched fertilizer was reached. To evaluate the homogeneity that was obtained during the addition of Se to the urea granule, 1.15 mL of the additive diethanolamine (adherent) was added to the abovementioned mixture together with 12 drops of organic red dye. Next, the final product (Se-enriched fertilizer) was kept in a suitable place due to the hygroscopic characteristic of urea.

For determining the Se content in the final Se-enriched fertilizer produced as well as in the normal prilled urea, a random sampling of 10 single samples was performed, forming a composite sample of approximately 5 g of urea (< 2 mm), which was later homogenized and grinded with a mortar and agate pestle and passed through a 100-mesh nylon sieve (< 150 μm) to perform the 3051A digestion method described by the United States Environmental Protection Agency – USEPA (2007). For the sample digestion procedure, we weighed approximately 500 mg of urea samples in triplicate, which were later digested with 5 mL HNO₃ $\geq 65\%$ in PTFE Teflon® tubes (CEM Corporation, Matthews, NC, USA). The extract was allowed to stand overnight at room temperature and digestion was performed in the next morning. For that, the vials were hermetically sealed and taken to a microwave (CEM brand, model Mars-5), with a temperature set at 175°C and at a controlled pressure of 0.76 MPa for 15 minutes. After digestion, extracts were cooled down at room temperature and then filtered on a filter paper. Then, the final volume of the extract was supplemented with additional 5 mL of deionized water at the time of filtration. After filtration, the extracts were transferred into smaller vials (30 mL) following storage at 5°C until analysis. The mean recovery for Se (Table 3) in the Se-enriched urea fertilizer was 126.3% ($n = 3$), which revealed a reliable analytical data accuracy for Se analyses in the Se-enriched fertilizer.

Table 3 – Selenium contents of fertilizers in Se treatments (top-dressed N fertilization).

Fertilizers	Nominal content (mg kg ⁻¹)	Results in ICP-OES ^a (mg kg ⁻¹)
-------------	--	--

Se-enriched urea	480.000	606.176 ± 31
Normal prilled urea	0	<LOD ^b

^a Inductive coupled plasma emission spectrometry; ^b Limit of detection (LOD) = 5.06 µg kg⁻¹.

2.4 Grain yield

Grain yield (kg ha⁻¹) was evaluated after moisture correction to 13%. A total of 0.5 m of each borderline was eliminated, and only two lines of each subplot were collected and weighed, eliminating those that were close to another subplot of the same genotype.

2.5 Determination of crude protein

The nitrogen content was determined using the macro-Kjeldahl method, after digestion with sulfuric acid. The crude protein was quantified by multiplying the nitrogen content by 6.25 (AOAC, 2006).

2.6 Determination of selenium, sulfur, and phosphorus contents in grains

Grains harvested after physiological maturation were dried at 60°C until constant weight (for about 72 hours). Initial and final weights were recorded for all samples. After drying, grains were milled with a hand mill. For the sample digestion procedure, we weighed approximately 500 mg of grain samples, which were then digested with 5 mL HNO₃ ≥ 65% in PTFE Teflon® tubes (CEM Corporation, Matthews, NC, USA), following the same procedure described for analyses of Se in fertilizers.

A sample of standard reference material - SRM (White Clover - BCR 402, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, Belgium) with a certified Se content (6.70 mg kg⁻¹ of Se) was included in each digestion batch for quality control, along with a blank sample that was used to calculate the limits of detection and quantification. The mean recovery for the Se in the SRM (White Clover) was 98.65% (n = 14), thus showing a reliable analytical data accuracy for the analysis of Se in grains.

2.7 Analytical determination of selenium, sulfur, and phosphorus

Contents of Se, S, and P (spectral line respectively 196,090 nm, 180,731 nm, and 178,287 nm) were determined by inductive coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) of the brand Spectro, Blue model (Germany), with background correction. The operating parameters and the sample introduction system were as per manufacturer's specification: 1400 W plasma power, 12 L min⁻¹ cooling gas flow, 0.8 L min⁻¹ auxiliary gas flow and gas flow rate

in the nebulizer 0.85 L min⁻¹. The gas used was argon with a purity greater than 99.99%. Standard stock solutions containing separately 1000 mg Se, S, and P kg⁻¹ (Fluka, Germany) were used to prepare the calibration curves for Se, S, and P. Data for total Se contents in fertilizers and Se, S, and P in grains were reported in dry weight (DW) and expressed in mg kg⁻¹.

2.8 Calculation of detection and quantification limits in dry beans grains

The detection and quantification limits (LOD and LOQ) were established using 10 blank extracts analyzed during the overall analyses procedure. The values were calculated with three and ten times the standard deviation (LOD and LOQ, respectively) of the 10 individually prepared blank solutions (KHAN et al., 2013; SILVA JUNIOR et al., 2017). The calculated LOD (μg of Se kg⁻¹ of extract) was 5.06 (LOQ of 16.86 μg kg⁻¹), whereas the LOD of the analytical methods used for dry bean grains (μg Se kg⁻¹ sample DW) was 535.03.

2.9 Statistical analysis

All results were analyzed using analysis of variance (ANOVA), and significantly different means among treatments were compared using the Scott-Knott's test at the 0.05 significance level of probability, by means of the SISVAR software (FERREIRA, 2011).

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Crop yields

No differences in dry bean grain yields were observed with Se-enriched urea in all studied genotypes from the experimental areas of Patos de Minas, Lambari, and Uberaba. For the experimental area of Lavras, the genotypes BRSMG Madrepérola, BRS 9435 Cometa, BRSMG Uai, Ouro Vermelho, VR 20, BRSMG Tesouro, BRSMG Realce, BRS FC402, BRS Supremo, and BRS Estilo reached higher crop yields when Se-enriched urea was applied. There were differences in the results of the genotypes for grain yield in each experimental area (Patos de Minas, Lambari, Lavras, and Uberaba) and within each Se treatment (normal prilled urea and Se-enriched urea), according to table 4.

A smaller grain yield of dry beans was verified for the experimental area in Lavras and this fact can be explained due to the water stress that occurred during the experimental period at this site (i.e., normal precipitation for the site ~ 754 mm vs observed precipitation during the experimental period ~ 589 mm). Also, a certain degree of soil compaction was observed in

Lavras, which might have worsened the water stress conditions. The increase in yields verified for some dry beans genotypes following the top-dressing fertilization with Se-enriched urea when compared to normal prilled urea may be related to the fact that Se may caused plant senescence retardation, increasing the drought tolerance, thus improving plant production, as evidenced elsewhere for rice, soybean, and lettuce plants (ANDRADE et al., 2018; DJANAGUIRAMAN et al., 2004, 2005; RAMOS et al., 2011). In fact, Andrade et al. 2018; Pukacka, Ratajczak and Kalemba (2011); Wang (2011); Yao et al. (2012);, in studies with rice, silver maple, *Trifolium repens* L., and wheat treated with selenium, respectively, showed that Se is linked to the level of enzymatic and non-enzymatic antioxidants which are: superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT), ascorbate peroxidase (Apx), malondialdehyde (MDA), hydrogen peroxide, and the rate of O₂ production, which are related to the control of the level of reactive oxygen species, which favors the drought tolerance, keeping the plant physiologically active for longer in optimum selenium concentration.

Table 4 – Yield (kg ha^{-1}) of dry beans grains according to genotypes, experimental areas, and Se treatments.

Genotypes	Experimental areas							
	PMS ^a		LAB ^b		LAV ^c		UBE ^d	
	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}
Pérola	5261.7aA	4933.9aA	4370.4aA	3921.1aA	1834.1aA	2155.5bA	2829.0bA	3476.5bA
BRSMG Madrepérola	4536.1aA	4356.7aA	3674.5aA	3583.0aA	1606.2aB	2341.8bA	4806.4aA	4017.2aA
BRS 9435 Cometa	3030.8bA	2950.0bA	1842.9bA	1105.3bA	1119.1bB	2116.4bA	2869.4bA	2677.2bA
BRSMG Uai	4905.5aA	4725.5aA	4293.9aA	4171.5aA	1136.2bB	2471.0bA	4640.0aA	4589.8aA
Ouro Vermelho	4961.6aA	4530.4aA	4951.1aA	5137.2aA	2221.3aB	3283.6aA	4157.0aA	3834.9bA
VR 20	4074.2bA	4789.4aA	2955.0bA	3085.8aA	2250.5aB	3423.9aA	4260.2aA	3742.4bA
BRSMG Tesouro	4472.4aA	4268.0aA	2531.5bA	3174.5aA	997.1bB	2279.3bA	3507.8aA	3235.5bA
BRSMG União	3814.4bA	4737.8aA	3372.8aA	3397.7aA	1505.5bA	2152.3bA	4389.8aA	4562.0aA
BRSMG Realce	4447.3aA	4457.6aA	1772.3bA	2045.3bA	930.9bB	2018.7bA	3998.2aA	3574.7bA
BRS FC402	4679.5aA	5004.5aA	3891.2aA	3398.5aA	1706.9aB	3284.0aA	5135.4aA	4610.7aA
BRS Supremo	5046.1aA	5001.1aA	3002.4bA	3092.9aA	1309.7bB	2195.5bA	4533.0aA	4155.5aA
BRS Estilo	4922.0aA	4915.0aA	2804.8bA	3501.2aA	1385.9bB	2419.2bA	3842.4aA	3856.8bA

^a Patos de Minas; ^b Lambari; ^c Lavras; ^d Uberaba; ^{*} normal prilled urea and ^{**}Se-enriched urea. Capital letters, on the line, compare different Se treatments in each studied site. Lowercase letters, in the column, compare different genotypes. Means followed by the same letter do not differ from each other, by the Scott-Knott test at 5% probability.

3.2 Crude protein

In the experimental area of Uberaba, the application of Se-enriched urea resulted in significantly higher crude protein percentages for the BRS 9435 Cometa, Ouro Vermelho, and BRS Estilo genotypes, when compared with the use of normal prilled urea, i.e., Se application was effective to improve grain quality of selected genotypes with respect to their protein content. However, no significant differences were verified for this variable in the other studied sites with Se application. There were differences in the results of the genotypes for the crude protein in each experimental area (Patos de Minas, Lambari, Lavras, and Uberaba) and within each Se treatment (normal prilled urea and Se-enriched urea), according to table 5.

The increase in the percentages of protein verified in Uberaba in some cases (genotypes) after the application of Se may be related to the lower content of OM (1.61 g kg^{-1}) and S (2.30 mg dm^{-3}) among all the experimental areas. The indirect influence of Se in nitrogen metabolism, as reported elsewhere, on studies conducted with seedlings of arabidopsis (*Arabidopsis thaliana* L.), wheat (*Triticum aestivum* L.), lettuce (*Lactuca sativa* L.), and Oilseed rape (*Brassica napus* L.). In these studies, Se has shown to improve not only N uptake, but also its metabolism. This is due to the strong correlation of N and S metabolic pathways and also several organic compound (cysteine, methionine, coenzyme A and others) present in plants have both as constituents, so the interaction of Se and S can affect the metabolic pathway of N (BIELECKA et al. 2015; GHOSH; SAHA; BISWAS, 2013; RIOS et al., 2010; ZHANG et al., 2015). Another possible explanation for this increase in protein content was described by Pilon-Smits and Quinn (2010) and it is due to the similarities between Se and sulfur. According these authors, S may be substituted by Se in selected amino acids, with Se being later metabolized and converted to methylselenocysteine (MeSeCys) and proteins. Other results in the literature have also showed for potato that the application of Se increased significantly the content of N compounds in plant organs (MUNSHI; COMBS JR; MONDY, 1990).

Table 5 – Crude protein (%) of dry beans grains according to genotypes, experimental areas, and Se treatments.

Genotypes	Experimental areas							
	PMS ^a		LAB ^b		LAV ^c		UBE ^d	
	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}
Pérola	22.5aA	23.4aA	22.1aA	23.1aA	24.1bA	24.5aA	21.4bA	20.9bA
BRSMG Madrepérola	23.1aA	21.3bA	21.2bA	23.0aA	22.4bA	24.1aA	21.3bA	20.3bA
BRS 9435 Cometa	24.4aA	25.4aA	22.7aA	23.6aA	26.5aA	26.0aA	20.9bB	22.9aA
BRSMG Uai	24.5aA	23.3aA	20.7bA	21.3bA	22.7bA	24.1aA	21.5bA	20.7bA
Ouro Vermelho	24.1aA	22.9bA	21.6bA	21.5bA	22.9bA	24.7aA	21.3bB	24.4aA
VR 20	25.8aA	23.8aA	23.2aA	24.3aA	24.2bA	22.8aA	23.7aA	22.9aA
BRSMG Tesouro	23.6aA	22.8bA	23.1aA	23.3aA	25.7aA	26.1aA	20.9bA	21.3bA
BRSMG União	24.1aA	22.5bA	21.3bA	21.0bA	24.3bA	24.6aA	20.3bA	20.1bA
BRSMG Realce	23.6aA	24.3aA	23.1aA	22.4bA	23.5bA	24.7aA	17.8cA	19.3bA
BRS FC402	23.9aA	23.9aA	20.8bA	22.4bA	23.8bA	24.3aA	22.9aA	23.1aA
BRS Supremo	23.5aA	23.9aA	22.4aA	23.5aA	25.8aA	25.5aA	23.5aA	22.4aA
BRS Estilo	21.4aA	20.9bA	20.7bA	22.4bA	23.1bA	23.3aA	19.7bB	21.3bA

^a Patos de Minas; ^b Lambari; ^c Lavras; ^d Uberaba; ^{*} normal prilled urea and ^{**}Se-enriched urea. Capital letters, on the line, compare different Se treatments in each studied site. Lowercase letters, in the column, compare different genotypes. Means followed by the same letter do not differ from each other, by the Scott-Knott test at 5% probability.

3.3 Sulfur and phosphorus contents in grains

Differences in the results of the genotypes for S and P contents occurred in each experimental area (Patos de Minas, Lambari, Lavras, and Uberaba) and within each Se treatment (normal prilled urea and Se-enriched urea), according to tables 6 and 7.

Sulfur grain contents varied depending on the studied experimental area and upon Se treatments. In the experimental area of Patos de Minas, the genotype BRSMG União showed a decrease in S contents with the application of Se-enriched urea; in the experimental area of Lambari, the application of Se-enriched urea caused a decrease in S contents in the grains for the genotypes Pérola, BRSMG Madrepérola, BRS 9435 Cometa, Ouro Vermelho, and BRS FC402; in Lavras and for the genotype Ouro Vermelho, it was possible to observe a higher S content with application of the Se-enriched urea, and the opposite trend was verified for the BRS Supremo genotype; in Uberaba, application of Se-enriched urea was beneficial in increasing the S content in the genotypes Pérola, BRSMG Madrepérola, and Ouro Vermelho, with an opposite effect being observed for BRS Supremo.

With respect to the phosphorus content in grains, differences were found in the genotypes also according to the type of urea used (normal prilled urea or Se-enriched urea) and among the studied experimental areas. In the area of Patos de Minas for genotype BRSMG União, and in the area of Lambari for genotypes Pérola and VR 20, Se-enriched urea decreased the P content in grains. The opposite occurred for the Ouro Vermelho genotypes in Lavras and Pérola, BRSMG Madrepérola, BRS 9435 Cometa, BRSMG Uai, VR 20, BRSMG Tesouro, BRSMG Realce, BRS Supremo, and BRS Estilo in Uberaba.

The variation in S contents verified for the genotypes following the application of Se can be linked to the similarity of Se and S. Se (as selenate) may compete with S (as sulfate) for adsorption sites in soils as well as for the uptake by plants, since both elements use the same membrane transporter in the absorption process (BOLDRIN et al., 2016; IP; GANTHER, 1992; LIU et al., 2015, 2017; LOPES; ÁVILA; GUILHERME, 2017; MEIJA et al., 2002; SHAHID et al., 2018; SORS; ELLIS; SALT, 2005; ZAYED; LYTLE; TERRY, 1998).

Another explanation according to Lessa et al. (2016), in an adsorption and desorption experiment with Se (VI) in soils of the Brazilian Cerrado biome, soil management (uncultivated or cultivated), pH, and clay are determinants factors in the competition of selenate with other anions in the studied soils. In fact, soil management, pH, and clay has an important role not only in the availability of anions such as selenate, sulfate, and phosphate, but also in the competition among them for adsorption sites and their availability in the soil and, consequently, in the plants. In the case of phosphorus, anionic competition was also observed by adsorption

sites with Se (selenate) in several Japanese soils (NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2006; NAKAMARU; SEKINE, 2008). Besides the interactions among Se, S, and P in the soil, with the exception of the BRS Supremo genotype in S content, there is likely to be also a genetic factor interfering with S transporters that has not yet been studied.

Table 6 – Sulfur content (mg kg^{-1}) of dry beans grains according to genotypes, experimental areas, and Se treatments.

Genotypes	Experimental areas							
	PMS ^a		LAB ^b		LAV ^c		UBE ^d	
	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}
Pérola	1510.2aA	1587.5aA	1831.5aA	1576.7aB	1623.1bA	1662.1aA	1256.5bB	1555.4aA
BRSMG Madrepérola	1470.9aA	1491.9aA	1856.6aA	1625.9aB	1601.4bA	1685.0aA	1331.0bB	1642.3aA
BRS 9435 Cometa	1485.9aA	1600.8aA	1778.0aA	1620.6aB	1594.3bA	1610.4aA	1242.1bA	1441.4bA
BRSMG Uai	1478.8aA	1451.9aA	1680.3bA	1575.9aA	1547.1bA	1600.7aA	1311.7bB	1613.1aA
Ouro Vermelho	1504.2aA	1474.3aA	1678.6bA	1515.1bB	1482.8bB	1643.9aA	1509.1aB	1824.5aA
VR 20	1502.1aA	1473.4aA	1530.8cA	1602.8aA	1545.8bA	1519.1bA	1413.1bA	1662.0aA
BRSMG Tesouro	1459.6aA	1383.7bA	1622.9bA	1616.2aA	1699.6aA	1713.2aA	1760.7aA	1552.2aA
BRSMG União	1514.9aA	1282.6bB	1254.4dA	1397.9bA	1561.6bA	1487.2bA	1636.9aA	1424.2bA
BRSMG Realce	1338.9aA	1330.0bA	1441.1cA	1399.2bA	1525.7bA	1452.1bA	1231.4bA	1431.4bA
BRS FC402	1480.7aA	1407.1bA	1641.5bA	1480.0bB	1630.1bA	1608.7aA	1789.2aA	1622.2aA
BRS Supremo	1474.2aA	1433.2aA	1547.6cA	1478.4bA	1817.0aA	1678.8aB	1601.6aA	1314.3bB
BRS Estilo	1321.7aA	1252.9bA	1441.0cA	1494.1bA	1516.0bA	1592.5aA	1433.4bA	1391.6bA

^aPatos de Minas; ^bLambari; ^cLavras; ^dUberaba; ^{*}normal prilled urea and ^{**}Se-enriched urea. Capital letters, on the line, compare different Se treatments in each studied site. Lowercase letters, in the column, compare different genotypes. Means followed by the same letter do not differ from each other, by the Scott-Knott test at 5% probability.

Table 7 – Phosphorus content (mg kg^{-1}) of dry beans grains according to genotypes, experimental areas, and Se treatments.

Genotypes	Experimental areas							
	PMS ^a		LAB ^b		LAV ^c		UBE ^d	
	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}	Se ^{-*}	Se ^{**}
Pérola	3545.2aA	3869.5aA	4398.9aA	3929.6aB	3772.3bA	4063.6aA	3930.6aB	4177.4bA
BRSMG Madrepérola	3113.7aA	3272.1bA	4085.1aA	3897.9aA	3594.7bA	3600.2bA	3716.9bB	3978.7cA
BRS 9435 Cometa	3694.6aA	3940.8aA	4568.0aA	4180.8aA	4154.7bA	4189.9aA	3608.0bB	4085.4bA
BRSMG Uai	4063.4aA	3986.3aA	4222.1aA	4121.8aA	3880.8bA	3925.0aA	3361.8cB	3856.6cA
Ouro Vermelho	3574.2aA	3681.5aA	3666.0bA	3502.5bA	3293.1cB	3991.7aA	3834.3bB	4474.6aA
VR 20	3716.3aA	3839.7aA	3990.5bA	3566.9bB	3654.5cA	3635.2bA	3718.9bB	4647.3aA
BRSMG Tesouro	3857.3aA	3658.5aA	4182.1aA	4128.5aA	4043.4bA	4252.4aA	3748.7bB	4178.6bA
BRSMG União	4063.4aA	3269.4bB	3258.4bA	3633.9bA	3736.7bA	3632.9bA	3730.4bA	3851.6cA
BRSMG Realce	3439.9aA	3339.4bA	3738.8bA	3546.9bA	3867.1bA	3884.5aA	3660.1bB	4324.6aA
BRS FC402	3571.9aA	3429.3bA	3654.3bA	4007.5aA	3860.8bA	3675.0bA	3827.9bA	3985.2cA
BRS Supremo	3757.7aA	3613.6aA	3943.5bA	3839.2aA	4677.9aA	4387.3aA	4173.8aB	4499.3aA
BRS Estilo	3528.1aA	3502.0bA	3868.8bA	4226.6aA	3966.9bA	4033.3aA	3716.5bB	4098.8bA

^aPatos de Minas; ^bLambari; ^cLavras; ^dUberaba; ^{*}normal prilled urea and ^{**}Se-enriched urea. Capital letters, on the line, compare different Se treatments in each studied site. Lowercase letters, in the column, compare different genotypes. Means followed by the same letter do not differ from each other, by the Scott-Knott test at 5% probability.

3.5 Selenium content in grains

Se contents in dry beans grains harvested from the plots that have received normal prilled urea without Se could not be detected, as they fell below the detection limit (LOD) of the technique used for analyzing Se in all studied genotypes and areas (ICP-OES). On the other hand, the application of Se-enriched urea was efficient in increasing Se contents in grains, with all values of Se-treated plots falling above the quantification limit for all genotypes and experimental areas. Comparing all genotypes in each area where Se was applied, significant differences among them were found for Lambari, Lavras, and Uberaba. In this context the genotypes that have accumulated higher Se contents in grains were: in Lambari = BRS 9435 Cometa; in Lavras = BRSMG Madrepérola, BRS 9435 Cometa, and BRSMG Realce; and, in Uberaba = BRSMG Madrepérola, BRS 9435 Cometa, VR 20, BRSMG Realce, and BRS Supremo (Table 8). Comparing the Se contents among the studies sites, it is possible to note that the genotypes grown in the experimental areas of Lavras and Uberaba showed to be more efficient in rising their Se contents in the grains following the application of Se-enriched urea (Table 8). Considering all genotypes in all areas, the BRS 9435 Cometa genotype was the one who presented the highest Se content in the grains, followed by the BRSMG Madrepérola and BRSMG Realce (Table 8).

Among all treatments, the highest Se content in dry beans grains was verified for the BRS 9435 Cometa genotype grown at the Lambari site ($4,016 \text{ mg kg}^{-1}$ of Se). This Se content is greater than values reported in the literature for other grain crops (CHILIMBA et al., 2012; VALENÇA et al., 2017; FANG et al., 2009; MAO et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2015), and may be attributed to a concentration effect, taking into account that the beans yield for this treatment was lower, as shown in Table 4.

The previous greater efficiency reported for Se absorption observed in the experimental areas of Lavras and Uberaba might be related to their higher soil pH, 6.07 and 5.90 respectively. Actually, higher pH values are known to increase the availability of Se - in the form of selenate - to plants, allowing the genotypes to better absorb Se (GABOS; GOLDBERG; ALLEONI, 2014; GOH; LIM, 2004; NAKAMARU; TAGAMI; USCHIDA, 2005). Another explanation for higher Se contents observed in selected genotypes in Lavras and Uberaba could be the yield of grains, which may be related to the cycle of each genotype as well as to edaphoclimatic characteristics of each experimental area. According to Paula Júnior et al. (2010), genotypes with early cycles tend to have lower grain yield potentials.

The greater ability of a larger number of genotypes to express their genetic capacity to accumulate Se in the grains in Uberaba, when compared to the experimental area of Lavras, may be related to the low clay content (15%) in the soil fraction of the first area, which may also renders Se much more available for plant absorption (Table 8). According to Abreu et al. (2011) and Araujo et al. (2018), in oxicic soils of the Brazilian Cerrado, Se retention tends to increase as the clay content in the soil increases. In general, the mechanism of outer-sphere complex, or nonspecific adsorption greatly contributes to selenate adsorption in the clay of these soils.

Irrespectively of the aforementioned factors, it is noteworthy that all genotypes with high Se grain contents have as similar characteristic their precocity (i.e., short cycle). According to Buratto et al. (2007), dry beans precocity is related to the anticipation of flowering and physiological maturation of the grains. Eventually, such precocious cycle may be linked to a faster Se metabolism and translocation to the grains, thus increasing their Se contents.

Table 8 – Selenium contents (mg kg^{-1}) of dry beans grains according to genotypes, experimental areas, and Se treatment (Se-enriched urea).

Genotypes	Experimental areas				
	PMS ^a	LAB ^b	LAV ^c	UBE ^d	Total
	Se ^{**}	Se ^{**}	Se ^{**}	Se ^{**}	Se ^{**}
Pérola	1.086aA	1.474bA	1.292bA	1.294bA	1.286c
BRSMG Madrepérola	1.753aB	1.259bB	2.688aA	1.965aB	1.833b
BRS 9435 Cometa	1.194aC	4.016aA	2.716aB	2.049aB	2.494a
BRSMG Uai	1.269aA	0.872bA	1.587bA	1.264bA	1.246c
Ouro Vermelho	1.093aB	0.792bB	1.896bA	1.331bB	1.278c
VR 20	0.774aB	1.140bB	1.206bB	2.313aA	1.358c
BRSMG Tesouro	0.926aA	0.529bA	1.278bA	0.920bA	0.913c
BRSMG União	1.417aA	1.032bA	0.949bA	1.622bA	1.255c
BRSMG Realce	1.753aB	0.981bB	2.428aA	2.704aA	1.967b
BRS FC402	1.153aA	1.186bA	0.797bA	1.674bA	1.202c
BRS Supremo	0.856aA	1.045bA	1.335bA	1.818aA	1.264c
BRS Estilo	0.844aB	0.755bB	1.676bA	1.592bA	1.217c
Total	1.149B	1.257B	1.654A	1.712A	

^a Patos de Minas; ^b Lambari; ^c Lavras; ^d Uberaba; ^e The detection limit (LOD) = $5.06 \mu\text{g kg}^{-1}$; ^{*}normal prilled urea and ^{**}Se-enriched urea. Capital letters, compare on the line. Lowercase letters, compare in the same column. Means followed by the same letter do not differ from each other, by the Scott-Knott test at 5% probability.

4 CONCLUSION

Se application as Se-enriched urea has shown to be beneficial for increasing Se contents in dry beans grains for all studied genotypes, yet such increases are influenced by grain yield, as well as soil pH and clay content.

Among all studied genotypes ($n = 12$) and experimental areas ($n = 4$), the BRS 9435 Cometa, followed by BRSMG Madrepérola and BRSMG Realce were the most efficient ones for producing dry beans grains with higher Se contents, being possible candidates for further studies involving agronomic biofortification of dry beans with Se.

Top-dressed Se-enriched urea, compared with normal prilled urea, changes grain production and the levels of S, P, and crude protein in the grains, being influenced by the genotypes and experimental areas.

REFERENCES

- ARAUJO, A. M.; LESSA, J. H. D. L.; FERREIRA, L. A.; GUILHERME, L. R. G.; Lopes, G. Soil management and ionic strength on selenite retention in oxicidic soils. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 42, n. 4, p. 395-407, 2018
- ANDRADE, F. R.; SILVA, G. N. D.; GUIMARÃES, K. C.; BARRETO, H. B. F.; DE SOUZA, K. R. D.; GUILHERME, L. R. G.; DOS REIS, A. R. Selenium protects rice plants from water deficit stress. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 164, p. 562-570, 2018.
- BIELECKA, M.; WATANABE, M.; MORCUENDE, R.; SCHEIBLE, W. R.; HAWKESFORD, M. J.; HESSE, H.; HOEFGEN, R. Transcriptome and metabolome analysis of plant sulfate starvation and resupply provides novel information on transcriptional regulation of metabolism associated with sulfur, nitrogen and phosphorus nutritional responses in *Arabidopsis*. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, p. 805, 2015.
- BOLDRIN, P. F.; DE FIGUEIREDO, M. A.; YANG, Y.; LUO, H.; GIRI, S.; HART, J. J.; FAQUIN, V.; GUILHERME, L. R. G.; THANNHAUSER, T. W.; LI, L. Selenium promotes sulfur accumulation and plant growth in wheat (*Triticum aestivum*). **Physiologia Plantarum**, v. 158, n. 1, p. 80–91, 2016.
- BURATTO, J. S.; CIRINO, V. M.; SILVA, F. J. D.; PRETE C. E. C.; FARIA, R. T. Adaptabilidade e estabilidade produtiva em genótipos precoces de feijão no estado do Paraná. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 3, 2007.
- CHILIMBA, A. D. C.; YOUNG, S. D.; BLACK, C. R.; MEACHAM, M. C.; LAMMEL, J.; BROADLEY, M. R. Agronomic biofortification of maize with selenium (Se) in Malawi. **Field Crops Research**, v. 125, p. 118-128, 2012.
- ABREU, L. B. D.; CARVALHO, G. S.; CURTI, N.; GUILHERME, L. R. G.; DE SÁ, J. J. G.; MARQUES, M. Sorção de selênio em solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 35, n. 6, p. 1995-2003, 2011.
- VALENÇA, A. W. D.; BAKE, A.; BROUWER, I. D.; GILLER, K. E. Agronomic biofortification of crops to fight hidden hunger in sub-Saharan Africa. **Global Food Security**, v. 12, p. 8-14, 2017.
- DJANAGUIRAMAN, M.; DEVI, D. D.; SHANKER, A. K.; SHEEBA, J. A.; BANGARUSAMY, U. Selenium – an antioxidative protectant in soybean during senescence. **Plant and Soil**, v. 272, n. 1-2, p. 77–86, 2005.
- DJANAGUIRAMAN, M.; DEVI, D. D.; SHANKER, A. K.; SHEEBA, J. A.; BANGARUSAMY, U. Impact of selenium spray on monocarpic senescence of soybean (*Glycine Max L.*). **Food, Agriculture & Environment**, v. 2, p. 44–47, 2004
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de Métodos de Análises de Solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p. 230, 2011.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3.ed. Brasília, p. 353, 2013.

FAIRWEATHER-TAIT, S. J.; BAO, Y.; BROADLEY, M. R.; COLLINGS, R.; FORD, D.; HESKETH, J. E.; HURST, R. Selenium in Human Health and Disease. **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 14, n. 7, p. 1337–1383, 2011.

FANG, Y.; ZHANG, Y.; CATRON, B.; CHAN, Q.; HU, Q.; CARUSO, J. A. Identification of selenium compounds using HPLC-ICPMS and nano-ESI-MS in selenium-enriched rice via foliar application. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 12, p. 1657-1664, 2009.

FAO.; IFAD.; UNICEF.; WFP.; WHO. **The State of Food Security and Nutrition in the World 2017**. Rome: FAO, 2017. Available at: <http://www.fao.org/3/a-I7695e.pdf> (accessed 27 January 2019).

FERREIRA, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

GABOS, M. B.; GOLDBERG, S; ALLEONI, L. R. F. Modeling selenium (IV and VI) adsorption envelopes in selected tropical soils using the constant capacitance model. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 2197-2207, 2014.

GHOSH, S.; SAHA, J.; BISWAS, A. K. Interactive influence of arsenate and selenate on growth and nitrogen metabolism in wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 35, n. 6, p. 1873-1885, 2013.

GOH, K. H.; LIM, T. T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. **Chemosphere**, v. 55, n. 6, p. 849-859, 2004.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. 18th ed. Gaithersburg, 2006.

IP, C.; GANTHER, H. E. Comparison of selenium and sulfur analogs in cancer prevention. **Carcinogenesis**, v. 13, n. 7, p. 1167–1170, 1992.

KHAN, N.; JEONG, I. S.; HWANG, I. M.; KIM, J. S.; CHOI, S. H.; NHO, E. Y.; CHOI, J. Y.; KWAK, B. M.; AHN, J. H.; YOON, T.; KIM, K. S. Method validation for simultaneous determination of chromium, molybdenum and selenium in infant formulas by ICP-OES and ICP-MS. **Food Chemistry**, v. 141, n. 4, p. 3566–3570, 2013.

KOTTEK, M.; GRIESER, J.; BECK, C.; RUDOLF, B.; RUBEL, F. World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 15, n. 3, p. 259-263, 2006.

LESSA, J. H. L.; ARAUJO, A. M.; SILVA, G. N. T.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, G. Adsorption-desorption reactions of selenium (VI) in tropical cultivated and uncultivated soils under Cerrado biome. **Chemosphere**, v. 164, p. 271-277, 2016.

- LIU, X.; YANG, Y.; DENG, X.; LI, M.; ZHANG, W.; ZHAO, Z. Effects of sulfur and sulfate on selenium uptake and quality of seeds in rapeseed (*Brassica napus* L.) treated with selenite and selenate. **Environmental and Experimental Botany**, v. 135, p. 13-20, 2017.
- LIU, X.; ZHAO, Z.; DUAN, B.; HU, C.; ZHAO, X.; GUO, Z. Effect of applied sulphur on the uptake by wheat of selenium applied as selenite. **Plant and soil**, v. 386, n. 1-2, p. 35-45, 2015.
- LOPES, G.; ÁVILA, F. W.; GUILHERME, L. R. G. Selenium behavior in the soil environment and its implication for human health. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 6, p. 605-615, 2017.
- LÜDERS, M. E. Instituto Brasileiro do Feijão - IBRAFE. 2016. Disponível em: <http://www.ibrafe.org/noticias-e-eventos> (Acesso 28 janeiro de 2018).
- LYONS, G. H. Biofortification of cereals with foliar selenium and iodine could reduce hypothyroidism. **Frontiers in Plant Science**, v. 9, p. 730, 2018.
- LYONS, G. H; CAKMAK, I. Agronomic biofortification of food crops with micronutrients. **Fertilizing Crops to Improve Human Health: a Scientific Review**, v. 1, p. 97-122, 2012.
- MAO, H.; WANG, J.; WANG, Z.; ZAN, Y.; LYONS, G.; ZOU, C. Using agronomic biofortification to boost zinc, selenium, and iodine concentrations of food crops grown on the loess plateau in China. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 14, n. 2, p. 459-470, 2014.
- MEIJA, J.; MONTES-BAYO, M.; DUC, D. L. LE, TERRY, N.; CARUSO, J. A. Simultaneous monitoring of volatile selenium and sulfur species from Se accumulating plants (wild type and genetically modified) by GC/MS and GC/ICPMS using solid-phase microextraction for sample introduction. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 22, p. 5837-5844, 2002.
- MUNSHI, C. B.; COMBS JR, G. F.; MONDY, N. I. Effect of selenium on the nitrogenous constituents of the potato. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, n. 11, p. 2000-2002, 1990.
- NAKAMARU, Y. M.; SEKINE, K. Sorption behavior of selenium and antimony in soils as a function of phosphate ion concentration. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 54, n. 3, p. 332-341, 2008.
- NAKAMARU, Y. M.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Distribution coefficient of selenium in Japanese agricultural soils. **Chemosphere**, v. 58, n. 10, p. 1347-1354, 2005.
- NAKAMARU, Y. M.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Effect of phosphate addition on the sorption-desorption reaction of selenium in Japanese agricultural soils. **Chemosphere**, v. 63, n. 1, p. 109-115, 2006.
- OLIVEIRA, K.; PATACO, I. M.; MOURINHO, M. P.; SANTOS, C.; PELICA, J.; LEITÃO, A. E.; RAMALHO, J. C. Selenium Biofortification in Rice-A pragmatic perspective. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, p. 231-241, 2015.

PAULA JÚNIOR, T. J.; CARNEIRO, J. E. S.; VIEIRA, R. F.; ABREU, A. F. B.; RAMALHO, M. A. P.; PELOSO, M. J. D.; TEIXEIRA, H. **Cultivares de feijão- comum para Minas Gerais**. Belo Horizonte, MG, p. 40, 2010.

PILON-SMITS, E. A. H.; QUINN, C. F. Selenium Metabolism in Plants. In: **Cell Biology of Metals and Nutrients**. Springer, Berlin, Heidelberg. v. 16, p. 225-241, 2010.

PILON-SMITS, E. A. H.; WINKEL, L. H. E.; LIN, Z. Q. **Selenium in plants: Molecular, Physiological, Ecological and Evolutionary Aspects**. Springer. v. 11, p. 1-324 2017.

PUKACKA, S.; RATAJCZAK, E.; KALEMBA, E. The protective role of selenium in recalcitrant *Acer saccharium* L. seeds subjected to desiccation. **Journal of Plant Physiology**, v. 168, n. 3, p. 220-225, 2011.

RAMOS, S. J.; RUTZKE, M. A.; HAYNES, R. J.; FAQUIN, V.; GUILHERME, L. R. G.; LI, L. Selenium accumulation in lettuce germplasm. **Planta**, v. 233, n. 4, p. 649-660, 2011.

RAYMAN, M. P. Food-chain selenium and human health: emphasis on intake. **The British Journal of Nutrition**, v. 100, n. 2, p. 254–268, 2008.

RAYMAN, M. P. The use of high-selenium yeast to raise selenium status: how does it measure up?. **The British Journal of Nutrition**, v. 92, n. 4, p. 557–573, 2004.

RAYMAN, M. P. Selenium and human health Role of selenium: selenoproteins. **The Lancet**, v. 379, n. 9822, p. 16–1268, 2012.

RIOS, J. J.; BLASCO, B.; ROSALES, M. A.; SANCHEZ-RODRIGUEZ, E.; LEYVA, R.; CERVILLA, L. M.; RUIZ, J. M. Response of nitrogen metabolism in lettuce plants subjected to different doses and forms of selenium. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, n. 11, p. 1914-1919, 2010.

SHAHID, M.; NIAZI, N. K.; KHALID, S.; MURTAZA, B.; BIBI, I.; RASHID, M. I. A critical review of selenium biogeochemical behavior in soil-plant system with an inference to human health. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 915-934, 2018.

SILVA JUNIOR, E. C.; WADT, L. H. O.; SILVA, K. E.; LIMA, R. M. B.; BATISTA, K. D.; GUEDES, M. C.; CARVALHO, G. S.; REIS, A. R.; LOPES, G.; GUILHERME, L. R. G. Natural variation of selenium in Brazil nuts and soils from the Amazon region. **Chemosphere**, v. 188, p. 650-658, 2017.

SONG, Z.; SHAO, H.; HUANG, H.; SHEN, Y.; WANG, L.; WU, F.; JIA, H. Overexpression of the phosphate transporter gene OsPT8 improves the Pi and selenium contents in *Nicotiana tabacum*. **Environmental and Experimental Botany**, v. 137, p. 158-165, 2017.

SORS, T. G.; ELLIS, D. R.; SALT, D. E. Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants. **Photosynthesis Research**, v. 86, n. 3, p. 373-389, 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils.** EPA SW 846 3051a, p. 30, 2007.

VENDELAND, S. C.; DEAGEN, J. T.; BUTLER, J. A. Uptake of selenite, selenomethionine and selenate by brush border membrane vesicles isolated from rat small intestine. **Biometals**, v. 7, n. 4, p. 305-312, 1994.

WANG, C. Q. Water-stress mitigation by selenium in *Trifolium repens* L. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 174, n. 2, p. 276-282, 2011.

YAO, X.; CHU, J.; LIANG, L.; GENG, W.; LI, J.; HOU, G. Selenium improves recovery of wheat seedlings at rewatering after drought stress. **The Russian Journal of Plant Physiology**, v. 59, n. 6, p. 701-707, 2012.

YILDIZTUGAY, E.; OZFIDAN-KONAKCI, C.; KUCUKODUK, M.; TEKIS, S. A. The impact of selenium application on enzymatic and non-enzymatic antioxidant systems in *Zea mays* roots treated with combined osmotic and heat stress. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 2, p. 261–275, 2017.

ZAVASCHI, E.; FARIA, L. D. A.; VITTI, G. C.; NASCIMENTO, C. A. D. C.; MOURA, T. A. D.; VALE, D. W. D.; MENDES, F. L.; KAMOGAWA, M. Y. Ammonia volatilization and yield components after application of polymer-coated urea to maize. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 4, p. 1200-1206, 2014.

ZAYED, A.; LYTLE, C. M.; TERRY, N. Accumulation and volatilization of different chemical species of selenium by plants. **Planta**, v. 206, p. 284-292, 1998.

ZHANG, L.; HU, B.; LI, W.; CHE, R.; DENG, K.; LI, H.; CHU, C. OsPT2, a phosphate transporter, is involved in the active uptake of selenite in rice. **New Phytologist**, v. 201, n. 4, p. 1183-1191, 2014.

ZHANG, Q.; LEE, B. R.; PARK, S. H.; ZAMAN, R.; AVICE, J. C.; OURRY, A.; KIM, T. H. Sulfate resupply accentuates protein synthesis in coordination with nitrogen metabolism in sulfur deprived *Brassica napus*. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 87, p. 1-8, 2015.