

Tesis de Posgrado

Selenio en trigos argentinos

Dacharry, Osvaldo Mario

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Dacharry, Osvaldo Mario. (1947). Selenio en trigos argentinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0521_Dacharry.pdf

Cita tipo Chicago:

Dacharry, Osvaldo Mario. "Selenio en trigos argentinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0521_Dacharry.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS
Y NATURALES

SELENIO EN TRIGOS ARGENTINOS

T E S I S

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

OSVALDO MARIO DACHLERY

AÑO 1947

Fesid

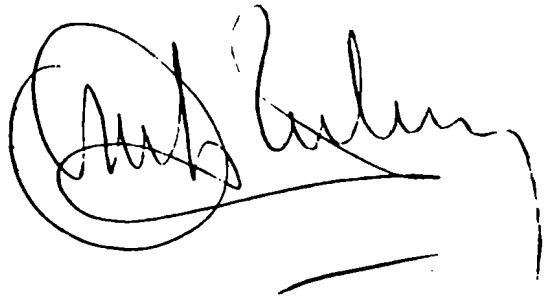
521

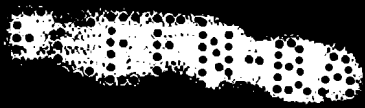
131



FOFMA

Agradezco al Prof. Dr. Pedro Cattaneo, guía y consejero inestimable, el asesoramiento y la colaboración prestados, sin los cuales no hubiera sido posible la realización de este trabajo, que sólo pretende ser una modesta contribución al conocimiento de los productos del suelo Argentino.-

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'P' followed by a cursive name, likely 'Pedro Cattaneo'. The signature is written on a white background.



ROBIE

ARMOUR

ENGINEERING

MANUFACTURING



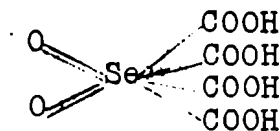
1950-1951

1) ACERCA DE LOS SUELOS SELENIFEROS .- **FOFNA**

Desde que el selenio fué descubierto en 1817 por Berzelliuss y Gahn, transcurrieron muy pocos años hasta que Madison, un granjero de la región de Nebraska en E.E. U.U., señalaba una afección típica del ganado que pastaba en algunas áreas de la región citada. Que esta enfermedad estaba vinculada a la ingestión por parte del ganado de cantidades de selenio en cantidad variable y en forma continua, sólo pudo ser probado muchos años más tarde.

La primera información acerca de la toxicidad de compuestos de selenio, en animales, parece haber sido dada por Japha (1). Aunque este investigador no estableció ninguna vinculación con las intoxicaciones del ganado.

En 1880, Cameron (2), hizo las primeras observaciones acerca de la absorción de selenio por parte de vegetales, probándola en ensayos de cultivos con suelos artificialmente enriquecidos en seleniato de potasio. En 1885, Knop, amplió las observaciones de Cameron, estudiando el efecto que distintos minerales de selenio, tenían sobre el desarrollo de los vegetales, confirmando la absorción de selenio, como así también, del telurio. Gassman (3), en una serie de artículos publicados entre 1916 y 1920, demostró también la presencia de pequeñas cantidades de selenio en muy diversos vegetales, suponiendo que este elemento se encontraría en los mismos, bajo forma de un compuesto de estructura:



pero Fritsch (4), puso en duda sus conclusiones en este sentido.

Levine, en 1925, presenta sin duda, el primer estudio importante acerca de la toxicidad de distintos compuestos minerales de selenio en vegetales, estudiando la influencia que tienen sobre su crecimiento y sobre la germinación de semillas. En cultivos experimentales, probó que la toxicidad disminuye según el orden : ácido selenioso → ácido selénico → selenito de sodio → seleniato de sodio → seleniocianuro de potasio; los mismos ensayos sirvieron para hacer algunas observaciones acerca de la absorción de selenio por parte de los vegetales.

La observación de Madison llevó a la designación de esa enfermedad con el nombre de "alkali disease", designación incorrecta, ya que se supuso que esa enfermedad estaba vinculada con la ingestión de aguas de gran salinidad. Muchos años más tarde, en 1912 y 1913, Larsen y Bailey (5), y Larsen, White y Bayley (6), demostraron que tales aguas no tenían ninguna vinculación con el fenómeno observado.

La primera vinculación entre el "alkali disease" y el selenio contenido en el alimento del ganado, se tiene cuando Robinson (7), en 1933, demostró su presencia en trigos cosechados en zonas productoras de animales enfermos; casi paralelamente, y de 1929 hasta 1937, Franke (8+13), en una serie de investigaciones realizadas en la Estación Experimental de South Dakota, probó por vía biológica el efecto tóxico de alimentos vegetales sobre el ganado y aves, incluyendo entre ellos los trigos ricos en selenio señalados por Robinson.

Beath y colaboradores (14), fueron los primeros en hacer estudios que vincularon la geología de los suelos con el envenenamiento por selenio del ganado. En sus conclusiones probaron

que el selenio de los suelos llamados tóxicos tenían su origen en ciertas formaciones Cretácicas de los que aquellos derivaban.

También establecieron que aquellos suelos contribuían al crecimiento de vegetaciones tóxicas por su alto contenido en selenio (15). Moxon y otros (17 → 18), estimaron que alrededor del 60 % a 80 % del selenio presente en las formaciones geológicas originales se pierde durante el proceso de formación del suelo, muy posiblemente por lavado y drenado. Byers y colaboradores (19-24), han hecho estudios semejantes sobre extensas áreas de los Estados Unidos, México y Canadá. Muchos de estos estudios fueron practicados determinando el contenido en selenio de capas superficiales de los suelos, pero Olson y otros (25 → 27), indicaron que el contenido superficial de selenio en los suelos es de poco valor para predecir su capacidad en la producción de vegetales tóxicos. Byers (loc. cit. 21) y Byers y Williams (28), establecieron que el selenio presente en los suelos puede encontrarse bajo las siguientes formas :

- 1 - Elemental.
- 2 - Pirítico o de seleniuros.
- 3 - Selenioso.
- 4 - Selénico.
- 5 - Orgánico.

Moxon y Olson (29), afirman que el humus superficial de ciertos suelos engloba casi el 40% del selenio total. Más recientemente Moxon, Olson y Whithead (loc. cit. 27), han establecido que el contenido en selenio superficial de los suelos, tanto orgánico como inorgánico, es de poco valor como fuente de selenio para los vegetales; y que los selenitos y seleniatos hi-

drosolubles, son los que realmente utilizan los mismos. Estos compuestos de selenio soluble, se encontrarían del segundo al tercer pié, a contar desde la superficie, en el perfil del suelo.

Lakin, Williams y Byers (30), han demostrado la existencia en Hawai y Puerto Rico, de extensas áreas de suelos ricos en selenio, que no producen vegetales tóxicos, y afirman que en ellos el selenio se encuentra bajo forma de selenito básico de hierro, insoluble, no utilizable por las plantas. Esta suposición ha sido experimentalmente confirmada por Moxon, Olson y Searight (loc. cit 18), en ensayos de laboratorio, sobre crecimiento de vegetales en suelos artificialmente enriquecidos en selenito básico de hierro.

Hurd-Karrer (31 -, 32), en ensayos experimentales señalaron que el contenido en sulfatos solubles de los suelos tiene gran influencia sobre la absorción de selenio por parte de los vegetales que en ellos crecen. El mismo autor (33), observó que el contenido en sulfatos de los suelos disminuye la absorción de selenio por los vegetales, cuando la fuente de este elemento son los seleniatos, pero no ocurre lo mismo, cuando son los selenitos.

La observación se consideró de gran importancia ya que ha sido demostrado que la fuente de selenio utilizable por los vegetales, en algunas zonas altamente seleníferas, son precisamente los seleniatos. Sin embargo cuando se trató de mejorar a estos suelos, por agregado conveniente de azufre a los mismos, no se observaron disminuciones en las cantidades de selenio absorbidas por los vegetales, como fué probado por Franke y Painter (34). Este fracaso es quizá debido a que en estos ensayos la incorpora-

ción de azufre o de sulfatos en cantidad suficiente, no alcanzó la zona del perfil que contiene el selenio utilizable, ya que los ensayos experimentales de laboratorio, muestran resultados totalmente opuestos, como lo ha demostrado también Hurd-Karrer (35), y Trelease (36), quienes comprobaron que el contenido en selenio de los vegetales es función del contenido en selenio del suelo de cultivo, disminuyendo a medida que aumenta la relación azufre es a selenio, donde el azufre se encuentra bajo la forma de sulfatos solubles.

El problema de la corrección de los suelos llamados tóxicos, aún no ha sido resuelto, pero las observaciones sobre la influencia del contenido en sulfatos de los mismos, y la absorción de selenio por parte de los vegetales, indican un camino de solución que debe ser tenido en cuenta.

2) SOBRE LA ABSORCION DE SELENIO POR PARTE DE LOS VEGETALES.-



En el capítulo anterior, han sido reseñados algunos aspectos vinculados a este tema; pero la principal observación sobre la existencia de vegetales que tienen la propiedad de acumular grandes cantidades de selenio, se debe a Beath y otros (37), quienes establecieron que tales vegetales tienen un caracter "indicador" ya que señalan que los suelos donde crecen, son ricos en selenio utilizable y dan también una indicación inicial sobre la formación geológica de tales suelos. Estos vegetales pertenecen casi exclusivamente a las familias de las Leguminosas y Compuestas, género *Astrágalus*, en el primer caso, y *Aster* en el segundo. No todas las especies que se conocen en estos géneros son concentradoras, como ha probado Trelease (38 y 39), en ensayos artificiales de cultivo, con medios enriquecidos en selenio utilizable.

Basados en las observaciones citadas, Beath, Gilbert y Eppson (40), estudiaron 563 plantas nativas que comprenden diversas especies de los géneros *Stanleya*, *Oonopsis*, *Xilorrhiza* y *Astrágalus*, de los estados seleníferos de los E.E. U.U., formado por : Arizona, California, Colorado, Idaho, Montana, Nevada, New México, North Dakota, Oregón, South Dakota, Texas y Utah ; estableciendo cuales son en esas regiones las especies concentradoras y su distribución, con lo cual han podido elaborar un mapa en el que se señalan las zonas afectadas. En su extenso estudio tuvieron en cuenta en cada caso la localidad geológica; el tipo de roca, formación geológica y edad de la roca o suelo de creci-

miento; el estado de crecimiento del vegetal; la parte del mismo analizada y la concentración de selenio, expresada en partes por millón.

Lakin y Hermann (41), han establecido cuales son las especies norteamericanas absorbedoras de selenio, dentro del género *Astrágalus*, señalando al *Bisulcati*, *Galegiformes*, *Ocreati*, *Podo*, *Sclerocarpi*, *Prensii* y *Lonchocarpi*, con tal carácter.

Es común que estas especies, que crecen en suelos que contienen de 0,04 a algunas partes por millón de selenio, lleguen a tener desde 30 a varios millares de partes por millón de dicho elemento. Robinson y Edgington (42), señalan el caso de un *As-trágalus* que contiene 14.900 ppm. de selenio.

De los estudios indicados, ha surgido la recomendación para predecir la existencia de suelos seleníferos, de observar el tipo de vegetación que desarrolla, y muy especialmente la existencia o no de las especies "concentradoras" o "indicadoras" .-

3) SELENIO EN GRANOS Y PASTOS .-

Aunque los principales estudios sobre la absorción de selenio han sido referidos casi exclusivamente al trigo, todos los granos acumulan selenio, como ha sido probado con el maíz y la cebada.

Desde que Robinson caracterizó selenio en los trigos llamados tóxicos, la publicación más importante aparecida sobre el contenido en selenio de trigos de diferentes partes del mundo, se debe también a Robinson (43). En sus conclusiones, afirma, que tales trigos del comercio contienen de 0,1 a 1,9 ppm. de selenio y que en caso de ausencia, ello se debe al hecho de haber realizado la determinación utilizando poca cantidad de muestra.

Algunos trigos del sudoeste de los Estados Unidos, procedentes de zonas seleníferas, contienen de 2,7 a 63 ppm., aunque la mayor parte de estas regiones dan valores comprendidos entre 3 y 8 partes por millón.

Vinculando los contenidos en selenio con ensayos biológicos de intoxicación, sobre animales de experimentación, considera no tóxicos los trigos que contengan no más de 2 ppm. del mismo.

El siguiente cuadro da idea del contenido en selenio de trigos de distintas partes del mundo, que ha sido tomado del trabajo anteriormente citado.

PROCEDENCIA	SELENIO PPM.
Nueva Gales, Australia	0,6
Argentina .	0,4
Argentina	0,6
Saskatchewan, Canadá	1,9
Territorio de la Pampa, Arg.	0,8
Territorio de la Pampa, Arg.	0,6
Nueva Gales, Australia	0,7
San Jacinto, México	0,6
Sud Africa	0,2
Sud Africa	0,2
España	0,6
España	0,8
España	0,2
North Dakota	0,3
Harina, North Dakota	0,2
Zona de Canterbury, N. Zelandia	0,4
Nueva Gales, Australia	0,2
Nueva Gales, Australia	0,5
Nueva Gales, Australia	0,4
Nueva Gales, Australia	0,1
Nueva Gales, Australia	0,4
Nueva Gales, Australia	0,6
Harina, Maryland	0,1
Maryland	0,1

PROCEDENCIA	SELENIO PPM.
Virginia	0,1
Virginia	0,2
Maryland	0,2
Virginia	0,2
Hungría	0,4
Hungría	0,3
España	0,4

Los máximos contenidos observados en trigos de cosechas normales, son muy bajos en relación al observado en plantas "indicadoras"; ensayos de crecimiento en medios artificiales enriquecidos con seleniato de sodio, efectuados por Hurd-Karrer (44), produjeron trigos hasta con 220 ppm. de selenio. Como se verá más adelante, estos bajos valores han sido siempre un obstáculo en la resolución del problema del estado de combinación del selenio absorbido por los trigos.

En general, los pastos que crecen en los mismos suelos que desarrollan los trigos ricos en selenio, contienen más de dicho elemento que éstos; los máximos alcanzan a 100 partes por millón. Son precisamente estos vegetales los principales responsables del llamado "alkali disease" del ganado .

4) SOBRE EL ESTADO DE COMBINACION DEL SELENIO EN
LOS VEGETALES.-

Cameron (loc. cit. 2), en 1880, atribuyó la toxicidad de vegetales por absorción de selenio, a la sustitución del azufre orgánico de los mismos, por dicho elemento. El material más usado para tratar de ver el estado de combinación del selenio en vegetales ha sido siempre el trigo. Los intentos realizados para aislar los probables componentes que contengan selenio, han fracasado con este material y sin duda ello es debido al pequeño contenido en selenio, de los trigos. En el mejor de los casos la relación molar selenio es a azufre (Se/S), es de sólo 1 es a 148; la posibilidad de obtener trigos muy ricos en selenio, en cultivos artificiales, parece no tener éxito pues cuando los medios nutrientes son muy ricos en seleniatos, el grano del vegetal alcanza un máximo de contenido en selenio (aproximadamente 200 ppm., Hurd-Karrer, loc. cit. 44) y el vegetal muere, con evidentes signos de clorosis.

Hord, Nelson y Hones (45), hidrolizaron un gluten procedente de un trigo con aproximadamente 20 ppm. de selenio, con ácido sulfúrico al 40 %, y estudiando el hidrolizado, encontraron que la mayor parte del selenio se acumulaba en la fracción llamada de la leucina, que además contenía valina, fenilalanina y trazas de otros aminoácidos. Confirmaron la presencia de selenio en esta fracción por vía biológica, y también probaron que la fracción de ácidos aminodicarboxílicos no contenía selenio.

Horn, Jones y Gersdorff (46), posteriormente hidrolizaron gluten de un trigo tóxico, con pepsina, separando el hidrolizado en cuatro fracciones, una de las cuales, que representa el 11,5 % del gluten, contiene el 58 % del selenio total y el 10,5 % de la cistina total. Esto prueba que más de la mitad del selenio de un gluten tóxico, puede ser concentrado en una pequeña fracción de hidrólisis, que comprende la cistina.

Que el selenio de un trigo está combinado en la fracción proteica del mismo es casi seguro y existe también un estrecho paralelismo entre la distribución del azufre y del selenio, en los trigos, como puede verse a continuación :

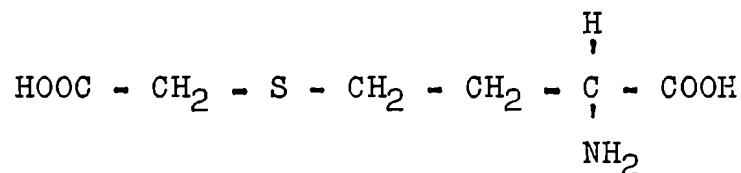
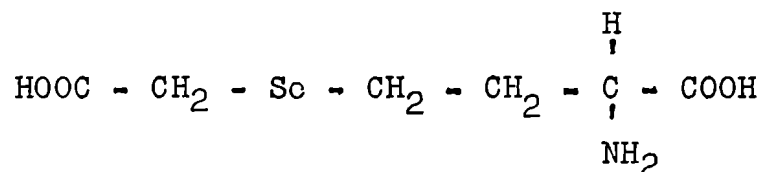
Azufre (distribución)	Selenio (distribución) (Robinson, loc. cit.43)
Trigo entero 0,194 %	Trigo entero 26 ppm.
Harina 0,18 ‰	Gluten121 ppm.
Salvado 0,24 ‰	Salvado 22 ppm.
Gluten 0,95 ‰	Almidón 5 ppm.
Mineral 4 a 5 % del total	
Azufre de cistina el 50 % del total en harina.	

Puede observarse la concentración del selenio y del azufre en el gluten. La mayor parte del azufre de un trigo es orgánico y lo mismo sucede con el selenio, ya que como ha sido citado (46), el 58 % del selenio total se encuentra en una fracción de aminoácidos que corresponde a la cistina. También el contenido

en azufre es ligeramente menor en la gliadina que en la gluteni-
na y análogo comportamiento ha sido observado con respecto al
selenio.

Los intentos realizados por Horn y Jones (47), en
1941, para aislar un compuesto que contuviese selenio, a partir
de un vegetal tóxico, tuvieron éxito empleando como materia pri-
ma al *Astrágalus pectinatus*, con aproximadamente 2.000 ppm. de
selenio.

Los autores citados, afirman haber aislado en estado
cristalino, la asociación de dos aminoácidos isomorfos, uno que
contiene selenio y otro azufre, en la proporción de dos moles del
primero para un mol del segundo, cuyas estructuras son las siguien-
tes :



Los autores citados suponen que muy probablemente el
selenio de granos tóxicos, en general, estén asociados a las pro-
teínas como un aminoácido de estructura similar.

Horn, Jones y Ringle (48), han aislado un aminoáci-
do azufrado de idéntica estructura a partir de la lana, al que
llamaron lantionina. El aminoácido que contiene selenio ha sido
sintetizado por Du Vigneaud y Brown (49).-

5) SOBRE LA INTOXICACION DEL GANADO POR EL SELENIO

Se conocen dos tipos de intoxicación del ganado, el llamado crónico ("alkali disease") que se observa por alimentación, durante semanas, con granos y forrajes que contengan de 20 a 30 ppm. de selenio, y la llamada intoxicación aguda ("blind staggers") producida por ingestión de los vegetales concentradores o "indicadores", como ser Astrágalus y Asters, que pueden contener hasta varios millares de partes por millón de selenio. La sintomatología de estos dos tipos de intoxicación son bien diferentes, aunque su patología tiene muchos puntos de contacto.

La intoxicación crónica se manifiesta principalmente por la pérdida, en el caballo, de las cerdas largas del cuello y cola, por el crecimiento exagerado de los vasos, exfoliación y ulceración de los mismos e imposibilidad de andar. Se ha observado que animales con intoxicación crónica procrean otros que al nacer ya lo hacen con la sintomatología de la intoxicación.

En la intoxicación aguda la muerte es rápida después de la ingestión de vegetales tóxicos y no aparecen los síntomas de la intoxicación crónica. Se observa que los animales, sin llegar a estar ciegos, tienen gran dificultad en la visión y tendencia a andar en círculo.

Las aves que se alimentan con granos tóxicos producen huevos, que por incubación desarrollan su embrión, la mayoría de los cuales mueren prematuramente. Muchos de los síntomas de los dos tipos de intoxicación del ganado han sido reproducidos artificialmente con dietas enriquecidas en selenitos y seleniados, y los fenómenos observados en la incubación de huevos procedentes de aves intoxicadas, se reproducen por incubación de huevos normales.

adicionados de cantidad apropiada de selenito en su cámara de aire.

La toxicidad de los compuestos de selenio (dosis mínima letal) ha sido establecida para numerosos animales y expresadas en miligramos de selenio por kilogramo de peso. Cuando el compuesto tóxico administrado es selenito de sodio, por vía subcutánea, intraperitoneal o endovenosa, es la siguiente †

rata	3,0 a 5,7
conejo	0,9 a 1,5
perro	2,0
caballo	4,4
mula	3,3
vaca	11,0
cerdo	15,0

Los selenitos son más tóxicos que los seleniados, el selenio elemental no es tóxico y los compuestos orgánicos de selenio (selenio de vegetales) son de toxicidad intermedia entre los selenitos y seleniados. Moxon (50) ha encontrado este comportamiento para la d-l-selenocistina sintética.

Una descripción detallada de estas afecciones, como así mismo un resumen de la literatura vinculada a las mismas, ha sido dada por Moxon y Rhian (51) .-

6) EL PROBLEMA DEL SELENIO Y LA SALUD PUBLICA .-

En las zonas de los Estados Unidos llamadas tóxicas, los habitantes, han sido utilizados para tratar de estudiar en ellos fenómenos naturales de intoxicación. Hasta el presente no ha sido encontrada la sintomatología humana correspondiente. Quizá ello es debido a que es difícil en el hombre, alcanzar niveles tóxicos en sus dietas, los que por otra parte no son conocidos.

De todos modos en los Estados Unidos, las zonas llamadas tóxicas han sido declaradas inapropiadas para el cultivo de cereales, con el propósito de disminuir el contenido en selenio de las dietas humanas.

El problema del selenio puede concretarse así : " Los suelos derivados de ciertas formaciones geológicas son ricos en selenio utilizable por las plantas. La concentración de selenio en tales vegetales alcanzan niveles tóxicos para los animales que los consumen y como consecuencia pueden producirse considerables pérdidas en el ganado y directa o indirectamente peligros para la salud pública .-

I I - DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL .-

El problema del selenio no ha sido aún abordado en la Argentina. Teniendo en cuenta que ya no cabe dudar que el contenido en selenio de un trigo, es uno de los factores que contribuyen a la determinación de su calidad y siendo el nuestro un país triguero, hemos considerado en primer término, la determinación del contenido en selenio de los trigos argentinos.

Con ese objeto se han hecho las determinaciones sobre muestras proporcionadas por la Comisión Nacional de Granos y Elevadores (M. de Agricultura), que corresponden a las variedades cosechadas en mayor tonelaje, en cada departamento de provincia o territorio triguero.

En total se analizaron cien muestras, con la técnica que más adelante se detalla. Los resultados, expresados en partes por millón de selenio, figuran a continuación :

PROVINCIA DE BUENOS AIRES.

PARTIDO O DEPARTAMENTO	VARIEDAD	SELENIO PPM.
Tres Arroyos	Superhard Blackhull	0,08
Necochea	" "	0,12
Cnel. Dorrego	" "	0,00
Cnel. Fringles	" "	0,08

Provincia de Buenos Aires .

PARTIDO O DEPARTAMENTO	VARIEDAD	SELENIO PPM.
Lobería	Superhard Blackhull	0,08
Villarino	Eureka F. C. S.	0,12
Cnel. Suárez	Superhard Blackhull	0,00
Bahía Blanca	" "	0,12
C. de Patagones	Klein Otto Wulff	0,00
Saavedra	Superhard Blackhull	0,00
Laprida	" "	0,15
Juárez	Eureka F. C. S.	0,00
Balcarce	" " " "	0,12
Pergamino	Klein 32	0,00
Bragado	" "	0,00
Gral. Viamonte	" "	0,00
Alberti	" "	0,00
Salto	" "	0,00
Junín	" "	0,00

Provincia de Buenos Aires .

PARTIDO O DEPARTAMENTO	VARIEDAD	SELENIO PPM.
Lincoln	Klein 32	0,00
Gral. Villegas	" "	0,15
Bartolomé Mitre	Klein Amalia Klein	0,19
Chacabuco	" " "	0,00
Pehuajó	Superhard Blackhull	0,00
Navarro	Klein 32	0,00
Colón	Klein Amalia Klein	0,12
L. N. Alen	Klein 32	0,00
J. Pinto	" "	0,08
González Chávez	Superhard Blackhull'	0,00
Tornquist	" "	0,08
Puan	" "	0,00
Tandil	Klein Otto Wulff	0,00
Gral. Pueyrredón	La Previsión 25	0,08
Gral. Alvarado	" " "	0,00

Provincia de Buenos Aires.

PARTIDO O DEPARTAMENTO	VARIEDAD	SELENIO PPM.
Azul	Superhard Blachull	0,08
Caseros	" "	0,08
Olavarría	" "	0,08
Bolívar	" "	0,00
Gral. Arenales	Klein 32	0,08
25 de Mayo	" "	0,00
Rojas	" "	0,00
9 de Julio	Klein 47	0,00
Chivilcoy	Klein 32	0,08
San Nicolás	Klein 47	0,08
Gral. Uriburu	Sinvalocho M. A.	0,08
Baradero	Klein Amalia Klein	0,00
San Pedro	Sinvalocho M. A.	0,00
Ramallo	38 M. A.	0,00
C. Caseros	Klein Amalia Klein	0,00

Provincia de Buenos Aires.

PARTIDO O DEPARTAMENTO	VARIEDAD	SELENIO PPM.
Carmen de Areco	Klein Amalia Klein	0,08
Carlos Tejedor	Klein 32	0,00
Magdalena	" "	0,12
T. Lauquen	Eureka F. C. S.	0,00
E. de la Cruz	Klein Amalia Klein	0,00
Saladillo	38 M. A.	0,08
S. A. de Gilos	Klein 32	0,00
Juárez Celman	" "	0,00

PROVINCIA DE SANTA FE.

<u>PARAIDO O DEPARTAMENTO</u>	<u>VARIEDAD</u>	<u>SELENIO PPM.</u>
San Martín	38 N. A.	0,15
Iriondo	" " "	0,08
San Gerónimo	" " "	0,12
Castelianos	" " "	0,00
Gral. López	" " "	0,08
Caseros	" " "	0,08
Belgrano	" " "	0,00
Constitución	" " "	0,00
San Lorenzo	" " "	0,15
Las Colonias	" " "	0,08
San Cristobal	" " "	0,08
Rosario	" " "	0,15
La Capital	" " "	0,12

PROVINCIA DE CORDOBA .

<u>PARTIDO O DEPARTAMENTO</u>	<u>VARIEDAD</u>	<u>SELENIO PPM.</u>
Río Cuarto	Klein 32	0,00
Calamuchita	Klein 47	0,00
Río Primero	Klein 32	0,19
Tercero Arriba	" "	0,08
Tercero Abajo	" "	0,15
San Justo	" "	0,08
M. Juárez	" "	0,00
Unión	" "	0,08
Río Segundo	" "	0,08

GOBERNACION DE LA PAMPA

PARTIDO O DEPARTAMENTO	VARIEDAD	SELENIO PPM
---------------------------	----------	----------------

Atreucó	Eureka F. C. S.	0,59
---------	-----------------	------

Guatraché	C. S. S. S.	0,70
-----------	-------------	------

Trenel	C. S. S. S.	0,70
--------	-------------	------

Quemú - Quemú	C. S. S. S.	0,39
---------------	-------------	------

Conhella	C. S. S. S.	0,63
----------	-------------	------

Realicó	C. S. S. S.	0,95
---------	-------------	------

PROVINCIA DE ENTRE RIOS.

PARTIDO O DEPARTAMENTO	VARIEDAD	SELENIO PPM.
Concordia	Sinvalocho M. A.	0,08
Rosario Tala	" " "	0,19
Gualeguay	" " "	0,15
La Paz	" " "	0,19
Gualeguaychú	" " "	0,08
Colón	" " "	0,00
Victoria	" " "	0,19
Diamante	" " "	0,08
Nogoyá	" " "	0,00
Paraná	" " "	0,00
Villaguay	" " "	0,00
C. del Uruguay	" " "	0,00

PROVINCIA DE SANTIAGO DEL ESTERO

PARTIDO O
DEPARTAMENTO

VARIEDAD

SELENIO
PPM.

Rivadavia

38 M. A.

0,15

Belgrano

38 M. A.

0,15

Este primer informe no puede considerarse definitivo, ya que los departamentos productores de trigo, en la cosecha 1942 - 1943, que es la estudiada, no son todos los que habitualmente comprende la zona llamada triguera. Será necesario completar con las muestras provenientes de otros departamentos, que han producido trigo en otras cosechas. Así mismo existen en el país pequeñas zonas de producción local, no comprendidas en la zona llamada triguera, de las cuales se espera poder conseguir muestras de trigo.

Los valores encontrados son en su total bajos y los trigos caen fuera de los límites de los llamados "tóxicos". Los valores más altos corresponden a los cosechados en la Gobernación de la Pampa, siendo muy de acuerdo con los consignados por Robinson (loc. cit. 43), quien analizó dos trigos argentinos de ese territorio.

Si bien la zona triguera actual parece no ser tóxica, existen en el país grandes extensiones de suelos actualmente explotados. Varios son los caminos que han sido señalados para detectar suelos seleníferos, pero el más sencillo y directo consiste en averiguar si en tales suelos crecen o no las llamadas especies vegetales concentradoras.

Burkart (52), en su obra "Las Leguminosas Argentinas", señala que en el país no crece ninguna de las especies concentradoras conocidas en los Estados Unidos, señalando también que el género *Astrágalus* tiene en la Argentina una vasta distribución en la parte occidental, andina y patagónica (Jujuy hasta Tierra del Fuego), faltando en Misiones, Chaco, Mesopotamia y

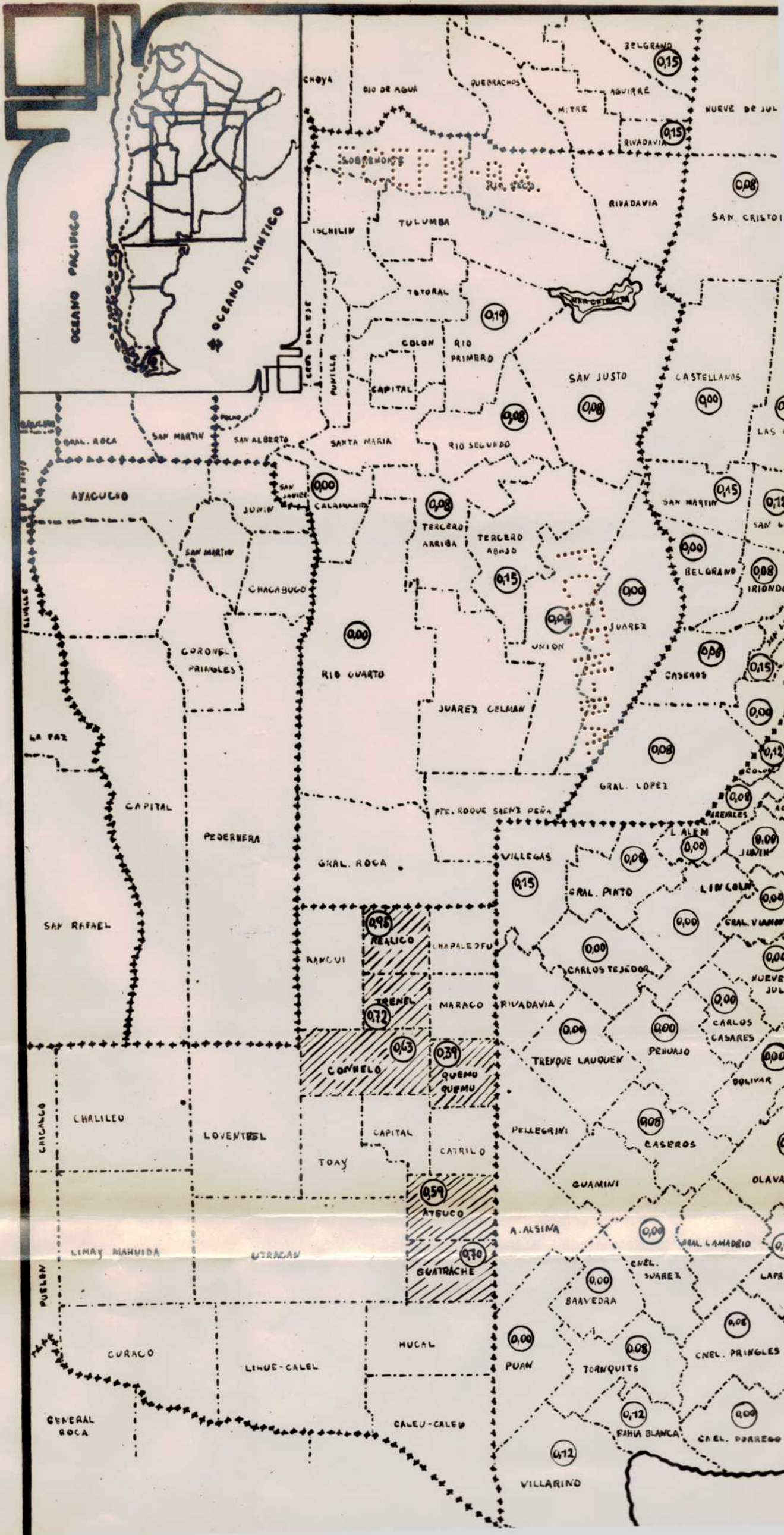
Pradera Pampeana. Hasta 1943 se conocían en la Argentina unas cincuenta especies de *Astrágalus*, distribuidas especialmente en Tucumán, Salta, Jujuy y las provincias andinas.

Las especies de *Astrágalus* argentinas, principalmente las del noroeste, se conocen con los nombres de "garbancillo", "garbanzo" y "yerba loca" y se afirma que los animales que las ingieren enloquecen y mueren. Awschalom (53), en 1928, encontró que el *Astrágalus unifolius*, contiene saponinas de carácter glucosídicas, tóxicas para conejos y cobayos.

Giusti, en 1938, analizó el *Astrágalus bergii*, encontrando que contenía un glucósido cianogenético, que afirma, es el causante del envenenamiento de bovinos, ovinos y suinos. Monticelli (54), afirma que este mismo *Astrágalus* produjo gran mortandad de ganado en el sud de San Luis, en el año 1931, y que el *Astrágalus atuelii* es igualmente tóxico.

En el Perú también se conoce la toxicidad de las especies de *Astrágalus*, para con caballos y vacunos; Herrera (55), menciona el *Astrágalus garbancillo*, así : "Planta muy perjudicial para la ganadería, produce en los caballos que se alimentan con ella la ceguera y el atontamiento". Estos síntomas coinciden prácticamente con los descriptos en los Estados Unidos, para la intoxicación aguda por la ingestión de *Astrágalus* tóxicos, conocida con el nombre de "blind staggers" .

Por estas razones es que juzgamos de interés, determinar selonio en todas las especies de *Astrágalus* argentinos , pues si bien es cierto que no comprenden a las especies tóxicas norteamericanas, podría ser que en este país, fueran otras las especies concentradoras .-



OCEANO PACIFICO

OCEANO ATLANTICO

AYACUCHO

AYACUCHO

LA PAZ

SAN RAFAEL

CHICALO

LIMAY MAHUIDA

CURACO

GENERAL ROCA

CHOCAYA

RIO DE AGUA

QUEBRACHOS

MITRE

AGUIRRE

NUOVE DE JUL

SOBERANOS

RIVADAVIA

SAN CRISTOBAL

ISCHILIM

TULUMBA

RIVADAVIA

TOTORAL

COLON

RIO PRIMERO

SAN JUSTO

CASTELLANOS

CAPITAL

SANTA MARIA

RIO SEGUNDO

GRAL. ROCA

SAN MARTIN

SAN ALBERTO

SAN MARTIN

SANTA MARIA

RIO SEGUNDO

SAN JUSTO

CASTELLANOS

CALAMUCHIT

TERCERO ARRIBA

TERCERO ABAJO

SAN MARTIN

SAN MARTIN

SAN MARTIN

CHACABUCO

TERCERO ARRIBA

TERCERO ABAJO

BELGRANO

IRIOPONDO

CORONEL PRINGLES

RIO CUARTO

UNION

JUAREZ

CASEROS

JUAREZ GELMAN

GRAL. LOPEZ

CAPITAL

PEDERERA

PTE. ROQUE SAENZ PEÑA

VILLEGAS

GRAL. PINTO

L. ALEM

JUBIN

SAN RAFAEL

GRAL. ROCA

REALICO

CHAPALEOFU

GRAL. PINTO

L. ALEM

JUBIN

RAMQUI

TRENEL

MARAGO

RIVADAVIA

CARLOS TEJEDOR

NUEVE DE JULIO

CARLOS CASARES

COMBELED

QUEMU QUEMU

TREQUE LAUQUEN

PENARZO

BOLIVAR

BOLIVAR

CHICALO

CHALILEO

LOVENTEL

CAPITAL

CATRILEO

PELEGRINI

CASEROS

GUAMINI

OLAVARRIA

LIMAY MAHUIDA

UTRACAY

ATSUCO

GUATRACHE

A. ALSINA

CENEL SUAREZ

GRAL. LAMADRID

LAPRIDA

PUEBLIN

CURACO

LINDE-CALEL

HUCAL

PUAN

SAAVEDRA

TORQUITOS

CNEL. PRINGLES

GENERAL ROCA

LINDE-CALEL

CALEU-CALEU

PUAN

TORQUITOS

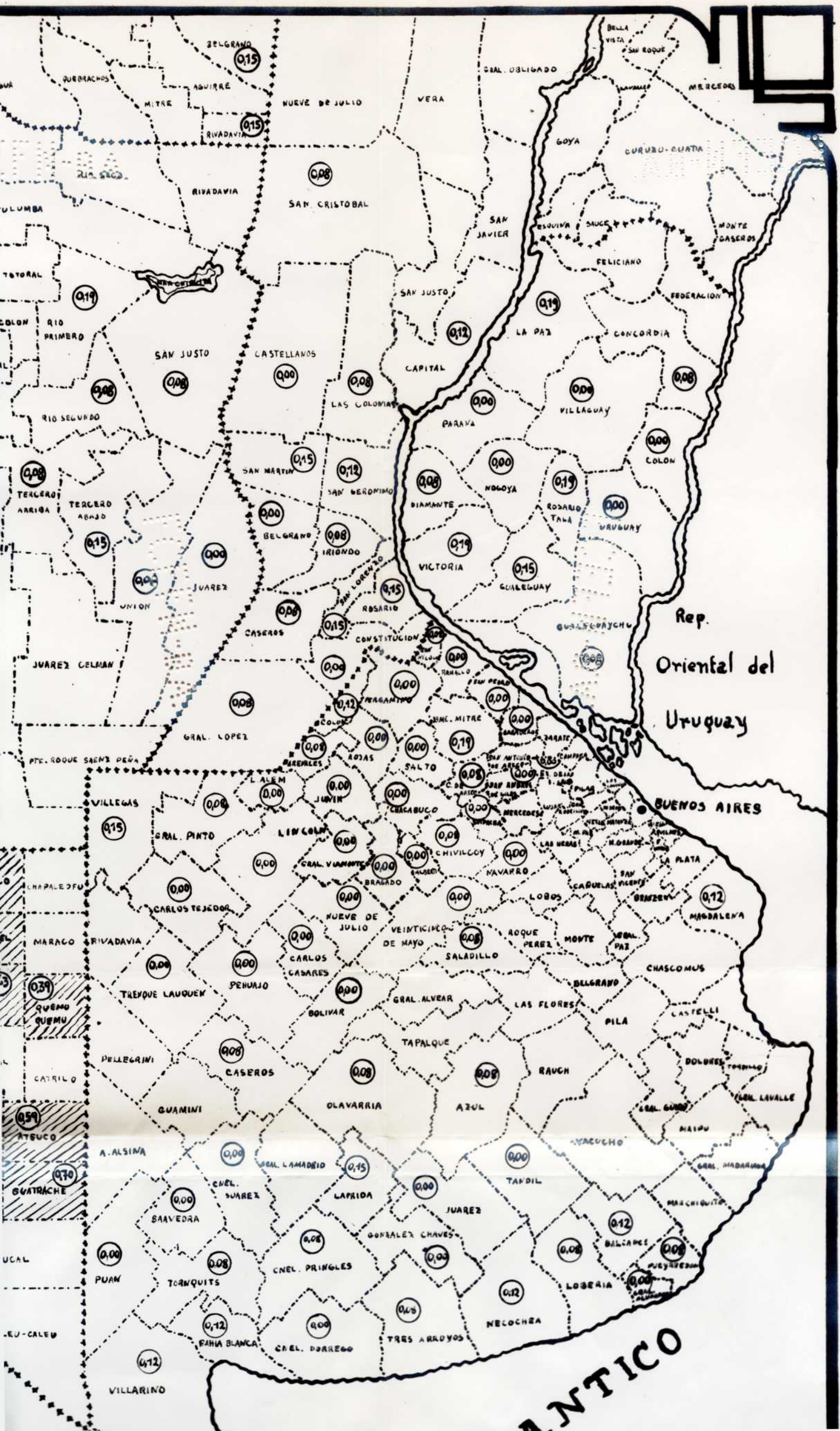
CNEL. PRINGLES

CNEL. PRINGLES

VILLARINDO

FAHIA BLANCA

CNEL. DURAZZO



Rep.
Oriental del
Uruguay

BUENOS AIRES

ANTICO

BELGRANO 015

RIVADAVIA 015

SAN CRISTOBAL 008

019

SAN JUSTO 008

CASTELLANOS 000

CAPITAL 008

LA PAZ 012

VILLAGUAY 008

CONCORDIA 008

008

008

008

000

008

008

000

000

000

000

000

008

008

015

012

008

008

019

000

019

000

015

000

008

008

015

019

015

000

000

000

000

008

015

008

015

008

019

015

000

000

008

008

008

015

008

015

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

015

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

008

012

008

008

008

008

008

008

008

008

008

012

008

008

008

008

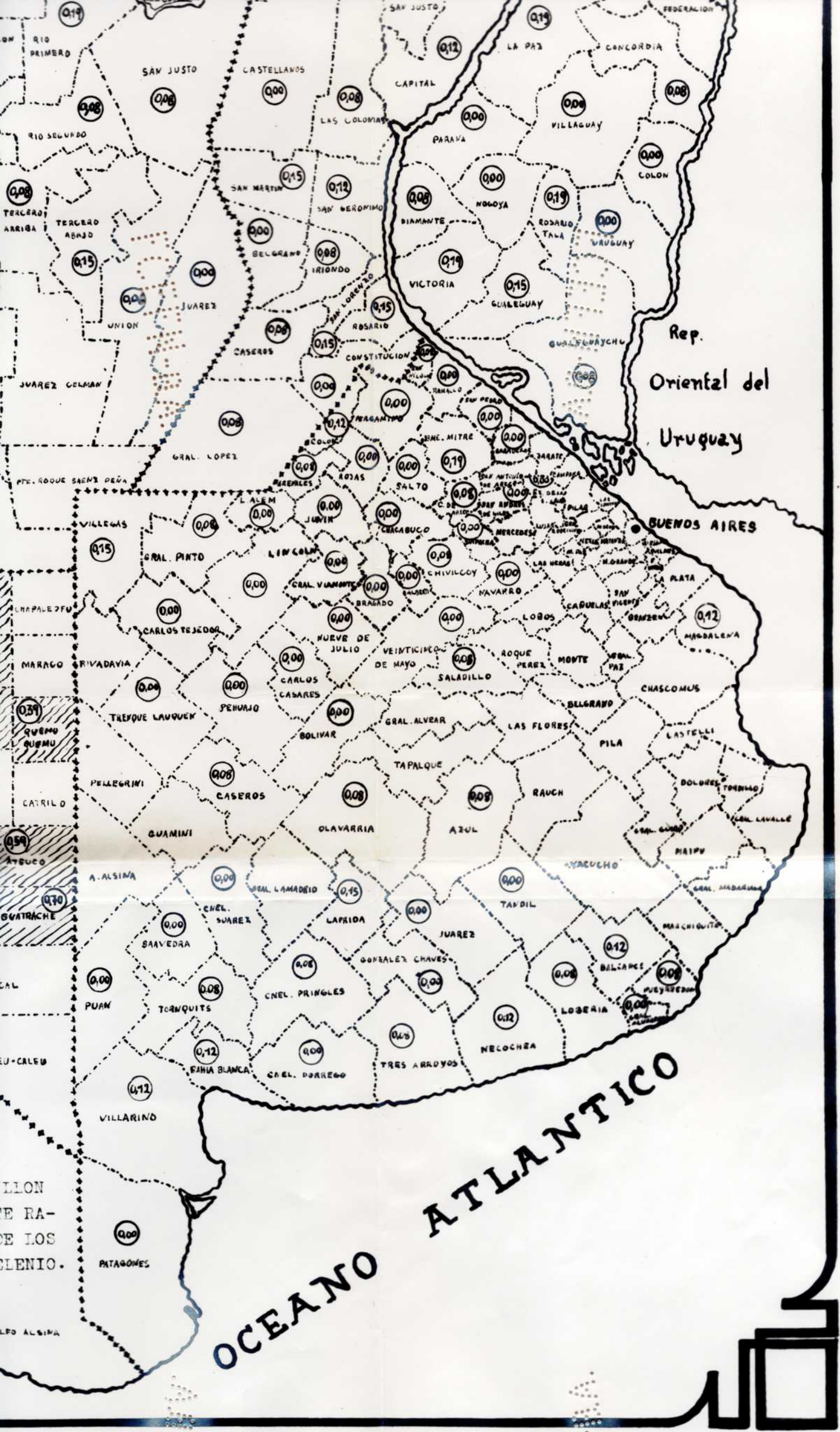
008

008

008

008

008



Rep.
Oriental del
Uruguay

BUENOS AIRES

OCEANO ATLANTICO

SAN JUSTO

CASTELLANOS

CAPITAL

LA PAZ

CANCORDIA

0,08

0,00

0,08

0,12

0,08

0,08

0,08

0,00

0,08

0,00

0,00

0,00

0,08

0,15

0,12

0,08

0,19

0,00

0,15

0,00

0,08

0,19

0,15

0,00

0,00

0,15

0,15

0,00

0,00

0,00

0,08

0,00

0,12

0,00

0,00

0,00

0,08

0,00

0,00

0,19

0,00

0,00

0,08

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,08

0,00

0,00

0,19

0,00

0,00

0,08

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,15

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,12

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,15

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,12

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,12

0,00

0,00

0,12

0,00

0,00

0,00

0,12

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

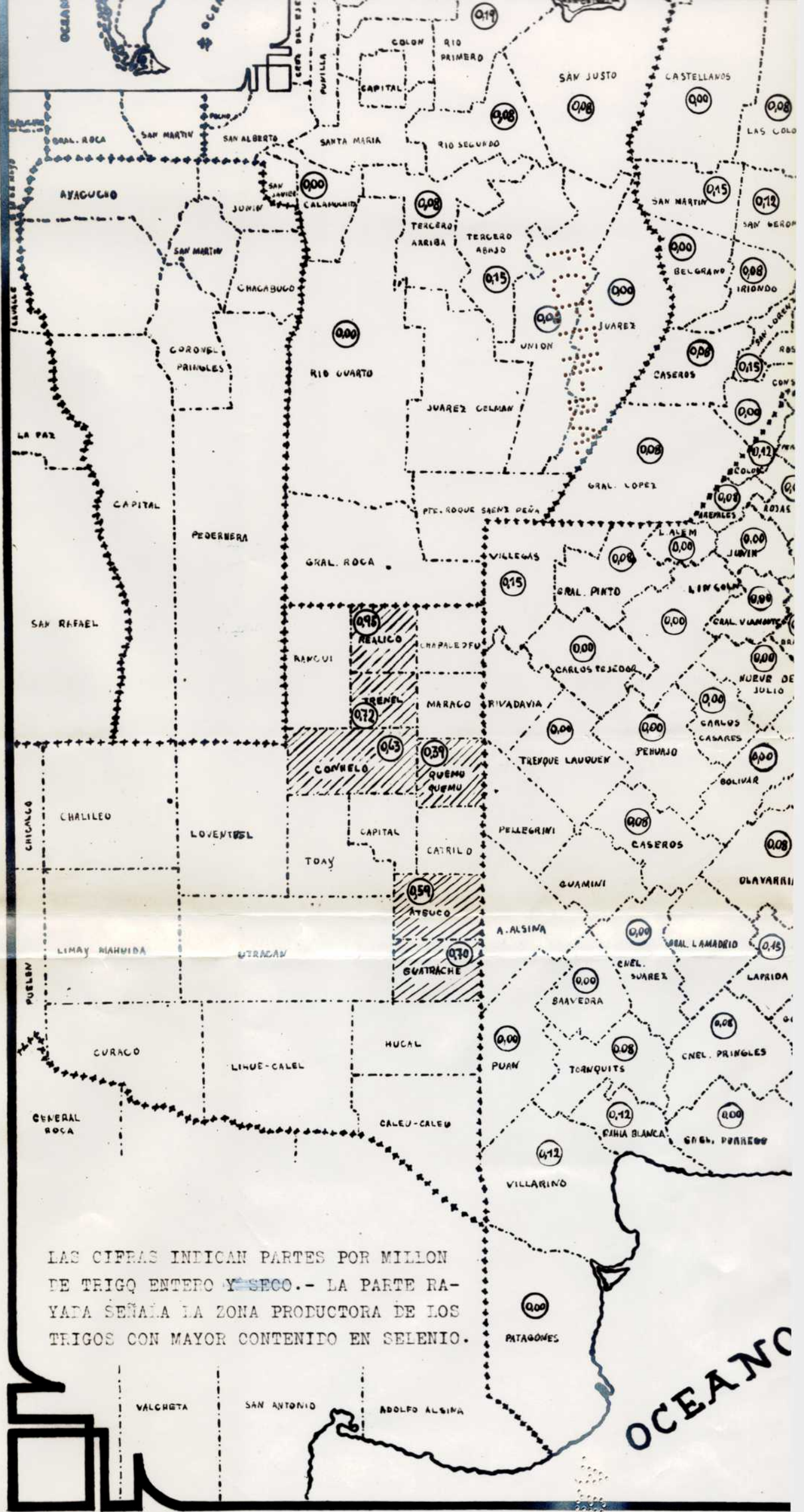
0,00

0,00

0,00

0,00

0,00



LAS CIFRAS INDICAN PARTES POR MILLON DE TRIGO ENTERO Y SECO. - LA PARTE RAYADA SEÑALA LA ZONA PRODUCTORA DE LOS TRIGOS CON MAYOR CONTENIDO EN SELENIO.

I I I - PARTE EXPERIMENTAL .-

1) METODO UTILIZADO EN EL DOSAJE DE SELENIO .-

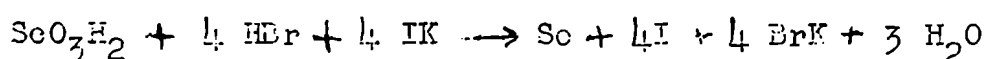
El metodo utilizado en la determinación del contenido en selenio de los trigos analizados en este trabajo, fué el adoptado oficialmente por la "Association of Official Chemist" (56) divergiendo unicamente en la etapa final del proceso, para la cual se utilizó la modificación dada por Klein (57) y empleada por Bianchi (58), en la determinación del contenido del mismo elemento en azufre. Este mismo autor y Schicht (59), emplearon como reactivo de redisolución del selenio, solución bromoclorhídrica. Vara (60), posteriormente pudo probar que el medio clorhídrico en este proceso de redisolución, afecta los resultados por defecto, siendo los errores fundamentalmente dependientes del tiempo que transcurre entre la redisolución y la eliminación del exceso de bromo, por el añadido de fenol. Supuso que los errores eran debido a que en este medio el selenio pasa parcialmente a selenio VI con lo cual aparecen seleniados, que solo liberan iodo muy lentamente por añadido de ioduro de potasio. Demostró también que la redisolución con reactivo bromoclorhídrico puede ser usada sin inconvenientes, cuando se adiciona a este reactivo un gran exceso de bromuro de potasio. Salas (61), posteriormente verificó las observaciones de Vara, demostrando que efectivamente ocurría la parcial transformación a selenio VI, a travez de la formación de seleniato de bario. Explicó esta transformación como debida al mayor potencial de oxidación de la solución bromoclorhídrica, y aconsejó para eliminar los errores dos procedimientos : uno, por aumento de acidez en la redisolución y otro, por el ya citado añadido de bromuro de potasio.

El procedimiento de dosaje de selenio en sustancias orgánicas comprende :

- a - Mineralización de la sustancia orgánica.
- b - Destilación del selenio como tetrabromuro.
- c - Reducción a selenio metálico y filtración.
- d - Redisolución y titulación.

En el método oficial del A. O. A. C., en la etapa final el selenio, en forma de ácido selenioso, es titulado por iodimetría, utilizando un exceso de tiosulfato sódico y valorando por retorno con una solución de iodo, usando como indicador del punto final de la reacción almidón (reacción de Morris - Fay).

Klein, con el objeto de evitar el uso de dos soluciones valoradas (iodo y tiosulfato), y volúmenes considerables de reactivos, efectúa en la determinación micro volumétrica de selenio, el dosaje directo del iodo puesto en libertad, por agregado de un exceso de ioduro de potasio, con una solución valorada de tiosulfato sódico y almidón como indicador, de acuerdo a la siguiente reacción :



Según manifiesta el mismo Klein, esta técnica es aplicable sin errores importantes cuando se dosan cantidades de selenio comprendidas entre 1 y 10 microgramos. En este proceso el selenio precipitado ocluye partículas de iodo que según Klein impiden la correcta titulación cuando se trata de cantidades muy superiores a los 10 microg.. En general el punto final queda dado por el pasaje del tono azul (almidón) a distintos tonos amarillos que dependen de la cantidad de selenio presente.

DESCRIPCION DEL METODO.

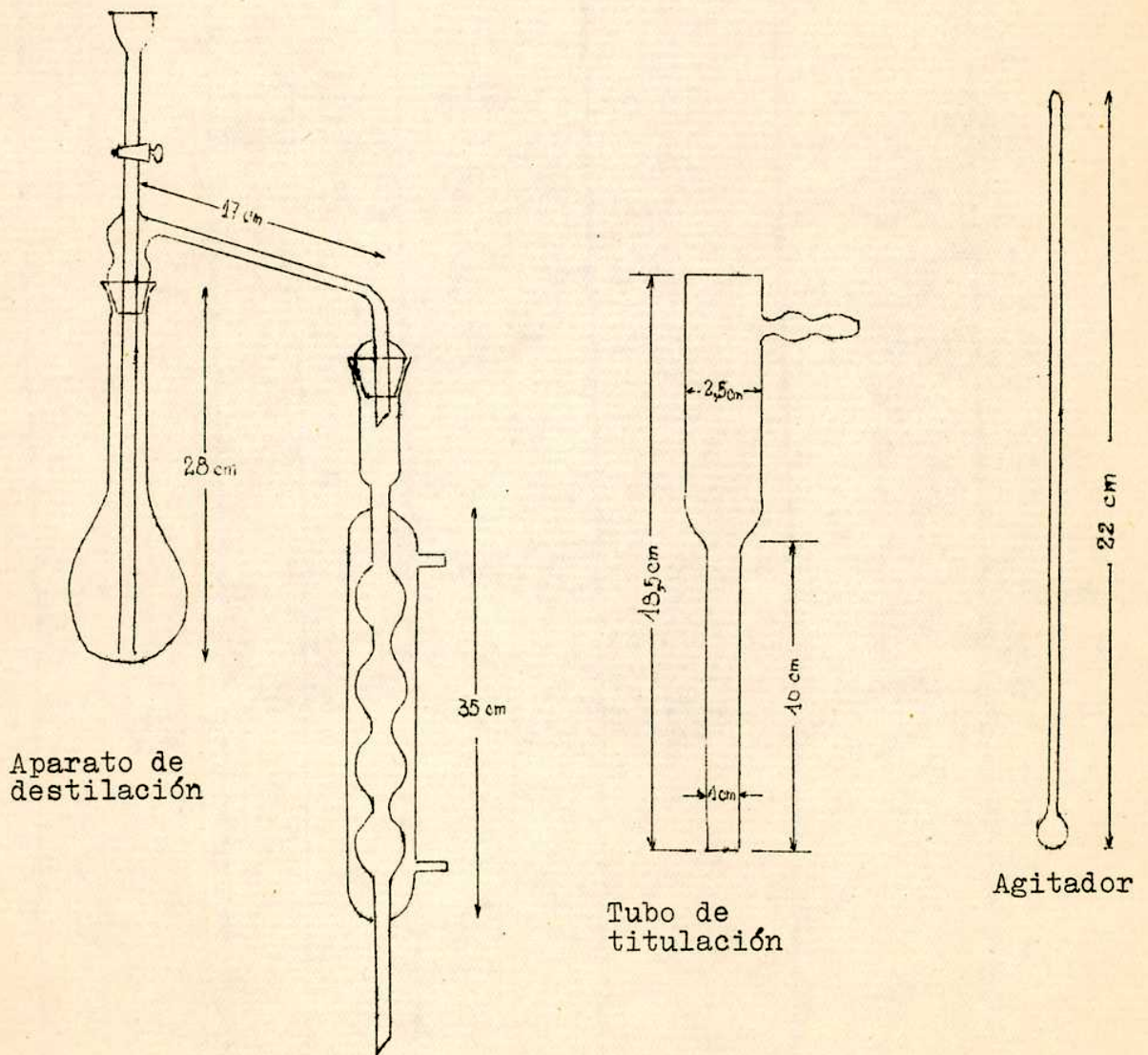
A) Reactivos .-

- a) Solución sulfonítrica : a 50 ml de ácido sulfúrico concentrado p.a., libre de selenio, se agregan 100 ml de ácido nítrico D. 1,40 .-
- b) Solución fijadora de óxido de mercurio : Se disuelve óxido mercurio en ácido nítrico concentrado, en la proporción del 5 % (peso en volumen) .-
- c) Solución concentrada bromo-bromhídrica : Se mezclan 10 ml de bromo con 990 ml de ácido bromhídrico de punto de ebullición constante (reactivo que contiene el 48 % en peso de ácido) .-
- d) Solución diluida bromo-bromhídrica: A 5 ml de ácido bromhídrico se agregan 10 ml de agua saturada de bromo, y diluye hasta 100 ml con agua.-
- e) Anhídrido sulfuroso : Se usó el gas comercial de cilindro.
- f) Solución de clorhidrato de hidroxilamina : Al 10 % en agua (peso en volumen) .-
- g) Solución de fenol : Al 5 % en agua (peso en volumen) .-
- h) Solución de tiosulfato sódico 0,001 N : Obtenida en el momento por dilución de solución exacta 0,1 N .-
- i) Indicador : Almidón soluble al 5 %o .-
- j) Solución de ioduro de potasio : Al 5 % en agua (peso en volumen) .-

B) Aparatos .-

a) Para la destilación .- Totalmente construido en vidrio Pyrex y de cierres esmerilados, según esquema.

b) Para la titulación .- Tubo de vidrio Pyrex para filtración al vacío, de diámetro menor en la parte inferior, provisto de agitador, según esquema .-



C) Técnica .-

a) Mineralización .

Se colocan 5 g de trigo (exento de semillas extrañas) en un balón Kjeldahl de 500 ml, añadense 10 ml de la solución fijadora de óxido de mercurio seguida de 150 ml de la mezcla sulfonítrica. Se mezcla perfectamente y se lleva a un baño de vapor de agua por 30 minutos, agitando intermitentemente. Luego se prosigue el calentamiento sobre tela metálica y llana regular, hasta que la masa digerida se aclare y se torne después a un color marrón. Se repite esta última operación por lo menos dos veces, hasta que llevado el líquido a desprendimiento de vapores sulfúricos, no se oscurezca. (Es necesario la eliminación del ácido nítrico en exceso, pero debe evitarse un prolongado desprendimiento de vapores sulfúricos, y la total oxidación de la materia orgánica, para que el bromo agregado a continuación no sea reducido por ésta.)

b) Destilación .

Se enfría la masa digerida y se transvasa al balón de destilación utilizando 50 ml de agua en los lavajes. (En el caso de efectuarse la mineralización directamente en el balón de destilación, se agregan los 50 ml de agua a éste, para que el ácido bromhídrico que se adicionará a continuación, destile como líquido y no como vapor) Se agregan unas perlas de vidrio y se conecta el balón

al intermediario y éste a su vez con el refrigerante a bolas, cuyo extremo libre se hace pescar en 5 ml de ác. bromhídrico, contenidos en un matraz elermeyer de 125 ml refrigerado con un baño de agua helada. (El refrigerante se hace pescar en ácido bromhídrico para evitar pérdidas del bromuro de selenio, que destilará a continuación y además para absorber el exceso de bromo a agregarse.)

Se agrega por el tubo intermediario 25 ml. de la solución concentrada bromo-bromhídrica, cerrando inmediatamente la llave del mismo y se comienza la destilación, utilizando al principio poca llama, que se irá aumentando prudencialmente, de manera de poder recoger un volumen de destilado aproximadamente igual a 75 ml, en el término de una hora y media. (En el caso de que no se disponga de ácido bromhídrico de punto de ebullición constante, debe utilizarse un volumen equivalente del ácido bromhídrico menos concentrado, de manera que el destilado tenga siempre una acidez ca. 2,5 N.)

Al comienzo de la destilación se observa desprendimiento de bromo, indicando un exceso de reactivo. Si este no es el caso, se suspende la destilación y una vez frío el contenido del balón, se agrega un adicional de 10 ml del reactivo bromo-bromhídrico. Esta contingencia sucede únicamente si la muestra ha sido insuficientemente mineralizada.

Recogidos los 75 ml de líquido, se suspende la destilación, se desconecta el aparato y se lava el refrigerante

con 2 o 3 porciones de agua de no más de 2 ml cada una, recibíéndolas en el matraz que contiene el destilado.

c) Reducción y filtración .-

Se hace pasar anhídrido sulfuroso por el destilado, hasta medio minuto después de haberse decolorado (reducción del bromo) y añadidos 10 ml de la solución de clorhidrato de hidroxilamina se cubre el matraz con un vidrio de reloj llevándolo a baño de vapor por 30 minutos, término al cual la reducción a selenio metálico es completa. Se deja en reposo unas 12 horas y antes de comenzar la filtración, se enfría en agua con hielo por el término de media hora.

Se filtra el líquido por succión, en un crisol de placa filtrante Schott Jena G 4, se lava el elermeyer y filtro con cinco porciones de 1 ml de agua, vertidos con una pipeta, de manera de poder enjuagar perfectamente la superficie interior de matraz y filtro. Entonces se sopla el matraz con una corriente de aire, para eliminar los últimos vestigios de anhídrido sulfuroso.

d) Redisolución y titulación .-

Se adapta el embudo filtrante al tubo de titulación y se disuelve el selenio en el contenido, con un ml de la solución diluida bromo-bromhídrica, agregada primeramen-

te con una pipeta al matraz, en forma de lavar perfectamente su superficie interior y cuidadosamente transvasada al filtro.

Cuando el selenio ha sido disuelto, (tiempo prudente 5 minutos), se aplica una suave succión y se repite la operación con 1 ml adicional de la solución bromo-bromhídrica diluida (2 ml de la solución diluida bromo-bromhídrica son suficientes para disolver hasta 500 gamas de selenio).

Se homogeniza el filtrado con el agitador y eliminase el exceso de bromo con 3 gotas de la solución de fenol. Valiéndose del agitador se lava las paredes del tubo de titulación varias veces, para eliminar cualquier traza de bromo y se sumerge luego hasta $2/3$ de su longitud, en agua hirviendo, durante cinco minutos, agitando periódicamente. (El calentamiento es necesario para completar la reacción entre el bromo y el fenol.)

Una vez enfriado, se agrega un ml de solución de ioduro de potasio, se agita, deja en reposo un minuto, se agrega 0,5 ml de la solución de almidón y titula con solución de tiosulfato sódico 0,001 N, utilizando una microbureta graduada al centésimo de mililitro, y agitando el líquido después de cada adición.

La titulación se dá por finalizada cuando el color de la solución contenida en el tubo, y observada de arriba hacia abajo, cambia de azul pálido a rojo amarillento. Para el cálculo se tiene en cuenta que 1 ml de la solución 0,001 N de tiosulfato sódico es equivalente a 19,7 microg. de selenio .-

2) DETERMINACION DE SELENIO EN ACIDO SULFURICO.-

De acuerdo con el método que antecede, adoptado en este trabajo, el dosaje de selenio en sustancias orgánicas, vá precedido de una mineralización con una mezcla sulfonítrica, utilizando como fijador del selenio, una solución nítrica de óxido mercúrico.

Antes de comenzar la investigación del contenido de selenio en trigos, fué menester determinar si existía o no dicho elemento en los reactivos citados. Por otra parte un trabajo anterior (loc. cit. 59), deja establecido que utilizando drogas pro-análisis, el ácido sulfúrico es el único que puede contenerlo. En consecuencia se investigó la probable existencia de selenio en ácido sulfúrico de diferentes marcas, por destilación de 50 ml de los mismos con las cantidades de agua, ácido bromhídrico y bromo, estipuladas en el método descrito y operando sobre el destilado en la forma también citada.

Los resultados obtenidos fueron :

MARCA	CALIDAD	SELENIO microg. en 50ml	SELENIO ppm.
Química Labor	Acido sulfúrico puro	19,3	0,20
Duperial	Acido sulfúrico puro para uso laboratorio	7,5	0,07
Shering	Ac. sulfúrico 194-F.-VI Fabric. alemana	1,6	0,01

MARCA	CALIDAD	SELENIO microg. en 50ml	SELENIO ppm.
Merck	Ac. sulfúrico purísimo	0,00	0,00
J. D. Riedel H&Cn Chem.Fabr. Berlín.	Acido sulfúrico puro	32,50	0,35
Westminster	Ac. sulfúrico para análisis	2,60	0,02
Merck	Ac. sulfúrico pro-análisis.	0,00	0,00
Cía Química	Ac. sulfúrico pro-análisis	0,00	0,00

De acuerdo a los resultados obtenidos, se utilizó en las determinaciones ácido sulfúrico pro-análisis Merck y Compañía Química. Dado que las determinaciones sobre trigo requerían gran cantidad de ácido sulfúrico, varios kilogramos del producto elegido fueron mezclados y determinado nuevamente selenio sobre 50 ml de la mezcla, repitiendo este procedimiento por agotamiento de la partida.

Observando el cuadro anterior, se deduce que pueden cometerse grandes errores si no se tiene debidamente en cuenta el contenido en selenio del ácido sulfúrico empleado; pues fren-

te a 5 gamas de selenio que como máximo se encontró en cinco gramos de trigo, pueden estar presentes alrededor de 30 gamas de selenio en los 50 ml de ácido sulfúrico que se emplea en cada destilación. De todos modos lo más correcto es emplear siempre ácido sulfúrico libre de selenio.

3) DETERMINACIONES DE CANTIDADES CONOCIDAS DE SELENIO

CON DESTRUCCIÓN DE MATERIA ORGANICA .-

Antes de efectuar el análisis de los trigos, se creyó conveniente realizar algunas recuperaciones de cantidades conocidas de selenio, añadidas a un soporte orgánico (harina de trigo), cuya carencia del elemento en cuestión había sido previamente establecida.

Para ello fué necesario preparar una solución cuyo contenido exacto en selenio, se conociese. La técnica utilizada en la preparación de la misma, parte del elemento al estado libre, previa eliminación del telurio, como se describe a continuación según Salas (loc. cit. 61) :

Selenio rojo puro precipitado, se purifica por disolución en solución de cianuro de potasio al 10 %, que se lleva a ebullición y mantiene una hora en digestión. Se hace burbujear una corriente de aire durante 6 horas con el objeto de precipitar el telurio y se filtra el residuo insoluble. Entonces el selenio se precipita en el filtrado convenientemente enfriado con hielo, con un exceso de ácido clorhídrico concentrado gota a gota, se filtra por buchner y lava con agua hasta reacción negativa de cloruros. Finalmente se seca al vacío, sobre ácido sulfúrico.

En un vaso de precipitados de aproximadamente 25 ml previamente tarado, se coloca una pequeña cantidad de selenio pesándola exactamente - en nuestro caso 250 mg - que se disuelve por agregado de 10 ml de ácido nítrico concentrado y se evapora

a sequedad en baño de maría. Se efectúan 2 adiciones de 20 ml cada una de ácido clorhídrico concentrado con el objeto de eliminar los nitratos, evaporando cada vez hasta 3 o 4 ml, cuidando de no llegar a sequedad para evitar pérdidas de selenio. Finalmente se transvasó a un matraz aforado - en nuestro caso de 500 ml - con 50 ml de ácido clorhídrico 1:1, lavando cuidadosamente el vasito con agua y llevando a volumen.

La solución obtenida en nuestro caso, tiene en 1 ml 500 microg. de selenio. A partir de esta solución madre se obtuvieron por dilución dos soluciones conteniendo : 1 gama y 10 gamas de selenio por mililitro, respectivamente, las que fueron utilizadas en los ensayos de recuperación. Para ello, como ya se ha dicho, a 5 gramos de harina libre de selenio, se le adicionó una cantidad conocida del mismo y se procedió a su dosaje, previa mineralización.

Los resultados obtenidos figuran en el cuadro :

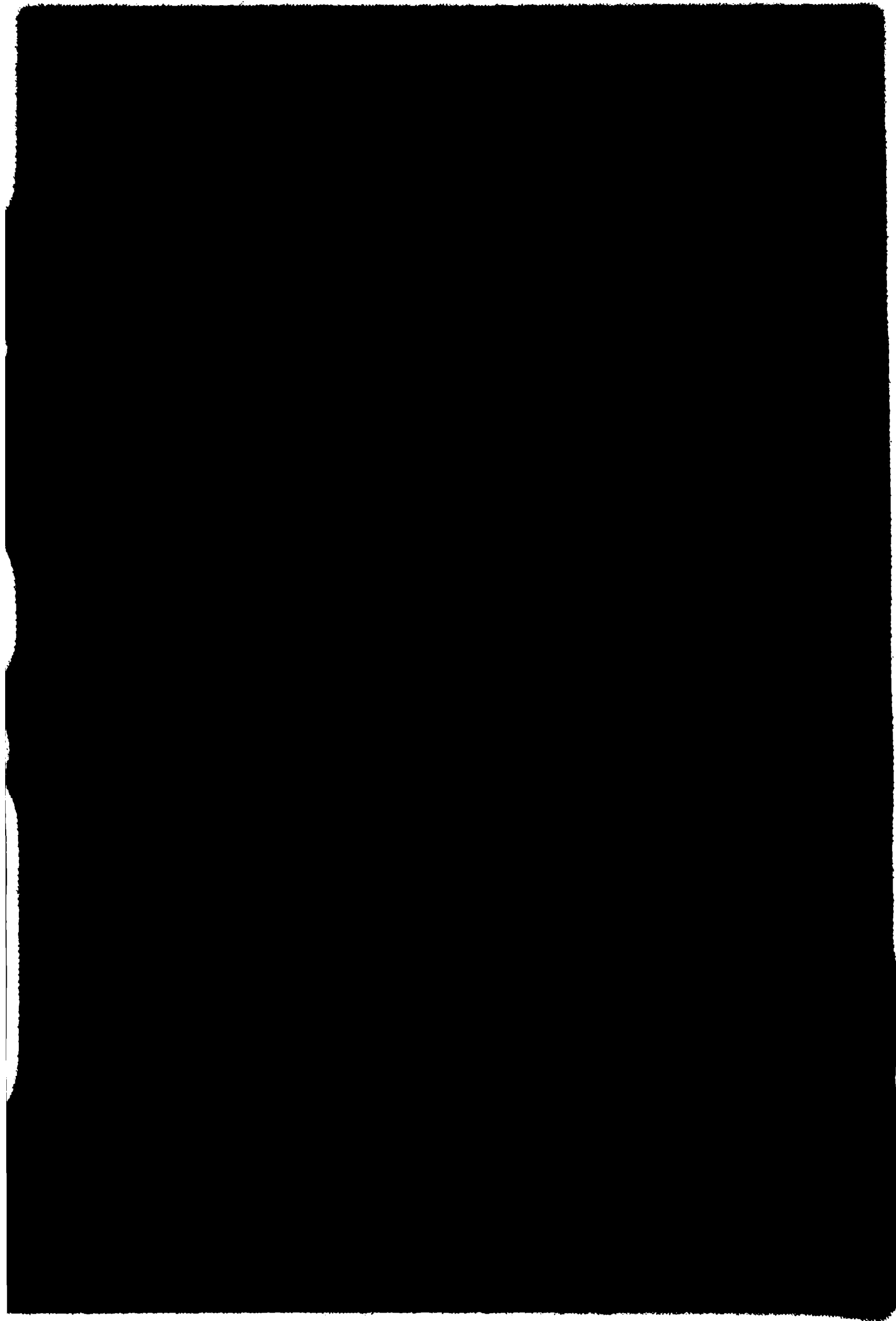
Selenio añadido microg.	Ml de tiosulfato sódico 0,001N (o)	Selenio dosado microg.	Desviación.	Error
1	0,055	1,08	+ 0,08	+ 8,0
2	0,090	1,77	- 0,23	-11,5
5	0,240	4,73	- 0,27	- 5,4
10	0,480	9,46	- 0,54	- 5,4

Selenio añadido microg.	Ml de tiosulfato sódico 0,001N (o)	Selenio dosado microg.	Desviación.	Error
15	0,730	14,38	- 0,62	- 4,1
20	0,950	18,71	- 1,29	- 6,4

(o) Un ml de solución de tiosulfato sódico N/1000 equivalen a 19,7 gamas de selenio .-

De la observación de este cuadro se deduce que los errores casi siempre por defecto, oscilan alrededor del 5 al 7 %.

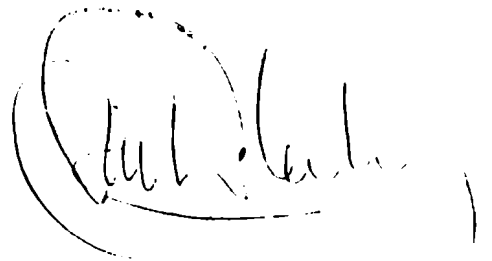
Klein utilizando el mismo procedimiento, menciona en su trabajo errores que en la mayoría de los casos no sobrepasan el 2 %, siendo en un caso del 5 % . De todos modos el método ofrece suficiente exactitud para el estudio del problema que nos ocupa. La técnica aquí adoptada, es la especificada como oficial en la última edición de los métodos oficiales del J. A. O. A. C., para la determinación de selenio en productos alimenticios .-



- 1 - Se presenta una detallada revisión bibliográfica vinculada al problema del selenio .-
- 2 - Por aplicación del método especificado como oficial A.O.A.C., se ha determinado el contenido en selenio de 100 muestras de trigo argentino, que corresponden a las variedades cosechadas en mayor tonelaje en cada departamento de provincia o gobernación triguera, en la cosecha 1942 - 1943 .-
- 3 - Los resultados obtenidos indican que los trigos estudiados contienen selenio en proporción muy inferior a la que corresponde a los llamados trigos tóxicos.

Los valores más altos 0,5 a 0,8 ppm. se registraron en los trigos procedentes de la Gobernación de la Pampa. Todas las otras regiones estudiadas producen trigos que contienen de 0 a 0,2 ppm. de selenio .-

- 4 - Se sugiere la conveniencia de ampliar en el futuro las determinaciones de selenio en trigos, sobre muestras procedentes de otras zonas del país aquí no estudiadas. Así mismo se considera de interés la determinación del contenido en selenio de las especies argentinas de Astrágalus y Asters, con vistas a la posible detección de suelos seleníferos y al establecimiento de las especies vegetales "concentradoras" argentinas .-



74 BIBLIOGRAPHY

- (1) Japha, A.- Experimenta nonnulla de vi selenii in organismum animalen. Dissertation. Halle 1842 .-
- (2) Cameron, C. A. - Preliminary note on the absorption of selenium by plants.- Sci. Proc. Roy. Dublin. Soc. 2 - 232 - (1880) .-
- (3) Gassman, T. - Zeitschr Physiol. Chem. 97 - 307 - (1916), 98 - 182 - (1916-1917), 100 - 209 - (1917), 108 - 38 - (1919 - 1920) .-
- (4) Fritsch, R. - Zeitschr Physiol. Chem. 104 - 59 - (1918 - 1919), 109 - 186 - (1920) .-
- (5) Larsen, C. and D.E. Bailey.- Effects of alkali water on dairy cows. South Dakota Agric. Expt. Sta. Bull. 147 - 299 - (1913) .-
- (6) Larsen, C., W. White and D.E. Bailey.- Effects of alkali water on dairy products. South Dakota Agric. Expt. Sta. Bull. 132 - 220 - (1912) .-
- (7) Robinson, W.O. .- J. of A.O.A.C. 16 - 423 - (1933) .-
- (8) Franke, K.W. .- A new toxicant occurring naturally in certain samples of plant foodstuffs. I - Results obtained in preliminary feeding trials. - J. Nutrition 8 - 597 - (1934) .-
- (9) Franke, K.W. .- A new toxicant occurring naturally in cer-

tain samples of plant foodstuffs. II - The occurrence of the toxicant in the protein fraction. J. Nutrition 8 - 609 - (1934) .-

- (10) Franke, K.W. and E.P. Painter .- Selenium in protins from toxic foodstuffs. IV - The effect od feeding toxis proteins, toxic protein hydrolysates, and toxic protein hydrolysates from which the selenium has been removed. J. Nutrition 10 - 599 - (1935).-
- (11) Franke, K.W. and V.R. Potter.- A new toxicant occurring naturally in certain samples of samples of plant foodstuffs. III - Hemoglobin levels observed in white rats which were fed toxic wheat.- J. Nutrition 8 - 615 -(1934)
- (12) Franke, K.W., T.D. Rice, A.G. Jhonson and H.W. Schoening A report on a preliminary field survey of the so-called "alkali disease" of livestock. U. S. Dept. Agric. Circ. no. 320 -1934 .-
- (13) Franke, K.W., and W.C. Tully.- A new toxicant occurring naturally in certain samples of plant foodstuffs. V - Low hatchability due to deformities in chicks.- Poultry Sci. 14 - 273 - (1935).-
- (14) Beath, O.A., J.H. Draize and C.S. Gilbert .- Plants poisonous to livestock.- Wyoming Agric. Expt. Sta. Bul. no. 200 - 1934 .-
- (15) Beath, O.A., H.F. Eppson and Gilbert .- Selenium distribution in and seasonal variation of type vegetation occu-

ring on seleniferous soils.- J. Am. Pharm. Assn. 26 -
394 - (1937).-

- (16) Moxon, A.L.,- Alkali disease or selenium poisoning. South
Dakota Agric. Expt. Sta. Bull. 311 - 1937 .-
- (17) Moxon, A.L., O.E. Olson, W.V. Searight and K.M. Samdals.-
The stratigraphic distribution of selenium in the Creta-
ceous formations of South Dakota and the selenium con-
tent of some associated vegetation.- Am. J. Botany 25 -
794 - (1938).-
- (18) Moxon, A.L., O.E. Olson and W.V. Searight .- Selenium in
rocks, soils and plants.- South Dakota Agric. Expt. Sta.
Tech. Bull. no. 2 - 1939 .-
- (19) Byers, H.G. .- Selenium occurrence en certain soils in
the United States with a discussion of related topics.
U. S. Dept. Agric. Tech. Bull. no 482 - 1935 .-
- (20) Byers, H.G. .- Selenium occurrence en certain soils in
the United States with a discussion of related topics.
Second Report, U. S. Dept. Agric. Tech. Bull. 530 - 1936.-
- (21) Byers, H.G., J.T. Miller, K.T. Williams and H.W. Lakin.-
Selenium occurrence in certain soils in the United States
with a discussion of related topics. Third Report, U.S.
Dept. Agric. Tech. Bull. no. 601 - 1938 .-
- (22) Lakin, H.W. and H.G. Byers .- Selenium occurrence in
certain soils in the United States, with a discussion

of related topics. Sixth Report. U. S. Dept. Agric. Tech. Bull. no. 783 - 1941 .-

- (23) Williams, K.T., H.W. Lakin and H.G. Byers. Selenium occurrence in certain soils in the United States, with a discussion of related topics. Fourth Report. U. S. Dept. Agric. Tech. Bull. no. 702 - 1940 .-
- (24) Williams, K.T., H.W. Lakin and H.G. Byers.- Selenium occurrence in certain soils in the United States, with a discussion of related topics. Fifth Report. Tech. Bull. 758 - 1941 .-
- (25) Olson, O.E., D.F. Jornlin and A.L. Moxon .- Field studies on methods for determining availability of selenium to plants. Soil Sci. 52 - 365 - (1942) .-
- (26) Olson, O.E., D.F. Jornlin and A.L. Moxon.- The selenium content of vegetation and the mapping of seleniferous soils J. Am. Soc. Agron. 34 - 607 - (1942) .-
- (27) Olson, O.E., E.I. Whitehead and A.L. Moxon.- Occurrence of soluble selenium in soils and its availability to plants. Soil. Sci. 54 - 47 - (1942).-
- (28) Williams, K.T. and H.G. Byers.- Selenium compounds in soils. Ind. Eng. Chem. 28 - 912 - (1936).-
- (29) Olson, O.E. and A.L. Moxon .- The availability to crop plants, of different forms of selenium in the soils. Soil Sci. 47 - 305 - (1939) .-

- (30) Lakin, H.W., K.T. Williams and H.G. Byers.- "Non-toxic" seleniferous soils. Ind. Eng. Chem. 30 - 599 - (1938).-
- (31) Hurd-Karrer, A.M. .- Inhibition of selenium injury to wheat plants by sulfur. Science 78 - 560 - (1933).-
- (32) Hurd-Karrer, A.M..- Selenium injury to wheat plants and its inhibitions by sulfur.- J. Agric. Res. 49 - 343 - (1934).-
- (33) Hurd-Karrer, A.M..- Comparative toxicity of selenates and selenites to wheat.- Am. J. Botany 24 - 720 - (1937).-
- (34) Franke-Painter.- Ind. Eng. Chem. 29 - 591 - (1937).-
- (35) Hurd-Karrer, A.M..- Relation of sulphate to selenium absorption by plants.- Am. J. Bot. 25 - 666 - (1938).-
- (36) Trelease, S.F. and H.M. Trelease.- Selenium as a stimulating and possibly essential element for indicator plants. Am. J. of Botany 25 - 372 - (1938).-
- (37) Beath, O.A., J.H. Draize, H.F. Eppson, C.S. Gilbert and O.C. Mc Creary.- Certain poisonous plants of Wyoming activated by selenium and their association with respect to soil types.- J. Am. Pharm. As. 23 - 94 - (1934).-
- (38) Trelease, S.F. and H.M. Trelease.- Physiological differentiation in Astragalus with reference to selenium.- Am. J. Botany 26 - 530 - (1939).-
- (39) Trelease, S.F..- Identification of selenium indicator

- species of *Astragalus* by germination test.- *Science* 95 - 656 - (1942) .-
- (40) Beath, O.A., C.S. Gilbert and H.F. Eppson.- The use of indicator plants in locating seleniferous areas in western United States. IV - Progress Report. *Am. J. Botany* 28 - 887 - (1941) .-
- (41) Laking, H.W. and F.J. Hermann :- *Am. J. of Botany* 27 - 245 - (1925) .-
- (42) Robinson W.O. and G. Edgington.- *Soil Sci.* 60 - 15 - (1945)
- (43) Robinson W.O. .- Selenium content of wheat from various parts of the world.- *Ind. Eng. Chem.* 28 - 736 - (1936) .-
- (44) Hurd-Karrer, A.M. :- Selenium absorption by plants and their resulting toxicity to animals. *Smithsonian Report for 1935* - 289 :-
- (45) Jones, Horn y Nelson .- *Cereal Chemistry.* 13 - 126 - (1936)
- (46) Horn, Jones y Gersdorff .- *Cereal Chemistry* 14 - 130 - (1937) .-
- (47) Horn, M. y D. Jones .- Isolation from *Astragalus pectinatus* of a crystalline amino acid complex containing selenium and sulfur. *J. Biol. Chem.* 139 - 649 - (1941) .-
- (48) Horn, M.J., D.B. Jones and S.J. Ringel .- Insolation of a new sulfur-containing amino acid (lanthionine) from

- sodium carbonate-treated wool.- J. Biol. Chem. 138 - 141 -
(1941).-
- (49) Vigneaud, V. du and G. B. Brown.- The synthesis of the new
sulfur-containing amino acid (lanthionine) isolated from
sodium carbonate-treated wool.- J. Biol. Chem. 138 - 151 -
(1941).-
- (50) Moxon, A.L. .- Toxicity of selenium-cystine and some other
organic selenium compounds. J. Am. Pharm. A. Sci. Ed. 29
249 - (1940).-
- (51) Moxon, A.L. and M. Rhian.- Selenium poisoning.- Physiol.
Reviews 23 - 305 - (1943).-
- (52) Burkart, A. .- Las Leguminosas Argentinas.- 1943, pág.
307 a 311 .-
- (53) Awschalom, M., Contribuc. al estudio químico del Astrága-
lus unifultus (garbancillo). Public. Lab. Quím. Univers.
Tucumán, n° 1. 29 pp. il. 1928.-
- (54) Monticelli, J.V., Anotaciones fitogeográficas de la Pampa
Central. Lilloa 3 : 251 - 382.- 1938.-
- (55) Herrera, F.- Plantas que curan y plantas que matan de la
flora del Cuzco. - Rev. Mus. nac. de Lima 9 : 73-127 - (
1940).-
- (56) Methods of Analysis A. O. A. C. (1945), 473 .-
- (57) Klein, A.K. .- Journal of the A. O. A. C., 24 - 363 - (
1941).-

FOFRA

- (58) Bianchi.-Tesis doctoral F.C.E.F. y N. (1944).-
- (59) Schicht.- Tesis doctoral F.C.E.F. y N. (1943)'.-
- (60) Vara, R.- Tesis doctoral F.C.E.F. y N. (1945) :-
- (61) Salas, S.M. de .- Determinación potenciométrica de pequeñas cantidades de selenio.- Anales de la Asociación Química Argentina 33 - 143 - (.1945).-
