

AVANCE AL PROYECTO INVESTIGACION SOBRE POSIBLES ZONAS SELENIFERAS EN EL PAIS

Por los Dres. DANIEL S. ORTIZ y
ARMANDO CARRASQUERO R. (*)

I N T R O D U C C I O N

La presencia de cantidades mínimas de selenio en los suelos, no constituye necesariamente un peligro, sino que por el contrario, se ha comprobado que es necesaria para el normal desarrollo de la vegetación como sucede con otros microelementos. No obstante, cuando estas cantidades sobrepasan ciertos niveles, y muy especialmente si el selenio se presenta bajo ciertas formas químicas de más fácil asimilación para plantas silvestres y cultivadas, puede llegar a constituir un problema por la toxicidad del elemento. Se cree que concentraciones de 5 ppm. de selenio en la mayoría de los alimentos y de 0,5 ppm. en el agua y en la leche son ya potencialmente peligrosas.¹⁰

En el año 1964, los doctores Francisco Kerdel Vegas y Jacinto Convit, plantearon al Ministerio de Agricultura y Cría "el problema del selenio en Venezuela" en relación con sus investigaciones sobre frutos de un árbol conocido con el nombre vulgar de "coco de mono" y perteneciente al género *Lecythis*. El doctor Kerdel Vegas ha descrito casos de pérdida de pelos en pacientes que ingirieron aquellos frutos⁶ lo cual atribuyó a la presencia de un aminoácido selenífero análogo de la cistationina.⁷

Merece citarse que en análisis de "coco de mono" realizados en el Instituto Nacional de Nutrición fueron hallados contenidos de hasta 8.100 ppm. de selenio.⁵ Un análisis de semillas de esta planta practi-

(*) Sección de Química Agrícola, Centro de Investigaciones Agronómicas, Maracay.

cado por los autores en la Sección de Química Agrícola del Centro de Investigaciones Agronómicas, arrojó un resultado promedio de 1.000 ppm., sobre base seca.

En estudios realizados por el Instituto Nacional de Nutrición⁵ sobre el valor alimenticio de las proteínas vegetales se encontraron algunas muestras de tortas de ajonjolí con propiedades tóxicas que se llegaron a relacionar con el contenido de selenio en el ajonjolí utilizado.

En vista de la importancia que el problema tiene para la agricultura nacional, el Centro de Investigaciones Agronómicas se ha propuesto determinar la presencia de selenio en suelos, plantas espontáneas y cultivadas a fines de establecer la posible existencia de zonas seleníferas y de plantas indicadoras.

En esta primera fase del proyecto nos hemos fijado el propósito de investigar sobre la existencia de plantas acumuladoras de selenio que pudieran servirnos en nuestros próximos trabajos como indicadoras de suelos, en donde la existencia de selenio y su disponibilidad para los cultivos pueda, eventualmente, constituir un factor limitante de éstos por la peligrosidad para animales y humanos, o haya necesidad de aconsejar medidas de mercadeo como ya se acostumbra hacer en países en donde el problema ha sido estudiado exhaustivamente.

METODOS Y PROCEDIMIENTOS

La planificación del trabajo comprende el siguiente programa de muestreo:

1. Zonas con referencia.
 - a) Suelos.
 - b) Plantas espontáneas.
 - c) Plantas cultivadas.
2. Zonas sospechosas de contener minerales con selenio.
 - a) Identificación mineralógica de muestras.
 - b) Determinación de selenio.
3. Comprobada la existencia de minerales con selenio.
 - a) Investigación de selenio en muestras de suelos.
 - b) Análisis de la vegetación espontánea e identificación botánica.

4. Investigación de selenio en suelos de zonas de cultivo próximas a las anteriores y/o de formación geológica similar.
5. Análisis de productos agrícolas cosechados en las zonas anteriores.

Para nuestros primeros muestreos elegimos zonas de los Estados Lara y Portuguesa. En la Colonia Agrícola de Turén se tomaron muestras en las parcelas 84 y 86 ya que, según referencias, de allí procedían las muestras de ajonjolí que resultaron tóxicas. (*) En el Estado Lara se exploró la región entre Quíbor-Sanare-Humocaro Bajo y Barbacoa, de donde se tenían referencias de casos de pérdidas de pelos y muerte de animales con síntomas similares a la "seleniosis". Mas aún, en las proximidades de Barbacoa, en el Distrito Morán, precisamente en una zona conocida en la región como La Burrera se reportó una mina con elevado contenido de selenio según concesión otorgada a Otto Scott Estrella. (**)

Para los análisis de plantas tuvimos que decidir sobre el método a emplear con las siguientes consideraciones y resultados:

- 1) El método por destilación con ácido bromhídrico¹ es largo y tedioso. Además, requiere un peso mínimo de muestra de 5 gramos con un contenido no menor de 2 ppm. de selenio.
- 2) El método fluorométrico³ es de gran sensibilidad, del orden de centésimas de microgramo, no requerida para nuestros trabajos.
- 3) El método de absorción atómica no fue ensayado, pero la sensibilidad reportada por los fabricantes del instrumento parece ser más aparente que real.
- 4) El método colorimétrico con la 3,3'-diaminobenzidina² nos resultó el más apropiado por ser rápido, sencillo y de buena reproductibilidad entre los 5 y 25 ug. de selenio para peso de muestra analizada comprendida generalmente entre los 0,5 y 1,0 gramos para obtener resultados confiables entre 2,5 y 25 ppm. No obstante, las cifras se reportan solamente cuando los valores de absorción estuvieron comprendidos entre 0,05 y 0,25. En los casos en que se obtuvieron valores de absorción inferiores a 0,05, los resultados se reportaron como menores de 5 ppm.

(*) Información verbal.

(**) "El Impulso", Barquisimeto, 11-4-38.

Este método fue empleado por Walter H. Gutenman y Donald Lisk⁴ para determinaciones de selenio en avena y reportan una sensibilidad de 0,25 ppm., debido a que emplearon para sus mediciones espectrofotométricas celdas de 100 mm. de paso.

A continuación se describe el procedimiento seguido para las determinaciones de selenio:

Las muestras fueron previamente secadas en estufa a 60°C y molidas. Las tabletas se hicieron en una prensa Parr⁸ y quemadas en bomba Parr a 30 atms. de oxígeno según manual de instrucciones.⁹

Los productos de la combustión fueron recogidos en 15 cc. de agua destilada que se traspasaron cuantitativamente a un beaker de 100 cc. Se filtró a través de papel S&S banda blanca a otro beaker de 250 cc. Se agregó HCl 12,5N en cantidad suficiente para hacer el volumen final aproximadamente 4N y se llevó a ebullición durante 10 minutos.

Después de enfriar, se agregó:

1 cc. de ácido fórmico.

5 cc. de solución 0,1M de etilendinitrilotetracetado disódico (EDTA).

1 cc. de solución al 0,5% de 3,3'-diaminobenzidina.

Se ajustó el pH a 2,0-2,4 con NH₄OH d:0,910.

Se dejó en reposo en ausencia de la luz por 30 minutos.

Se ajustó nuevamente el pH a 7,0-7,2.

Finalmente, se extrajo el compuesto coloreado de selenio con 10,00 cc. de tolueno y se determinó la absorción en espectrofotómetro Beckman DU a 420 milimicrones. Se usaron cinco celdas de 10 mm. de paso previamente apareadas a una diferencia máxima del 1% de transmitancia.

Previamente hubo de trazarse una curva de calibración y para ello se prepararon:

- 1) Una solución de reserva de 500 ppm. de selenio por disolución de selenio negro en polvo en gotas de ácido nítrico y se llevó a volumen con HCl 4N.
- 2) Una solución de trabajo de 5 ppm., partiendo de la solución de reserva.

De la solución de trabajo se tomaron alicuotas correspondientes a 0-5-10-15-20-25 microgramos de selenio y se llevaron a un volumen de 20 cc. con agua destilada. Se trataron igual que las muestras a partir de: Se filtro a través... Las lecturas obtenidas se dan en el cuadro N° 1.

Los resultados de los análisis efectuados sobre plantas recolectadas por los autores se dan en el cuadro N° 2. Además se indican la procedencia y las alturas aproximadas de los lugares de recolección.

CUADRO 1

CURVA DE CALIBRACION PARA DETERMINACIONES DE SELENIO

μg de Se	% T	Abs. (2-log % T)
0	100,0	2
5	89,0	0,05
10	80,0	0,10
15	71,5	0,15
20	63,0	0,20
25	56,0	0,25

CUADRO 2

CONTENIDO DE SELENIO EN PLANTAS DE VENEZUELA

Procedencia	Planta	Selenio (ppm) (*)
Turén, Edo. Portuguesa 200 metros (**)	<i>Blechum brownei</i>	10
	<i>Serjania sp.</i>	9
	<i>Sesamum indicum</i>	<5
	<i>Rynchosia minima</i>	7
	<i>Kallstroemia máxima</i>	9
	<i>Euphorbia sp.</i>	8
	<i>Echinochloa colonum</i>	21
	<i>Rotboelia exaltata</i>	8
Barbacoa, Dto. Morán, Edo. Lara 1350 metros (**)	<i>Poponax flexuosa</i>	54
	<i>Merremia nervosa</i>	9
	<i>Croton grosedentata</i>	<5
	<i>Iresine sp.</i>	11
	<i>Mimosa cabrera</i>	<5
	<i>Lantana achyranthifolia</i>	<5
	<i>Dodonaea viscosa</i>	<5
	<i>Morisonia americana</i> (frutos)	20
	<i>Morisonia americana</i> (hojas)	40
	<i>Croton grosedentata</i>	<5
	<i>Sida abutiloides</i>	7
	<i>Lippia origanoides</i>	15
	<i>Trichachne insularis</i>	10
<i>Wedelia caracasana</i>	7	
Sanare, Dto. Jiménez, Edo. Lara 1350 metros (**)	<i>Casearia silvestris</i>	<5
	<i>Dodonaea viscosa</i>	8
	<i>Coretácea hexandra</i>	12
	<i>Pilocarpus alvaradoi</i>	<5
	<i>Poponax sativum</i> (frutos)	6
	<i>Cassia tora</i> (vainas)	8
	<i>Zea mays</i> (granos)	6
	<i>Phaseolus vulgaris</i> (granos)	8
	<i>Poponax flexuosa</i> (semillas)	<5
	<i>Lippia origanoides</i>	6
	<i>Zea mays</i> (granos)	6
Quíbor, Dto. Jiménez Edo. Lara 1350 metros (**)	<i>Phaseolus vulgaris</i> (granos)	13
	<i>Cajanus cajanus</i> (granos)	10
		<5

(*) Base seca.

(**) Altura aproximada

CONCLUSIONES

Los resultados de los análisis efectuados hasta la fecha no han indicado la existencia de plantas que pudiéramos llamar indicadoras. De un total de 36 muestras analizadas, resultaron:

Con menos de 5 ppm.	10
Con 5-10 ppm.	18
Con más de 10 ppm.	8

Destácanse tres plantas que son *Echinohloa colonum* procedente de Turén y *Poponax flexuosa* y *Morisonia americana*, por su mayor contenido de selenio, muy especialmente esta última, conocida por "sorrococo" o "mamita" por los pobladores de la región y de la cual haremos un estudio más detallado en cuanto a su contenido de selenio en diferentes órganos y en diferentes épocas del año, en aquellas regiones del país en donde crece espontáneamente con miras a utilizarla como planta piloto en la localización de zonas con gran disponibilidad de selenio.

No hemos tenido referencia alguna de que los frutos de la *Morisonia americana* sean consumidos por humanos o animales. Sus semillas molidas presentan un olor bastante agradable.

Las muestras de los suelos de las zonas exploradas están siendo analizadas. Sus resultados se comunicarán posteriormente, debido a que se ensaya actualmente una combinación del método por destilación con ácido bromhídrico y estimación del selenio destilado por disolución en ácido nítrico y desarrollo de la coloración con 3,3'-diaminobenzidina.

RESUMEN

Fueron analizadas 36 muestras de plantas procedentes de los Estados Lara y Portuguesa, en su mayor parte silvestres, para determinar sus contenidos de selenio. Los resultados indicaron que un 28% contenían cantidades no dosificables por el método empleado, pero en todo caso, inferiores a 5 ppm.; un 50% acusó un contenido entre 5 y 10 ppm. y un 22% con más de 10 ppm.

Nota: Se agradece al Dr. Baltazar Trujillo, del Departamento de Botánica de la Facultad de Agronomía de la U.C.V., por su colaboración en la identificación de las muestras.

Se señalan tres especies con las más altas cantidades de selenio y se hacen comentarios sobre una de ellas: *Morisonia americana* y sus posibilidades como planta guía en frutos muestreos.

SUMMARY

Selenium was determined in 36 samples of plants from Lara and Portuguesa States. Most of these plants are wilds. Results showed that 50% of the plants contained between 5 and 10 ppm., 22% over 10 ppm. and 28% below 5 pp.

The highest amounts of selenium were found in three species and one of these, *Morisonia americana*, is discussed as possible plant indicator in future work.

BIBLIOGRAFIA

1. *Association of Official Agricultural Chemists. Methods of Analysis*, 9th. ed., 1960.
2. Cheng, K. L.: "Determination of traces of Selenium-3,3'-Diaminobenzidine as Selenium (IV) Organic Reagent. *Anal. Chem.* 28, 1738, 1956.
3. Dye, W. B. et al.: "Fluorometric Determination of Selenium in Plants and Animals with 3,3'-Diaminobenzidine". 35, 11, 1687-93, 1963.
4. Gutenman and Lisk: "Determination of Selenium in Oats by Oxygen Flask Combustion". *Agric. & Food Chemistry*, 9, 6, 488-89, 1961.
5. Jaffé, W. G. et al.: "Contenido de Selenio en Alimentos Venezolanos". *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, Vol. XVII, N° 1, 1967.
6. Kerdel Vegas, F.: "Generalized Hair Loos due to the Ingestion of «coco de mono» (*Lecythis ollaria*)". *J. Invest. Dermat.* 49, 41-94, 1964.
7. Kerdel Vegas, F.: "Seleno-Cystathionine, a Pharmacologically active factor in the Seeds of *Lecythis ollaria*". *Nature* 205, 1183, 1965.
8. PARR Instrument Company: Specification N° 2811, Moline, Ill., E.U.A.
9. PARR Instrument Company: Oxigen Bomb Calorimetry and Combustion Methods, Moline, Ill., E.U.A. s/f.
10. Rosenfeld and Beath: *Selenium*, p. 279, 1964.