

METODOLOGIA D'ANÀLISI DEL SELENI EN EL SISTEMA SÒL-PLANTA-ATMOSFERA

M. Camps Arbestain¹

RESUM

Per a l'estudi de les transferències del seleni en els diferents compartiments del sistema sòl-planta-atmosfera és indispensable tenir una metodologia de mostreig i d'anàlisi ben desenvolupada per tal de poder caracteritzar amb precisió les diferents fraccions de Se. En aquest article es fa un recull de diverses tècniques de mostreig i d'anàlisi, les quals s'esmenten a continuació. En primer lloc es descriu una metodologia d'extracció de la dissolució del sòl mitjançant càpsules poroses sota atmosfera de N₂, així com la seva anàlisi. També es descriu una tècnica de mostreig de seleni volàtil i la seva determinació analítica. Altres anàlisis que es detallen són el fraccionament seqüencial del Se en el sòl, la determinació del seleni elemental i la digestió de mostres de sòl i de mostres vegetals per a obtenir-ne el Se total.

PARAULES CLAU: seleni, sòl, planta, atmosfera, anàlisi, mostreig.

RESUMEN

Para el estudio de las transferencias de selenio en los distintos compartimentos del sistema suelo-planta-atmósfera es indispensable tener una metodología de muestreo y de análisis bien desarrollada para poder caracterizar con precisión las distintas fracciones de Se. En este artículo se hace una recopilación de diversas técnicas de muestreo y de análisis. En primer lugar se describe una metodología de extracción de la disolución del suelo mediante cápsulas porosas bajo atmósfera de N₂, así como su análisis. También se describe una técnica de muestreo de selenio volátil y su determinación analítica. Otros análisis que se detallan son el fraccionamiento secuencial de selenio en el suelo, la determinación de selenio elemental y la digestión de muestras de suelo y de muestras vegetales para la obtención del selenio total de las mismas.

PALABRAS CLAVE: selenio, suelo, planta, atmósfera, análisis, muestreo.

1. Departamento de Edafología e Química Agrícola. Facultad de Biología. Universidad de Santiago de Compostela. 15706 Santiago.

ABSTRACT

It is fundamental to have a well developed methodology for sampling and analysis in order to study the transfer of selenium between the different compartments in the soil-plant-atmosphere system. A compilation of several techniques is reported here. A technique for soil solution extraction is described where ceramic cups are used under an N_2 atmosphere. Selenium speciation analyses are detailed. A sampling technique for volatile Se and its analytical determination is reported. Other analyses such as sequential soil fractionation of Se, elemental Se analysis, and total Se determination in soils and plant tissue are also described.

KEY WORDS: selenium, soil, plant, atmosphere, analysis, sampling.

1. INTRODUCCIÓ

El seleni es troba àmpliament distribuït en l'escorça terrestre a baixes concentracions (Shamberger, 1981). La majoria de sòls contenen entre 0,1 i 2 mg Se/kg (Swaine, 1955), però es poden trobar concentracions elevades d'aquest element de fins a 80 mg/kg (Trelease, 1945). El seleni és essencial en la nutrició animal, amb funcions bioquímiques tan importants com la de formar part de l'enzim glutatió peroxidasa (Magos i Berg, 1988). El marge entre deficiència i toxicitat, però, és relativament estret. Nivells de Se en la dieta animal per sota de 0,05 a 0,10 mg Se/kg poden causar severos símptomes de deficiència, mentre que concentracions per damunt de 2 a 5 mg Se/kg són con-

siderades potencialment perilloses (Gissel-Nielsen *et al.*, 1984). Per aquest motiu és imperatiu conèixer la seva concentració i distribució en el medi ambient (McNeal i Balistrieri, 1989). Per altra banda, no s'ha demostrat la seva essencialitat en plantes, possiblement amb l'excepció de les plantes acumuladores de seleni (Läuchli, 1993).

El seleni pot trobar-se en diferents estats d'oxidació: Se (-II), Se (0), Se (IV) i Se (VI). La concentració, especiació i associació del seleni en un determinat ambient depèn, entre d'altres factors, del pH i condicions redox, l'habilitat acomplexant de lligams solubles i sòlids, la solubilitat de les seves sals, les interaccions biològiques i la cinètica de les reaccions (McNeal i Balistrieri, 1989). En els estats més oxidats, Se (IV) i Se (VI), el seleni es troba a espècies aquoses i compostos sòlids. L'anió selenit (Se (IV)) és fortament adsorbit en el sòl, contràriament al que succeeix amb l'anió selenat (Se (VI)). Per altra banda la majoria de les sals de selenit són menys solubles que les corresponents de selenat. El seleni en el seu estat elemental (Se (0)) existeix tant en formes cristal·lines com amorfes, totes dues molt insolubles. Finalment, els compostos més reduïts del seleni (Se (-II)) inclouen formes metilades volàtils, compostos orgànics solubles, insolubles, i formes inorgàniques com compostos gasosos o precipitats molt insolubles (McNeal i Balistrieri, 1989).

L'estudi de les transferències del Se entre els diferents compartiments del sistema sòl-planta-atmosfera és fonamental per calcular i predir el cicle del seleni en el medi ambient. Per assolir

aquest objectiu cal tenir una metodologia de mostreig i d'anàlisi ben desenvolupada per tal de poder caracteritzar amb precisió les diferents fraccions de Se en els compartiments que s'han estudiat. A continuació es descriuen un seguit de tècniques tant de mostreig com d'anàlisi que han permès conèixer més a fons la dinàmica d'aquest element.

2. DISCUSSIÓ

2.1. La solució del sòl

Per a la correcta caracterització de les diferents espècies de seleni presents en la solució del sòl és recomanable, si el contingut d'aigua en el sòl ho permet, extreure la solució directament en el lloc d'estudi. Per tal finalitat se suggereix l'ús de càpsules poroses. És aconsellable saturar les càpsules poroses amb selenit prèviament a la seva instal·lació en el lloc de mostreig, a causa de la forta tendència d'aquest anió a ser adsorbit. Abans de mostrejar es fa circular N_2 a baixa pressió dins del sistema. La solució del sòl s'extreu fent el buit, i es recull en tubs als quals amb anterioritat s'ha realitzat el buit també. Un cop en el laboratori, les mostres es poden acidificar amb HCl concentrat a $pH < 2$, i guardar a $4\text{ }^\circ\text{C}$ fins a la seva anàlisi. No sempre és possible extreure la solució del sòl en el lloc d'estudi, ja que sovint el contingut d'aigua en el sòl és massa baix per permetre mostreigs rutinaris. En aquests casos caldrà extreure Se soluble a partir de mostres de sòl. S'ha observat, però, que el seleni extret amb solucions aquoses és sensible a la relació sòl-aigua (Fujii *et al.*, 1988; Tokunaga *et al.*, 1994). Aquesta dependència

és deguda principalment a fenòmens de desorció de selenit i de solubilització de sals de Se i d'altres sals en què el seleni pot estar ocluit o bé coprecipitat (Tokunaga *et al.*, 1994).

Per a la determinació de les diferents espècies de Se en la solució del sòl a continuació es descriu un mètode modificat després de Weres *et al.* (1989a). Aquest mètode es basa en la determinació de Se (IV) mitjançant espectroscòpia d'absorció atòmica amb generació d'hidrurs (HGAAS). Mitjançant la realització dels passos preparatoris convenients les altres espècies químiques de Se presents en la solució passen a Se (IV), amb la qual cosa és possible distingir-les en la mostra original. Així doncs, per conèixer la concentració de selenat en la solució del sòl, s'afegeix HCl concentrat a una alíquota de l'extracte (relació 1:1), i s'escalfa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durant 20 minuts per tal de reduir el Se (VI) a Se (IV). Un cop reduït es mesura el Se (IV) per HGAAS i d'aquesta manera s'obté Se (IV) + Se (VI). El selenat s'obindrà de la diferència entre Se (IV) + Se (VI) i Se (IV), mesurat, aquest darrer, directament. Per a la determinació del Se soluble total se segueix el mateix procediment que el descrit per a l'obtenció de Se (IV) + Se (VI), però afegint inicialment persulfat de sodi (o bé persulfat potàssic o d'amoni) per tal d'oxidar compostos orgànics de Se relativament làbils. La diferència entre Se soluble total i Se (IV) + Se (VI) correspondria a aquestes formes orgàniques de Se solubles, sempre i quan s'aconsegueixi una bona recuperació d'una quantitat coneguda de selenat addicionada a una mostra en l'anàlisi de Se (IV) + Se (VI) (Weres *et al.*, 1989a).

2.2. El seleni en les diferents fraccions del sòl

Lipton (1991) va desenvolupar una tècnica d'extracció seqüencial que permet determinar el Se que es troba en les diferents fraccions del sòl per a sòls àrids alcalins. Els noms que reben les diferents fraccions obtingudes mitjançant aquesta tècnica en representen les millors estimacions extretes pels respectius extractants, i no impliquen una selectivitat perfecta (Tokunaga *et al.*, 1991). Les formes solubles s'extreuen amb KCl 0,25 M, que al mateix temps extreu el Ca^{2+} soluble i intercanviable, que podria interferir durant la següent extracció amb fosfat. La quantitat de Se extreta amb KCl reflectiria d'alguna manera el Se soluble i potencialment mòbil en aigües percolants. En la segona extracció s'utilitza K_2HPO_4 0,1 M (pH 8) per desplaçar les formes de seleni adsorbides, principalment selenit. Cal tenir en compte, però, que aquesta extracció és específica del procediment utilitzat, ja que s'ha observat una dependència entre la concentració de fosfat utilitzada i la quantitat de selenit extreta (Tokunaga *et al.*, 1994). Tot seguit s'addiciona acetat de sodi 1,0 M (pH 5) per tal de determinar el seleni associat a carbonats. Els carbonats poden immobilitzar quantitats importants de Se (IV) ja sigui mitjançant la coprecipitació de Se (IV), com selenit de calci, o bé per oclusió física de Se (IV) dins de l'estructura dels carbonats. És possible que durant l'extracció amb acetat de sodi, el selenit alliberat sigui reabsorbit per hidròxids i argiles com a conseqüència de les condicions àcídiques en les quals es realitza aquesta extracció. Per aquest motiu s'aconsella fer una segona ex-

tracció amb K_2HPO_4 0,1 M (pH 8) a continuació de la d'acetat de sodi. En cada una de les extraccions descrites fins ara, un cop obtingut l'extracte, aquest s'acidifica a $\text{pH} < 2$ amb HCl concentrat i s'analitzen les diferents espècies de Se mitjançant el mateix procediment utilitzat per a la solució del sòl.

En una quarta extracció, el seleni associat a la matèria orgànica s'extreu amb NaOCl (pH 9.5). D'acord amb Tokunaga *et al.* (1991), el Se associat amb la matèria orgànica pot incloure diverses formes de seleni, com Se orgànic, Se elemental i Se (IV) adsorbit, que podria haver estat protegit d'alguna forma per a la matèria orgànica i no haver estat alliberat durant les anteriors extraccions. A partir d'aquest punt, Lipton (1991) descriu un seguit d'extraccions per diferenciar el seleni associat a diferents constituents inorgànics relativament insolubles. A aquests nivells d'extracció seqüencial, però, el grau d'error experimental que s'arrossega pot ser important (Camps Arbostain, 1995), per la qual cosa convindrà en tals casos fer directament la digestió del residu final amb HClO_4 , HNO_3 i H_3PO_4 , relació 2:7:0.75. En aquestes darreres extraccions es mesura directament el Se total, sense diferenciar entre els diferents estats redox, ja que els reactius utilitzats modifiquen l'especiació d'aquest element.

Weres *et al.* (1989b) va desenvolupar una metodologia per a la determinació del seleni elemental. El seleni elemental s'extreu amb Na_2S 0,3 M, que al mateix temps extreu formes solubles de Se. Paral·lelament es realitza una ex-

tracció amb una solució salina de la mateixa força iònica que l'anterior per tal d'obtenir el Se soluble. Després de diferents passos preparatoris es mesura el Se total existent en ambdues extraccions, i per diferència dels valors obtinguts es calcula el Se elemental. Per a la determinació del seleni total present en el sòl es digereixen les mostres de sòl amb HClO_4 , HNO_3 , i H_3PO_4 , relació (2:7:0.75).

2.3. El seleni volatilitzat

Els microorganismes i, en menor grau, les plantes compleixen un important paper en la metilació del seleni (Doran i Alexander, 1977; Lewis *et al.*, 1966; Zieve i Peterson, 1984). La metilació del Se representa la conversió d'un precursor no volàtil a un producte volàtil (Doran i Alexander, 1977) aparentment menys tòxic que d'altres formes de Se (McConnell i Portman, 1952). El seleni volatilitzat pot ésser atrapat utilitzant cambres de volatilització com les dissenyades per Biggar i Jayaweera (1993), en què s'instal·len filtres de carbó actiu. És aconsellable l'ús d'aquests filtres quan es pretén mesurar el seleni volatilitzat durant un període de temps relativament llarg enfront de l'ús de trampes amb H_2O_2 , a causa de la naturalesa inestable de l'aigua oxigenada (Jayaweera i Biggar, 1992). El seleni s'extreu dels filtres mitjançant un sistema de goteig amb H_2O_2 en medi alcalí, que oxida les formes metilades de Se a selenat. L'aigua oxigenada es descompon per ebullició i el Se total present en l'extracte es determina seguint el mateix procediment descrit per a la dissolució del sòl (Jayaweera i Biggar, 1992).

2.4. El seleni total en les plantes

Per a l'anàlisi de teixits vegetals s'aconsella assecar el material a temperatures entre 40 i 50 °C per evitar possibles pèrdues de seleni per volatilització (Anònim, 1973). Les mostres es digereixen amb HNO_3 i HClO_4 , relació 5:2 per a l'obtenció de Se total (Ganje i Page, 1974).

3. CONCLUSIONS

Les diferents tècniques de mostreigs i d'anàlisis descrites aquí han estat clau per a poder aprofundir en el coneixement de la dinàmica del seleni en el sistema sòl-planta-atmosfera. Si més no, cal encara seguir treballant en la millora de les diferents tècniques per aconseguir-ne una major precisió. Algunes d'aquestes tècniques podrien ser aplicables a d'altres elements. Així doncs, el mostreig de la solució del sòl sota atmosfera de N_2 es podria utilitzar per a l'estudi d'altres elements sensibles a canvis en el seu estat d'oxidació. Per altra banda, l'ús de les cambres de volatilització amb filtres de carbó actiu podria ser per al mostreig de formes orgàniques volàtils d'altres elements. En qualsevol cas seria necessària la realització d'un estudi previ abans de la seva aplicació.

BIBLIOGRAFIA

- ANÒNIM. (1973). «The analysis of Agricultural Materials». *MAFF Tech. Bull.*, 27, Londres: HMSO.
- BIGGAR, J. W.; JAYAWEEA, G. R. (1993). «Measurement of selenium volatilization in the field». *Soil Science*, 155, p. 31-35.

- CAMPS ARBESTAIN, M. (1995). «Selenium partitioning in the soil-plant-atmosphere system». *Pb. D. Dissertation*. University of California, Davis.
- DORAN, J. W.; ALEXANDER, M. (1977). «Microbial formation of volatile selenium compounds in soil». *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, p. 70-73.
- FUJII, R.; DEVEREL, S. J.; HATFIELD, D. B. (1988). «Distribution of selenium in soils of agricultural fields, Western San Joaquin Valley, California». *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, p. 1.274-1.283.
- GANJE, T. J.; PAGE, A. I. (1974). «Rapid acid dissolution of plant tissue for cadmium determination by atomic absorption spectrophotometry». *At. Absorpt. Newsl.*, 13, p. 131-134.
- GISSEL-NIELSEN, G.; GUPTA, U. C.; LAMAND, M.; WESTERNMARCK, T. (1984). «Selenium in soils and plants and its importance in livestock and human nutrition». *Advances in Agronomy*, 37, p. 397-459.
- JAYAWEERA, G. R.; BIGGAR, J. W. (1992). «Extraction procedure for volatile selenium from activated carbon». *Soil Science*, 153, p. 288-292.
- LÄUCHLI, A. (1993). «Selenium in plants: Uptake, functions, and environmental toxicity». *Botanica Acta*, vol. 6, núm.106, p. 455-468.
- LEWIS, B. G.; JOHNSON, C. M.; DELWICHE, C. C. (1966). «Release of volatile selenium compounds by plants: Collection procedures and preliminary observations». *J. Agric. and Food Chem.*, 14, p. 638-640.
- LIPTON, D. S. (1991). «Associations of selenium in inorganic and organic constituents of soils from a semi-arid region». *Pb. D. Dissertation*. Berkeley: University of California.
- MAGOS, L.; BERG, G. G. (1988). «Selenium». A: CLARKSON, T. W.; FRIBERG, L.; NORDBERG, G. F.; SAGER, P. R. [ed.]. *Biological Monitoring of Toxic Metals*. Nova York i Londres: Plenum Press, p. 383-405.
- McCONNELL, K. P.; PORTMAN, O. W. (1952). «Toxicity of dimethyl selenide in the rat and the mouse». *Proc. Soc. Expt. Biol. Med.*, 79, p. 230-231.
- McNEAL, J. M.; BALISTRERI, L. S. (1989). «Geochemistry and occurrence of selenium: An Overview». A: JACOBS, L. W. [ed.]. *Selenium in Agriculture and the Environment*, 23, p. 1-14. [SSSA Special Publication Number]
- SHAMBERGER, R. J. (1981). «Selenium in the environment». *The Science of Total Environment*, 17, p. 59-74.
- SWAINE, D. J. (1955). «The trace element content of soils». *Commonw. Bur. Soil Sci., Tech. Commun.*, p. 48.
- TOKUNAGA, T. K.; LIPTON, D. S.; BENSON, S. M.; YEE, A. W., OLDFATHER, J. M., DUCKART, E. C., JOHANNIS, P. W.; HALVORSEN, K. E. (1991). «Soil selenium fractionation, depth profiles and time trends in a vegetated site at Kesterson Reservoir». *Water, Air and Soil Pollution*, 57-58, p. 31-41.
- TOKUNAGA, T. K.; ZAWISLANSKI, P. T.; JOHANNIS, P. W.; LIPTON, D. S.; BENSON, S. (1994). «Field investigations of soil selenium speciation, transformation, and transport in soils from Kesterson Reservoir and Lahoma Valley». A: FRANKENBERGER, W. T., Jr.; BENSON, S. [ed.]. *Selenium in the Environment*. Nova York: Marcel Dekker, p. 119-138.
- TRELEASE, S. F. (1945). «Selenium in soils, plants and animals». *Soil Sci.*, 60, p. 125-131.
- WERES, O.; CUTTER, G. A.; YEE, A.; NEAL, R.; MOEHSER, H.; TSAO, L. (1989a).

«Section 3500-Se». A: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17a ed.

WERES, O., JAOUNI, A. R.; TSAO, L. (1989b). «The distribution, speciation, and geochemical cycling of selenium in sedimentary environment,

Kesterson Reservoir, California, U.S.A». *Applied Geochemistry*, 4, p. 543-563.

ZIEVE, R.; PETERSON, P. J. (1984). «Volatilization of selenium from plants and soils». *Sci. Total Environ.*, 32, p. 197-202.