Rev. Int. Contam. Ambient. *10* (1), 23-36, 1994

# ANÁLISIS VOLTAMPEROMÉTRICO DE DESPOJO CATÓDICO DE SELENIO EN MUESTRAS DE ALGUNOS SUELOS DE COSTA RICA

Carlos LEÓN[1], Sadie de MAROTO[1], Rigoberto BLANCO[1] y Pavel VALENTA[2]

[1] Centro de Electroquímica y Energía Química y Escuela de Química, U.C.R., Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, 2060 San Pedro de Montes de Oca, Costa Rica, Fax (506) 253 5020
[2] Centro de Investigaciones en Físico Química Aplicada, Jülich, Alemania.

(Recibido septiembre 1993, aceptado agosto 1994)

Palabras clave: selenio, análisis voltamperométrico, selenio en suelos

**RESUMEN**

Se estimó el nivel de selenio en muestras de suelos de algunas localidades de Costa Rica mediante la voltamperometría de despojo catódico con onda cuadrada. Las muestras fueron mineralizadas con $H_2SO_4$ y $HClO_4$ concentrados suprapuros. Finalmente se trataron con HCl concentrado suprapuro para asegurar la especie Se (IV). Se investigó también la influencia de otros cationes en la determinación. Los niveles más bajos se presentaron en una localidad de la provincia de San José (Puriscal) y los más altos en la región de San Carlos (provincia de Alajuela). El ámbito de concentración osciló entre 4.05 ± 0.05 µg/kg y no detectable. El método tiene un límite de detección de 0.75 µg/L para 0.1 g de muestra mineralizada y un porcentaje de recuperación de 90 a 110%. La investigación se está ampliando al pasto y a la leche de las mismas áreas.

**ABSTRACT**

Square wave cathodic stripping voltammetry was applied to determine the selenium levels in soil samples from several areas of Costa Rica. The mineralization of the matrixes was carried out with suprapur grade concentrated $H_2SO_4$ and $HClO_4$. A later treatment with suprapur grade concentrated HCl was used to ensure the presence of Se (IV) species. It was also studied the influence of other cations during the determination. The lowest levels of selenium were found in samples from Puriscal area (Province of San José) and the highest levels in samples from the San Carlos area (Province of Alajuela). The range of concentrations was between nondetectable and 4.05 ± 0.05 µg/kg. The detection limit of the method is 0.75 µg/L for 0.1 g of sample, and the percentage of recoverage is 90 to 110%. The method will be applied to fodder and milk samples from the same area.

## INTRODUCCIÓN

El selenio es un elemento traza de carácter esencial. Se ha asociado con enfermedades del ser humano tanto por su carencia en la alimentación como por intoxicación con el mismo (Schwarz y Foltz 1957). Se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, pero raramente se presenta en concentraciones que exceden los 500 µg/g.

De los diferentes tipos de suelos, los originados a partir de rocas ígneas poseen los niveles más bajos, 0.09 µg/g, los sedimentarios oscilan entre 0.08 y 1 µg/g y los calcáreos de 0.0 a 2.0 µg/g. En suelos ácidos, el selenio se mueve desde ellos hacia la vegetación y regresa al suelo cuando esta muere. Si la vegetación es removida, se produce un empobrecimiento. En suelos alcalinos, el selenio se encuentra en formas solubles, que son más accesibles a las plantas.

Para determinar las bajas concentraciones del selenio en los suelos se requiere del uso de técnicas analíticas

relativamente exactas, precisas, sensibles, baratas y rápidas. Entre éstas, la voltamperometría es la de más bajo costo, gran ámbito de linealidad y relativamente fácil de operar. Sin embargo, el comportamiento electroquímico del selenio no es tan simple como lo son el del $Pb^{2+}$ y del $Cd^{2+}$. Sus varios estados de oxidación, la volatilidad de algunos de sus compuestos, su toxicidad y la influencia del pH en su potencial de media onda, hacen imprescindible el desarrollo de un método propio para cada matriz que se investigue.

El método de cuantificación requiere que todo el selenio se encuentre en el estado +4. Para ello es necesario tratar la muestra de tal manera que se asegure este estado de oxidación, lo que se consigue hirviendo la disolución con HCl concentrado (Janghorbani *et al.* 1982).

La deficiencia de selenio en ratas, provoca reducción de peso, retardo del crecimiento, así como caída del pelo y en los machos no ocurre la espermatogénesis. La dosis letal media ($LD_{50}$) es de 2 mg/kg en ratas que lo hace considerar como muy tóxico, aunque en los seres humanos no se ha determinado con exactitud.

En el estudio etiológico del cáncer cada vez se da más importancia a los factores nutricionales. Los hallazgos epidemiológicos recientes, relacionan tasas bajas de cáncer con niveles altos de este elemento en el agua potable o en los alimentos (Salonen *et al.* 1984, Vernie 1984, Clarck 1985).

Costa Rica se encuentra entre los países con mayor incidencia y mortalidad por cáncer gástrico (Sierra *et al.* 1989). Si bien no se ha establecido una relación directa entre el consumo de selenio y este mal, es importante notar que el tracto digestivo es una de las zonas más expuestas a los factores ambientales, debido al contacto directo con los alimentos. Es posible que dietas con altos o bajos contenidos favorezcan la aparición de distintos tipos de tumores en el sistema digestivo (Shamberger 1983). El desconocimiento actual de los niveles de selenio en los suelos y en los alimentos en Costa Rica, hace imposible por el momento establecer algunas relaciones con la incidencia de este padecimiento.

Esta investigación constituye la primera etapa de un proyecto que pretende obtener el nivel de selenio en suelos, pasto y leche de regiones en las que aparecen diferentes frecuencias de cáncer gástrico, con el fin de averiguar si hay correlación entre la enfermedad y el nivel del elemento en las distintas regiones.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la toma de muestras de suelo, se usaron guantes desechables, así como cuchillos y bolsas plásticas. Las disoluciones estándares de selenio, plomo, cadmio y cobre, se prepararon a partir de titrisoles (Merck). El agua utilizada para la preparación de los estándares y de las muestras fue desionizada y bidestilada.

Todos los materiales empleados, incluyendo las botellas de polipropileno (marca Nalgeno) en las que se guardaron las muestras y las disoluciones, se lavaron cuantitativamente con jabón líquido, una vez enjuagadas se colocaron en un baño de KOH etanólico al 12% por 30 minutos. Entre cada cambio de baño, el equipo se enjuagó con agua desionizada y bidestilada. Se colocaron a continuación en un baño de ácido nítrico al 20% por 5 días. Luego se pusieron en un segundo baño de ácido nítrico al 20%, a temperatura de 60°C por 24 horas. Por último, se guardaron en bolsas plásticas.

Todos los ácidos empleados en la digestión de las muestras de suelo y en la preparación de disoluciones estándares fueron Merck, calidad suprapur. El ácido nítrico de los baños, el hidróxido de potasio, el etanol, el EDTA y el peróxido de hidrógeno fueron de calidad para análisis. Para la desoxigenación de las muestras se usó nitrógeno puro, el cual se hizo burbujear en una trampa que contuvo una disolución ácida de vanadio (II). Después de esta disolución, se ubicó una segunda trampa con agua para saturar el gas de humedad.

La cuantificación del selenio se efectuó voltamperométricamente, en un Analizador Polarográfico (PARC, modelo 384B) asociado a un sistema de electrodos (PARC, modelo 303A) que constó de un electrodo de gota suspendida de mercurio como electrodo de trabajo, un electrodo de plata-cloruro de plata como referencia y un alambre de platino como electrodo auxiliar. Se utilizó conjuntamente un graficador (Houston Instrument, modelo DMP-90). La cuantificación de las muestras se hizo como mínimo con dos adiciones estándar, por medio de micropipetas (MICHIRIO) de 10 y 100 µL.

Para el estudio voltamperométrico preliminar, se colocaron en la celda polarográfica 10.0 mL de HCl 0.1 mol/L. A esta disolución se le agregaron 20.0 µL de una disolución de selenio de 10.0 mg/L para así tener en la celda polarográfica una concentración final de 20.0 µg/L. Esta se desoxigenó inicialmente por 5 minutos y luego por 30 segundos cada vez que se corría un voltamperograma. Se estimó individualmente el efecto que tienen sobre la señal varios parámetros experimentales: potencial de electrodepósito, tiempo de reposo, amplitud de pulso y velocidad de barrido. También se investigaron las posibles interferencias: plomo (II), cadmio (II), zinc (II), cobre (II), hierro (III) y cloruro, para lo cual hicieron adiciones a 10.0 mL de una disolución de selenio (IV) de 20.0 µg/L en $HClO_4$ 0.1 mol/L.

### Procedimientos para mineralizar el suelo

Muestras de 0.1 gramos medidos hasta el diez miligramo, se pusieron en balones aforados de 25.0 mL y se les agregó 1.0 mL de $H_2SO_4$ y 1.0 mL de $HClO_4$ concentrados. Se calentó sobre una plantilla a temperatura de aproximadamente 150°C, hasta que la disolución sea incolora o de una tonalidad amarillo paja. Se enfrió, se añadieron 0.25 mL de peróxido de hidrógeno y se calentó suavemente; se repitió esta operación cinco veces. A continuación se agregaron 0.2 mL de HCl concentrando; se calentó por media hora a 100°C y finalmente se aumentó la temperatura para eliminar el exceso de ácido clorhídrico. La muestra

mineralizada se aforó y se filtró. Una cantidad conocida del filtrado se colocó en una celda polarográfica y se corrió el voltamperograma bajo las siguientes condiciones:

| | |
|---|---|
| Técnica | Despojo catódico con onda cuadrada |
| Potencial inicial | -0.200V (vs Ag/AgCl) |
| Tiempo de electro depósito | 30 s |
| Tiempo de reposo | 30 s |
| Velocidad de barrido | 100 mV/s |
| Frecuencia de la onda | 50 $s^{-1}$ |
| Amplitud de pulso | -50 mV |

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Selección de la técnica voltamperométrica

De acuedo con la Fig. 1, el análisis de selenio por voltamperometría de redisolución con diferencial de pulso fue fuertemente interferido por los residuos de materia orgánica en disolución, situación que no ocurrió con la voltamperometría de redisolución con onda cuadrada. Esto se debió a que la segunda fue menos sensible a procesos irreversibles, lo que ocurre en la mayoría de los sistemas en los que interviene la materia orgánica (Valenta 1992).

En esta forma la mayor parte de la investigación básica se realizó por voltamperometría de redisolución con diferencial de pulso, debido a la ausencia de materia orgánica, mientras que la cuantificación del selenio en las muestras se hizo utlilizando onda cuadrada. Los parámetros instrumentales óptimos serán aquellos que aporten la mayor corriente de pico para selenio, así como un potencial de pico más próximo a -0.5 V (vs Ag/AgCl) como lo indicaron Adeloju y colaboradores (1983).

### Selección del potencial de electrodepósito

La variación de la corriente de pico para el selenio en ausencia de cobre se muestra en la Fig. 2. En ésta, el máximo se encuentra entre -0.380 V y -0.400 V, siendo éstos

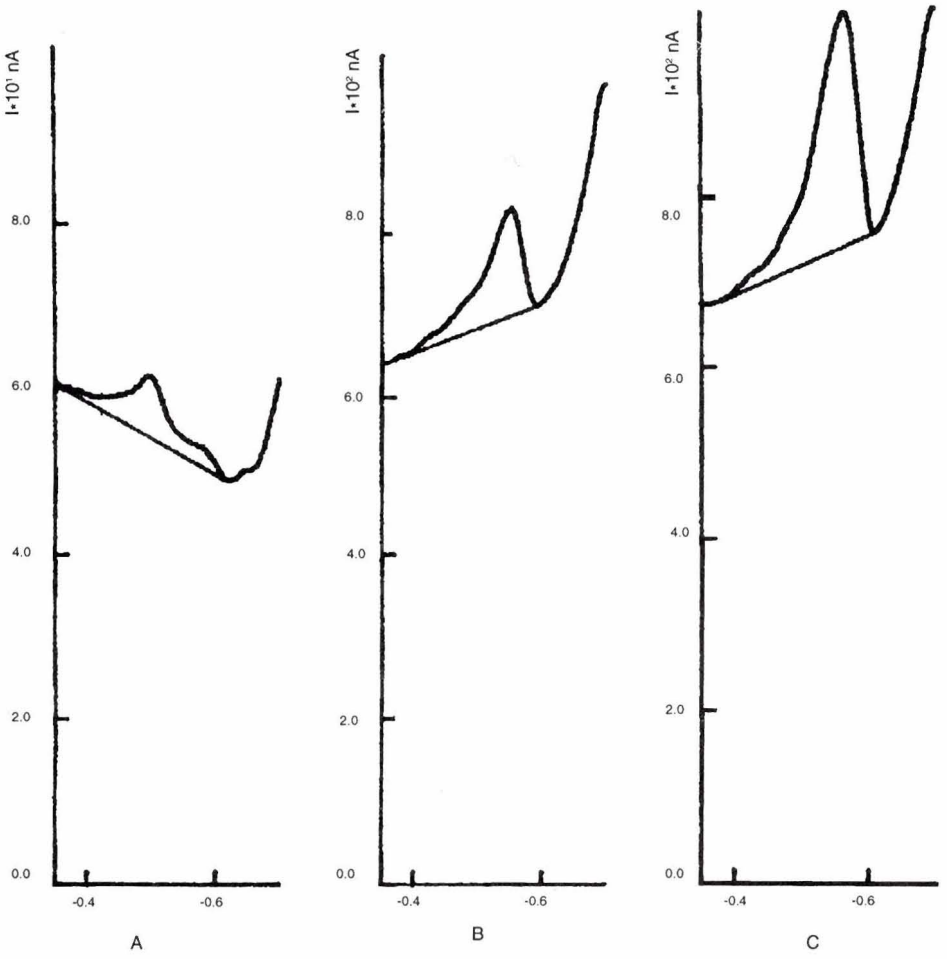


Fig. 1. Efecto de la materia orgánica sobre el análisis de selenio. A: voltamperograma en una muestra de suelo digerida que tiene materia orgánica disuelta, B: voltamperograma de la misma muestra de suelo digerida pero utilizando voltamperometría de onda cuadrada, C: la misma muestra que en B pero enriquecida con selenio (técnica: despojo catódico con diferencial de pulso, potencial inicial -0.350 V (vs Ag/AgCl), velocidad de barrido 4 mV/s, tiempo de electrodepositación 30 s, tiempo de reposo 30 s, amplitud del pulso -50 mV)

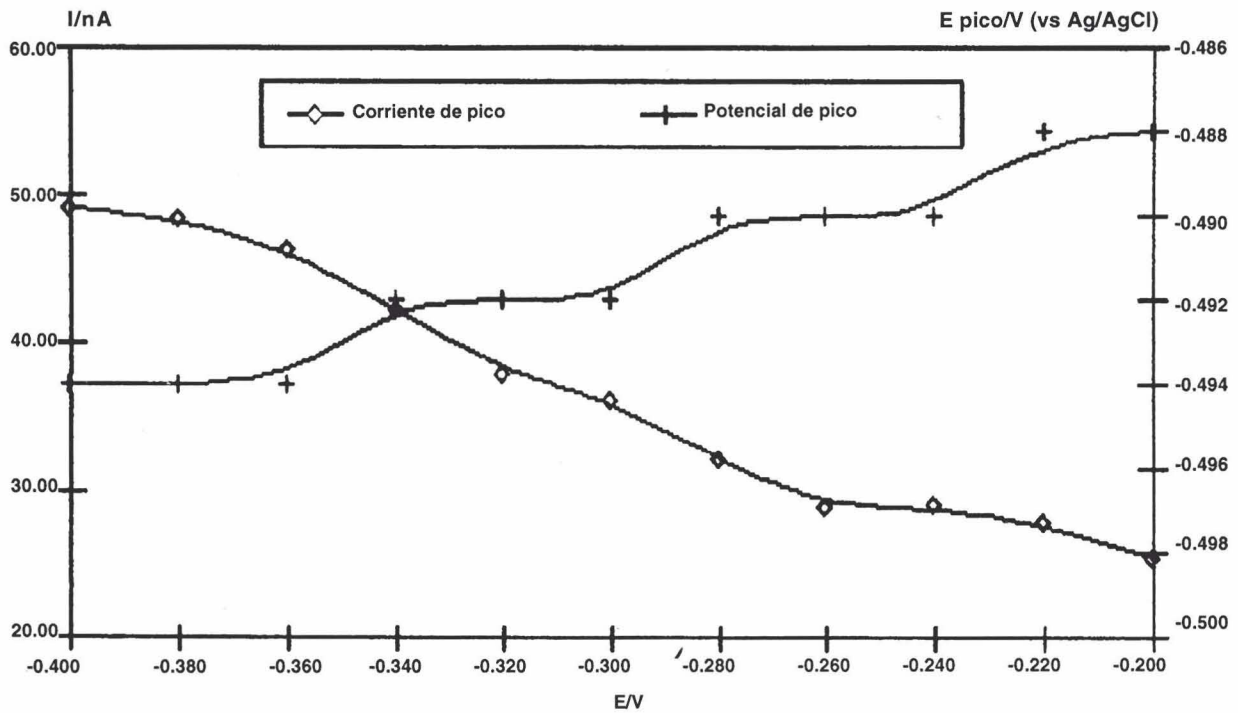


Fig. 2. Variación de la corriente y del potencial de pico de 20.00 µg/L de selenio al variar el potencial de electrodepositación (las otras condiciones iguales a la figura 1)

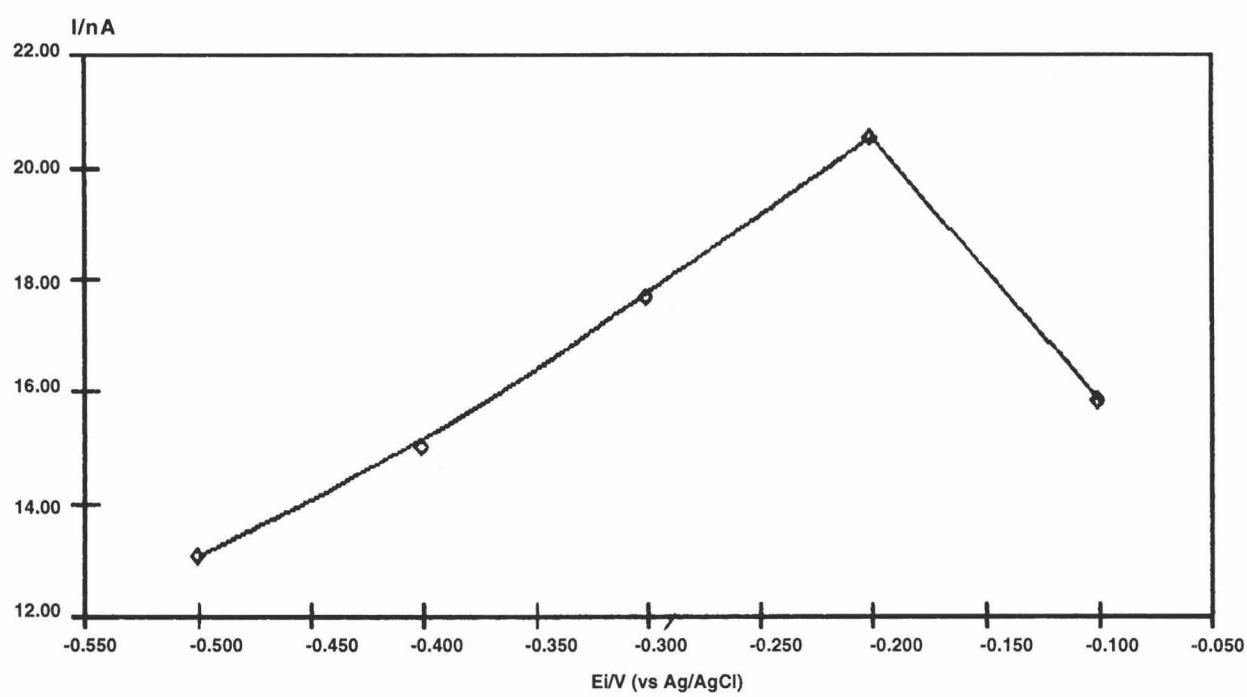


Fig. 3. Variación de la corriente de pico para selenio con el potencial de electrodepósito para una muestra de suelo mineralizada y enriquecida con 3.00 mg/L de cobre (las otras condiciones iguales a la figura 1)

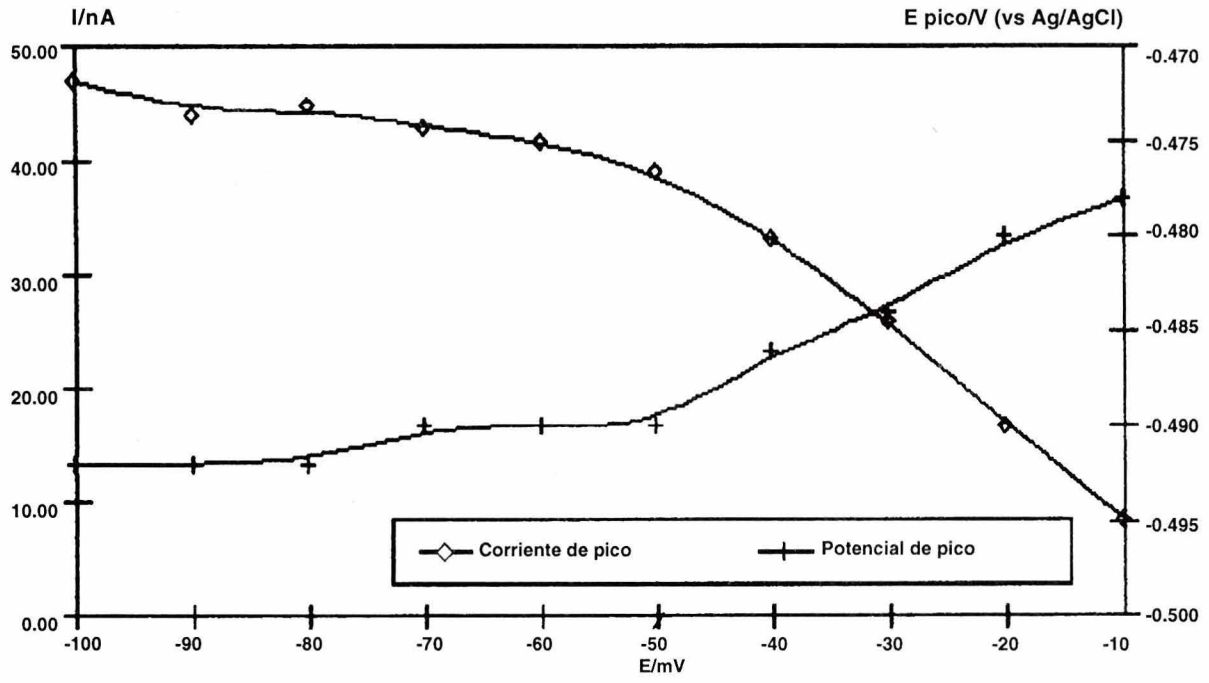


Fig. 4. Variación de la corriente y del potencial de pico de 20.00 µg/L de selenio al variar la amplitud de pulso (las otras condiciones iguales a la figura 1)

los óptimos. En este caso, la etapa de electrodepósito está representada por la siguiente ecuación (Lingane y Niedrach 1948):

$$H_2SeO_3 + 4H^+ + Hg + 4e^- \rightarrow HgSe + 3H_2O$$

mientras que para la redisolución del electrodepósito se tiene:

$$HgSe + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2Se + Hg$$

Sin embargo, si la concentración de Cu (II) supera los 3.0 mg/L, el proceso de electrodo varía, teniéndose entonces en la etapa de electrodepositación (Adeloju *et al.* 1983):

$$H_2SeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O + H_2Se$$

$$H_2Se + Cu^{2+} + Hg \rightarrow CuSe(Hg) + 2H^+$$

En la etapa de redisolución, el cobre del electrodepósito se reduce y se amalgama, mientras que el $H_2Se$ pasa a la disolución, según la ecuación:

$$CuSe\ (Hg) + 2e^- + 2H^+ \rightarrow Cu\ (Hg) + H_2Se$$

Esto provoca un desplazamiento del potencial óptimo de electrodepositación hasta -0.200 V de acuerdo con lo observado en la Fig. 3.

**Efectos del tiempo de electrodepositación**

En vista de que en el proceso de electrodepositación se forma una especie de selenio insoluble (HgSe ó CuSe) que se adsorbe sobre la superficie del electrodo, se tiene la posibilidad de que, si el tiempo de preconcentración es muy largo, se produzca la saturación del electrodo, debido al total recubrimiento de su superficie. Esto obliga a la utilización de tiempos breves de electrodeposición como el empleado en esta investigación (30 s).

**Efecto del tiempo de reposo**

En la tabla I se muestra cómo el tiempo de reposo afecta la magnitud de la corriente de pico, encontrándose que a partir de 30 segundos la variación no es significativa. Además, se seleccionó a 30 segundos como el óptimo para así no alargar mucho el tiempo de análisis.

**Selección de la amplitud de pulso**

Un parámetro importante de controlar en voltamperometría con diferencial de pulso es la amplitud del pulso aplicado. En la Fig. 4 se puede ver cómo al aumentar la magnitud del mismo (polaridad negativa), se tiene un incremento progresivo de la corriente de pico. Sin embargo, a partir de -50 mV, la variación es muy pequeña, pero la forma del pico se distorsiona cada vez más, razón por la

**TABLA I.** EFECTO DEL TIEMPO DE REPOSO DESPUÉS DE LA ELECTRODEPOSITACIÓN EN EL ANÁLISIS DE 10.00 µg/L DE SELENIO (LAS OTRAS CONDICIONES IGUALES A LA FIGURA 1)

| t/s | E pico/V (vs Ag/AgCl) | I pico/n A |
|---|---|---|
| 15 | -0.486 | 27.11 |
| 30 | -0.486 | 32.79 |
| 45 | -0.488 | 30.64 |
| 60 | -0.488 | 32.94 |

cual se seleccionó a -50 mV como el óptimo. Esto se confirma al observar en la misma figura, cómo con este valor se obtiene el potencial de pico más próximo a -0.5 V, situación que no cambia para valores de pulso más altos.

### Efecto de la velocidad de barrido

Para optimizar este parámetro en el polarógrafo (EG&G PARC 384 B) se deben estudiar el tiempo entre pulsos y el incremento de barrido.

Al observar la Fig. 5 se verifica que la corriente de pico mayor se obtiene con tiempos entre pulsos más pequeños. Por el contrario, a tiempos altos se produce el desplazamiento de la señal hacia potenciales más positivos de -0.5 V. Además, el utilizar un incremento de barrido pequeño proporciona la mejor señal (Fig. 6).

De esto se concluye que la velocidad óptima será aquella de más alto valor. Sin embargo, bajo estas condiciones el prebarrido efectuado por el polarógrafo llega a durar aproximadamente 15 minutos, lo cual hace el análisis poco práctico. Por esta razón se seleccionaron como parámetros óptimos en diferencial de pulso, un tiempo entre pulsos de 0.5 segundos y un incremento de barrido de 2 mV, lo cual establece una velocidad de barrido de 4 mV/s. En onda cuadrada no se tiene este problema y por la naturaleza de la técnica se pudo utilizar una velocidad de 100 mV/s al ajustar la frecuencia de la onda a 50 $s^{-1}$, con lo cual el tiempo de análisis se acortó en gran medida.

### Estudio de las interferencias

Tomando en cuenta los elementos que se pueden encontrar en las muestras biológicas, se procedió a determinar el efecto que tienen cobre (II), zinc (II), cadmio (II), plomo (II), hierro (III) y cloruro sobre el análisis.

En la Fig. 7 se compara la acción que presentan los cuatro primeros metales estudiados sobre el análisis voltamperométrico de selenio. De ésta queda claro que zinc y

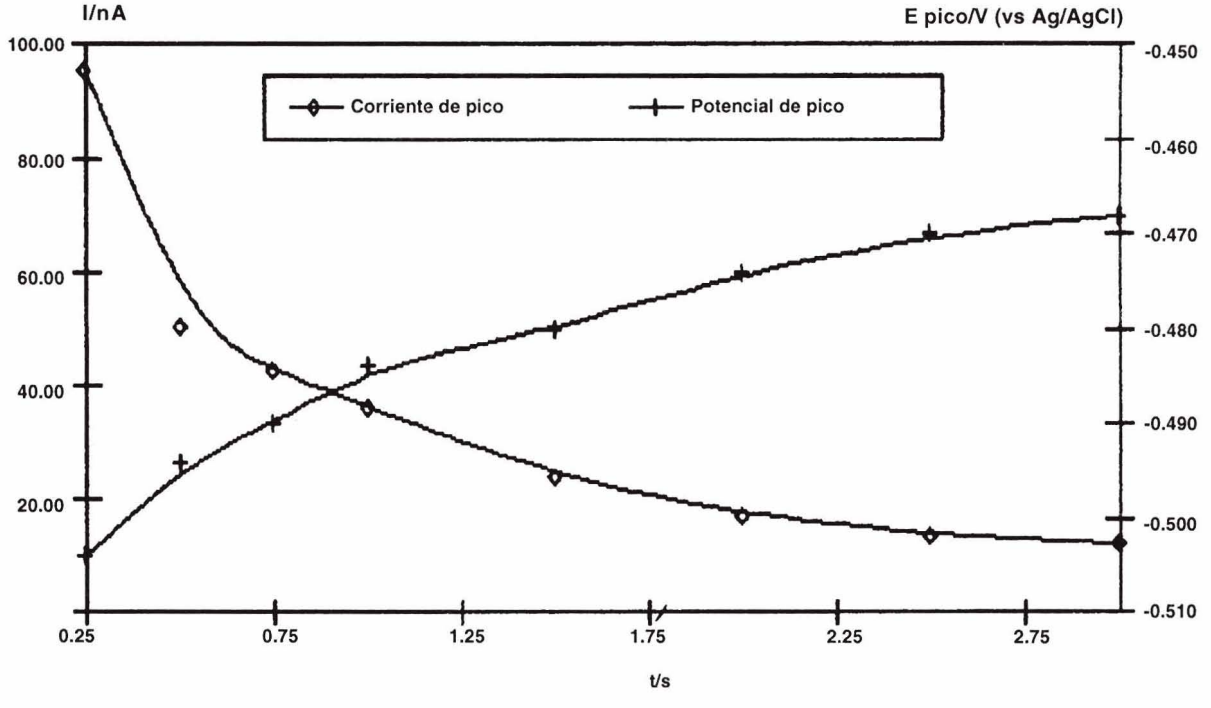


Fig. 5. Variación de la corriente y del potencial de pico de 20.00 µg/L de selenio al variar el tiempo entre pulsos (las otras condiciones iguales a la figura 1)

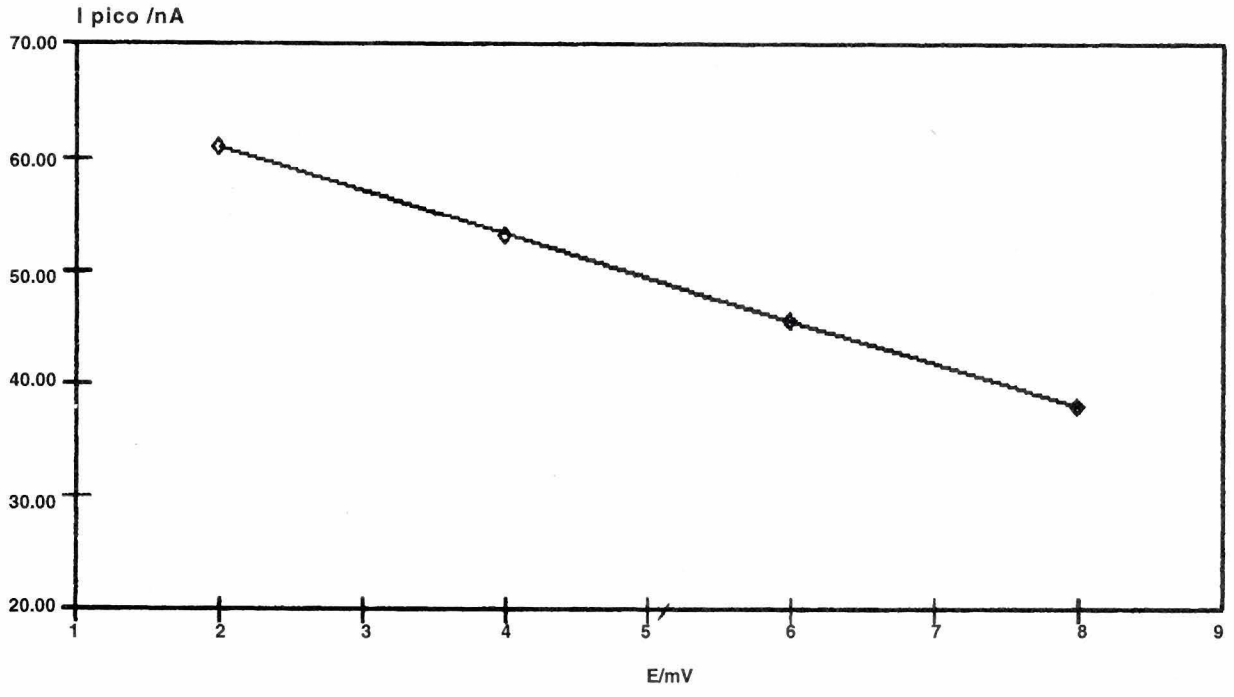


Fig. 6. Variación de la corriente de pico de 20.00 µg/L de selenio al variar el incremento del barrido en milivoltios (las otras condiciones son iguales a la figura 1)

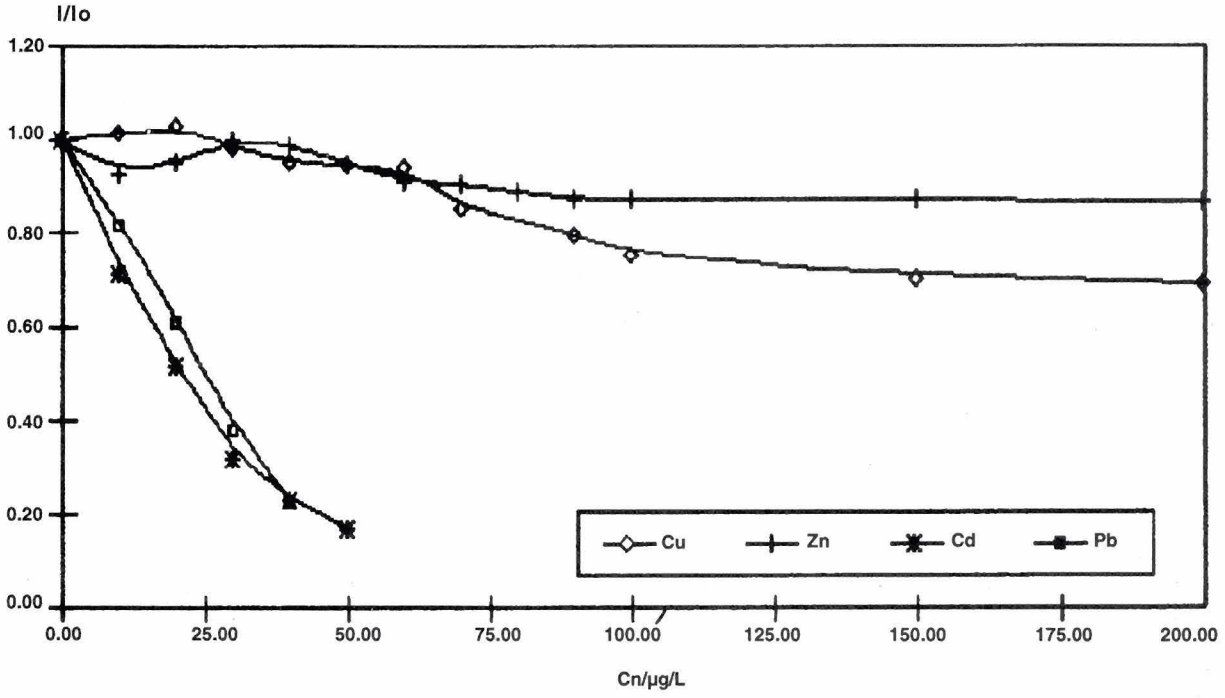


Fig 7. Variación de las corrientes de pico normalizadas de 20.00 µg/L de selenio al agregar cobre, zinc, plomo y cadmio en pruebas individuales (las otras condiciones son iguales a la figura 1)

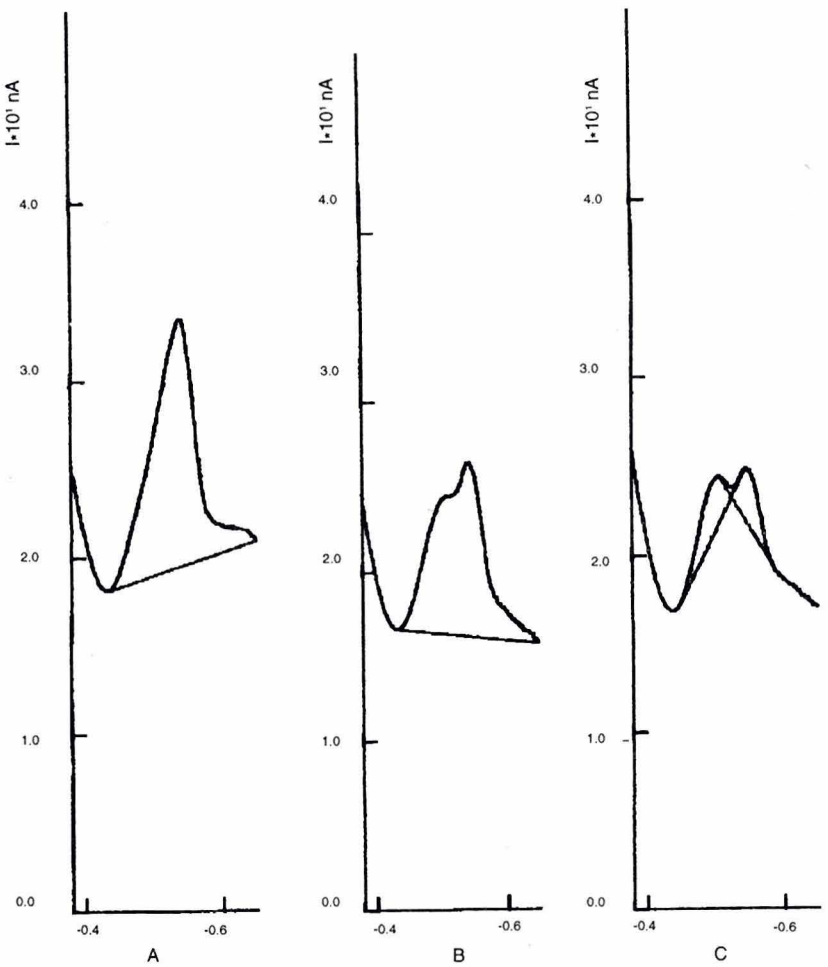


Fig. 8. Variación de la señal de 20.00 µg/L de selenio con la concentración de cadmio. A: 40.0 µg/L $Cd^{2+}$, B: 50.0 µg/L $Cd^{2+}$, C: 60.0 µg/L $Cd^{2+}$ (condiciones iguales a la figura 1)

cobre no interfieren fuertemente mientras que cadmio y plomo tienen límites de tolerancia muy bajos.

El cadmio y el plomo presentan un comportamiento completamente diferente al del cobre y del zinc. Bastan 50.0 µg/L de $Cd^{2+}$ para hacer que la corriente de pico debida a 20.0 µg/L de selenio (IV) disminuya hasta casi cero (Fig. 7). En la Fig. 8 se ve cómo al aumentar la concentración de $Cd^{2+}$, el pico del selenio se distorsiona cada vez más, hasta llegar a su desdoblamiento cuando la concentración de cadmio es 60.0 µg/L.

Con respecto al plomo, el comportamiento es similar al observado para el cadmio. Además, también se produce un desdoblamiento del pico de selenio al llegar a una concentración de $Pb^{2+}$ igual o superior a 40.0 µg/L como se nota en la Fig. 9.

En cuanto al hierro (III), en la Fig. 10 se verifica cómo son necesarias concentraciones muy elevadas de este catión para lograr una disminución apreciable de la corriente del pico de selenio. Esto indica que este catión no representa una interferencia muy fuerte.

Otra fuente de interferencias en las muestras ya mineralizadas, lo constituye la concentración alta de cloruros que está presente, producto de agregar HCl concentrado en la mineralización de las muestras, ya que este anión tiende a adsorberse también sobre la gota de mercurio. La Fig. 11 presenta la variación de la corriente de pico para el selenio con la concentración de este anión, para lo cual se utilizó como electrolito soporte $HClO_4$ 0.1 mol/L. También se requieren altas concentraciones de cloruro para que el análisis sea realmente afectado.

Sin embargo, debido a que en el análisis de muestras de suelo se encuentran presentes tanto el hierro (III) como el cloruro, se procedió a estudiar que efecto tenían estos en conjunto (Fig. 12). Una concentración elevada de cloruro no afecta la señal de selenio (Fig. 12 A), pero al agregar 0.100 mg de hierro (III) (Fig. 12 B), la señal se distorsiona muy fuertemente lo que hace imposible la cuantificación.

Para la eliminación de estas interferencias se sugieren dos procedimientos: el primero consiste en enmascarar el

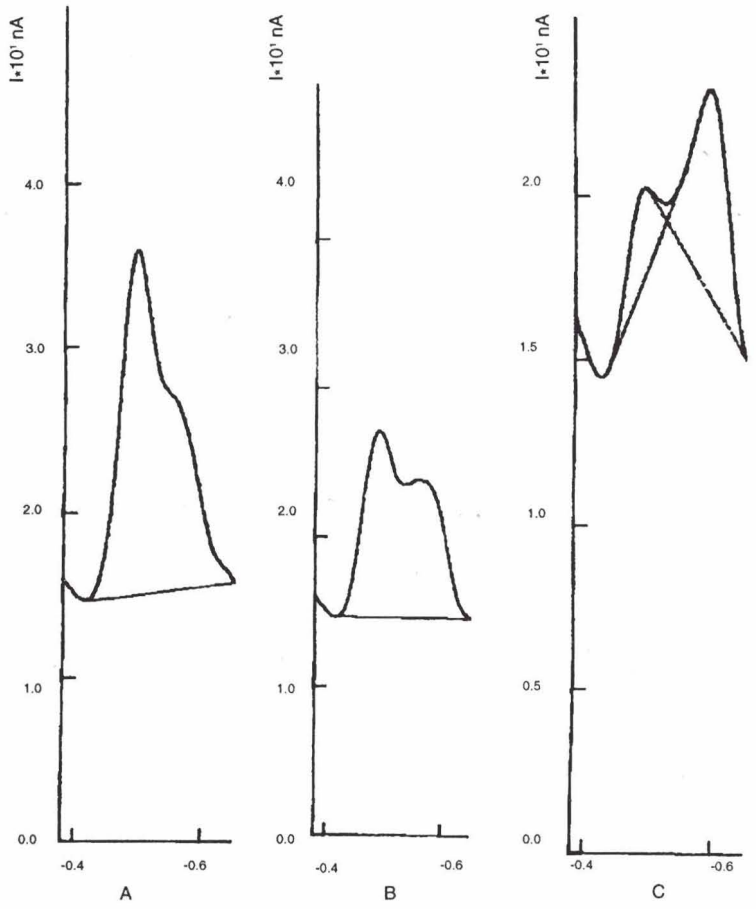


Fig. 9. Variación de la señal de 20.0 µg/L de selenio con la concentración de plomo. A: 30.0 µg/L $Pb^{2+}$, B: 40.0 µg/L $Pb^{2+}$, C: 50.0 µg/L $Pb^{2+}$ (condiciones iguales a la figura 1)

plomo utilizando EDTA (Shafiqul *et al.* 1976, Valenta 1988). Sin embargo, debido a la mayor constante de estabilidad del compuesto de coordinación con zinc (II), este método no es efectivo si este último se halla en concentraciones altas, como es el caso de los suelos. Esto se puede verificar en la tabla II, en la cual se observa una rápida desaparición de la señal del zinc (II) con el aumento de la concentración de EDTA. Sin embargo, se nota cómo las señales de plomo y de cadmio no desaparecen, debido a que no se logra alcanzar una concentración de EDTA lo suficientemente elevada como para coordinarlos, pues antes de esto, se produce la saturación de la disolución. Por lo tanto, este método es efectivo sólo en aquellas muestras que contengan muy poco zinc.

La segunda posibilidad es emplear una cromatografía de intercambio aniónico, en este caso se usó Amberlita IRA 400, 20-50 mallas en su forma de cloruro. El diagrama de flujo utlilizado se muestra en la Fig. 13. Con este procedimiento se logra la eliminación de los cationes interferentes con una recuperación para selenio superior al 90%.

**Establecimiento de los límites de detección y de cuantificación**

Para su establecimiento, se siguió el procedimiento de Taylor (1987). En la Fig. 14 se nota cómo la desviación estándar determinada para el blanco es de 0.25 µg/L, lo cual corresponde a 0.75 µg/L y a 2.5 µg/L como límites de detección y de cuantificación, respectivamente.

**Determinación de selenio en suelos**

La metodología desarrollada se aplicó a la estimación de selenio en 43 muestras de suelos de diferentes zonas geográficas de Costa Rica. El método siempre presentó una excelente linealidad (Y = 22.37*X - 107.8, r = 0.99894).

En la tabla III se observan los resultados para las muestras investigadas en base seca. Se nota que las de San Carlos poseen los niveles más altos de selenio. Las procedentes de Pacayas presentan concentraciones apreciables, sin embargo, se sabe que estos suelos han sido enriqueci-

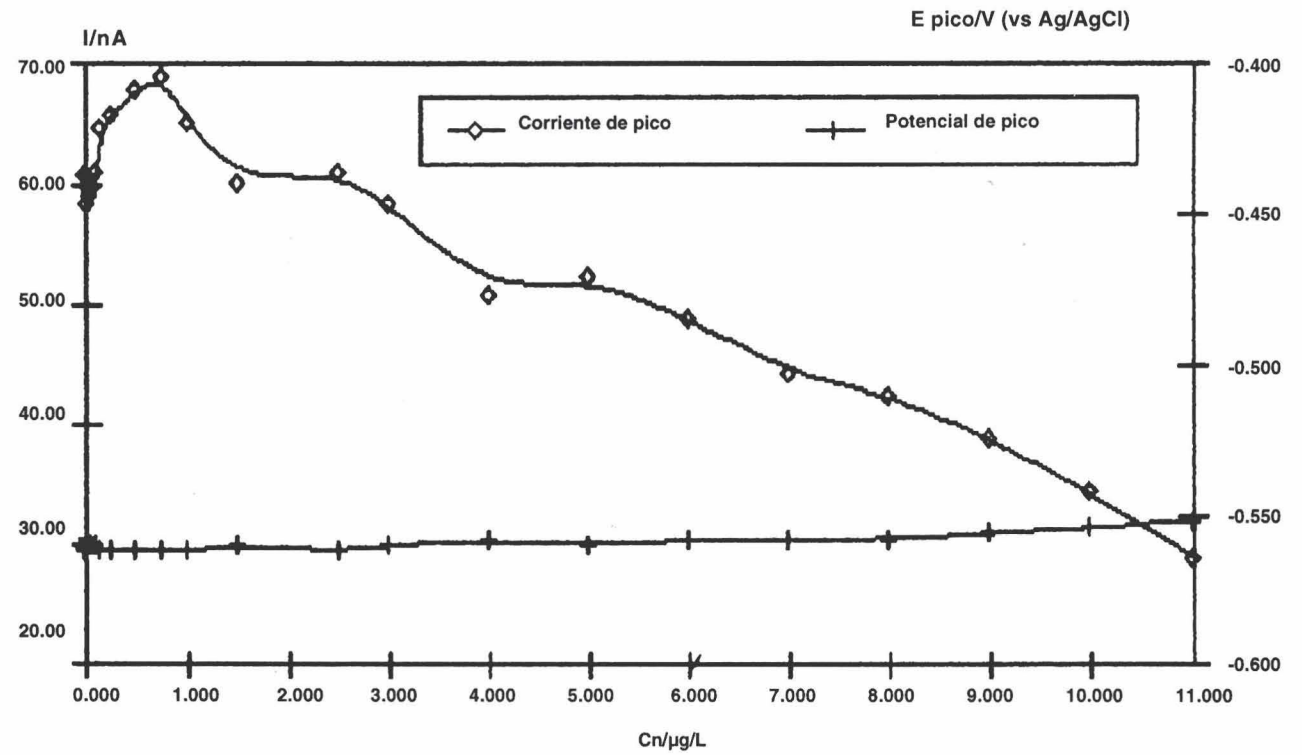


Fig. 10. Variación de la corriente y del potencial de pico de 20.00 µg/L de selenio con la concentración de hierro (III) agregado (condiciones iguales a la figura 1)

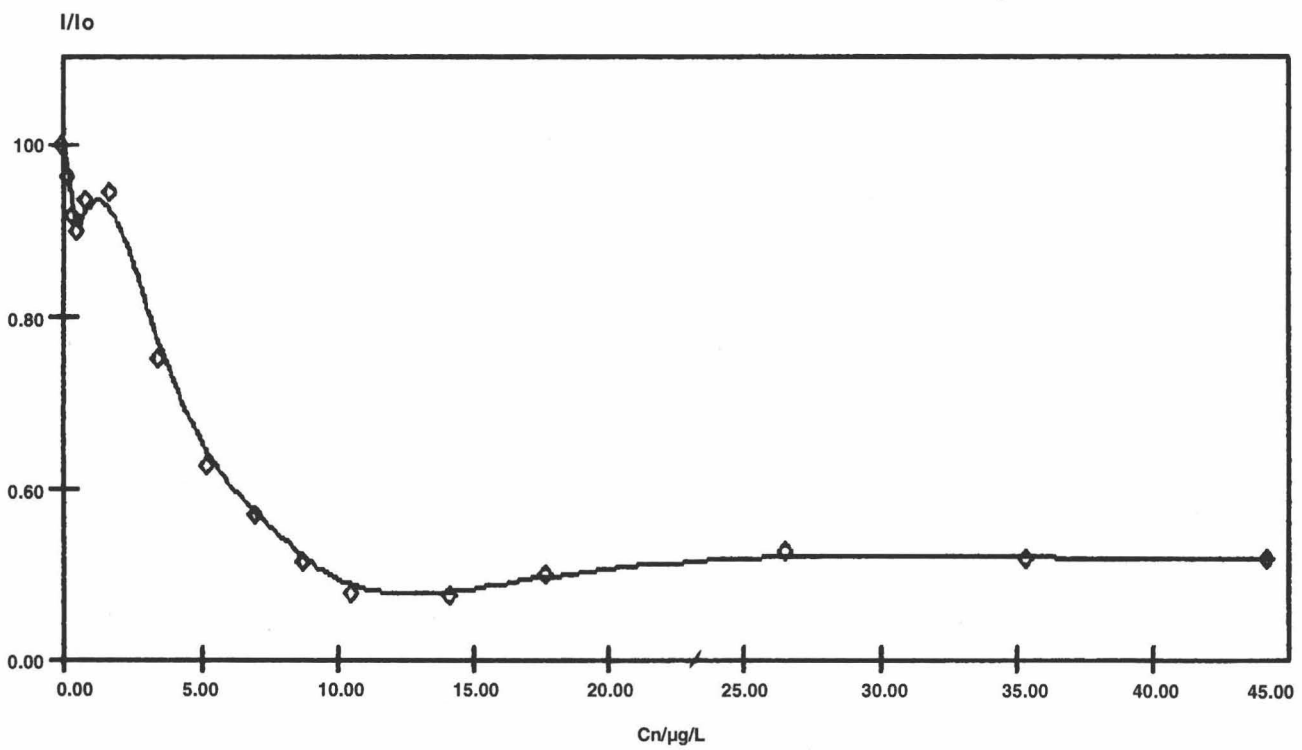


Fig. 11. Variación de la corriente de pico normalizada de 20.0 µg/L de selenio con la concentración de cloruro (condiciones iguales a la figura 1)

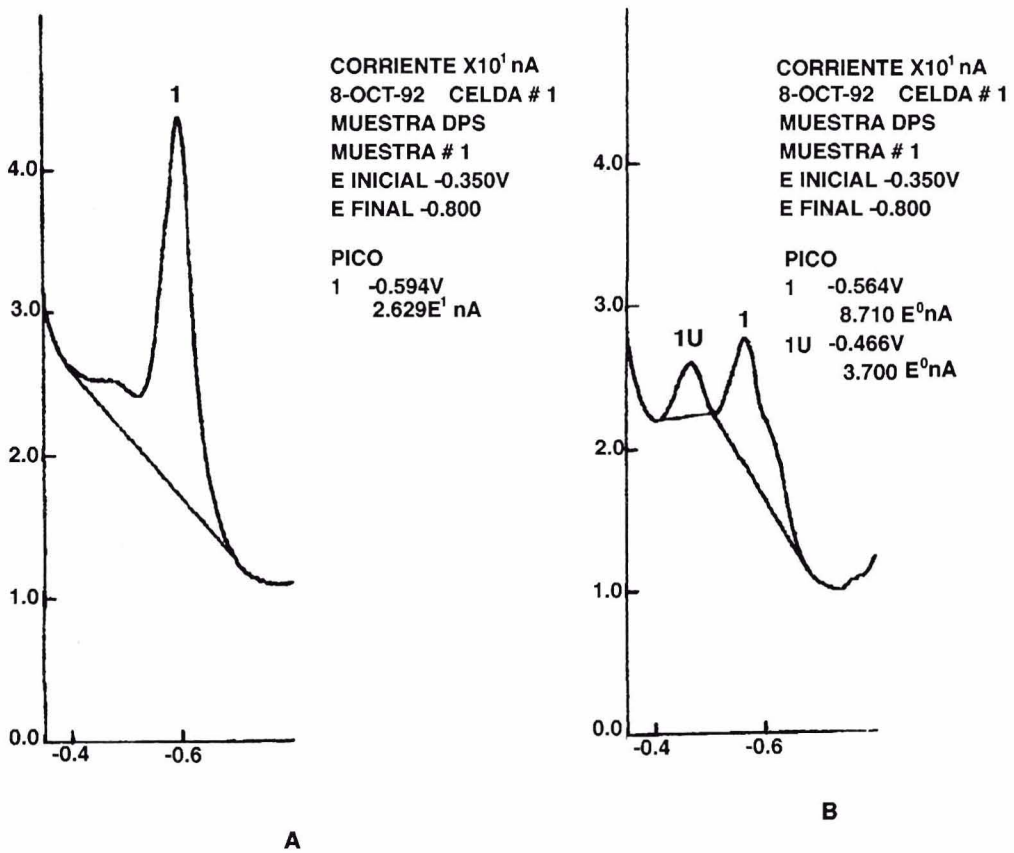


Fig. 12. Variación en el pico de 20.0 µg/L de selenio al agregar 0.100 mg de $Fe^{3+}$ en presencia de 44.0 mg/L de cloruro. A: voltamperograma inicial, B: voltamperograma después de la adición de hierro (condiciones iguales a la figura 1)

**TABLA II.** VARIACIÓN DE LAS SEÑALES DE $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$ y $Cu^{2+}$ EN UN ELECTROLITO SOPORTE CONTAMINADO, CON LA CONCENTRACIÓN DE EDTA AGREGADA (CONDICIONES IGUALES A LA FIGURA 1)

| [EDTA] mol/L | Zinc | | Cadmio | | Plomo | | Cobre | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | E pico/V | I pico/nA | E pico/V | I pico/nA | E pico/V | I pico/nA | E pico/V | I pico/nA |
| 0.0 | -0.990 | 72.10 | – 0.574 | 27.16 | – 0.382 | 12.92 | – 0.040 | 17.99 |
| 0.002 | —— | 0.00 | – 0.618 | 26.50 | – 0.460 | 10.74 | – 0.108 | 66.80 |
| 0.004 | —— | —— | – 0.634 | 13.58 | – 0.478 | 6.32 | – 0.130 | 45.50 |
| 0.006 | —— | —— | – 0.644 | 12.22 | – 0.490 | 6.06 | – 0.144 | 47.40 |
| 0.008 | —— | —— | – 0.652 | 10.82 | – 0.498 | 5.45 | – 0.156 | 46.60 |
| 0.010 | —— | —— | – 0.656 | 10.11 | – 0.505 | 5.28 | – 0.164 | 46.90 |

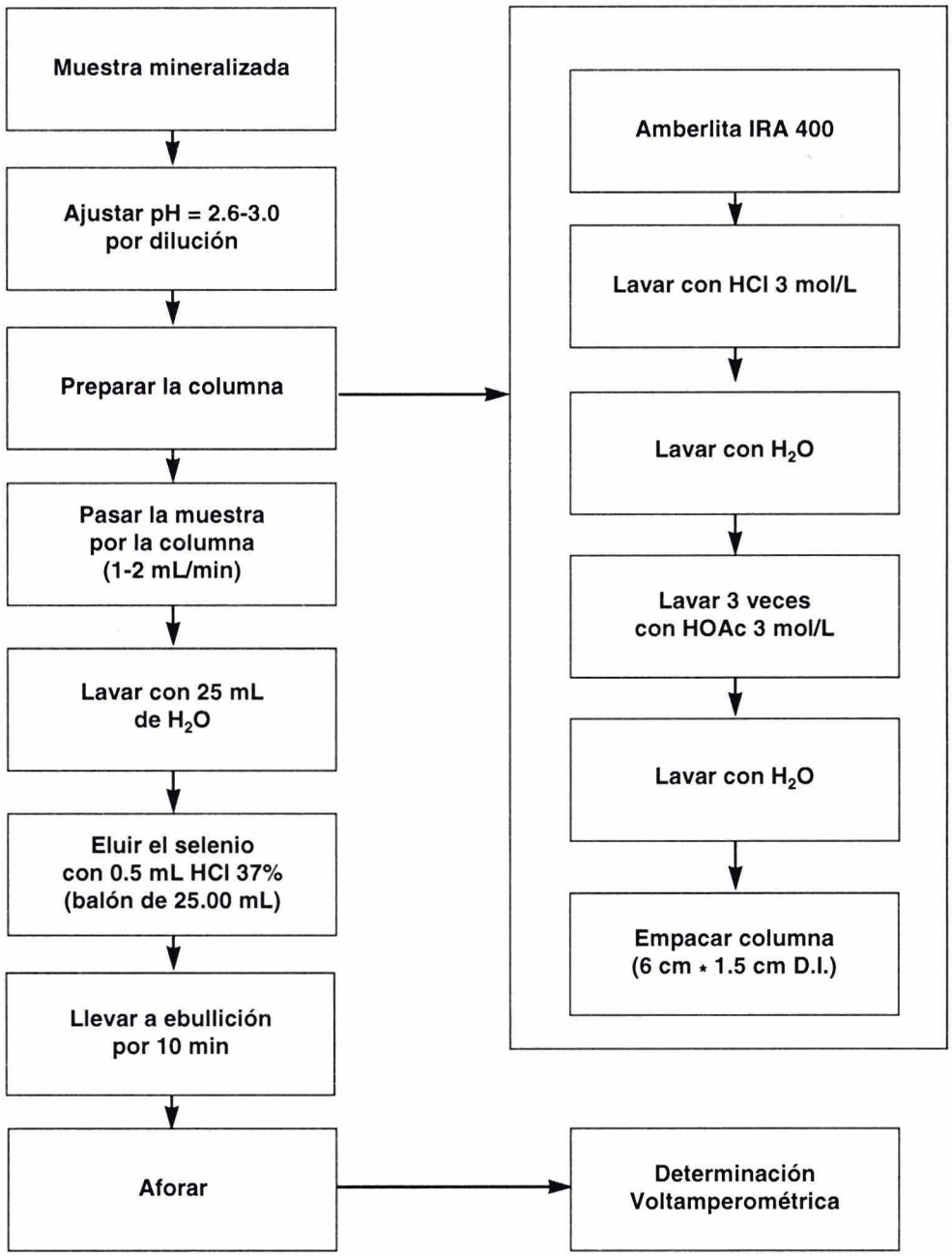


Fig. 13. Diagrama de flujo empleado en la separación cromatográfica de los cationes interferentes, en el análisis voltamperométrico de selenio (IV)

dos con el elemento, al aplicar selenito de sodio a los repastos con el objeto de eliminar el raquitismo de los animales. Los que poseen los niveles más bajos son los de Puriscal, de los cuales cinco contienen selenio en cantidad inferior al límite de detección del método (0.75 µg/L para 0.1 gramo de muestra).

Sierra y colaboradores (1989) indican que Puriscal es una de las regiones de Costa Rica con mayor incidencia de cáncer gástrico y a su vez, este trabajo pionero indica que los suelos procedentes de esta región contienen muy poco selenio, lo cual puede explicar la alta frecuencia con que esta enfermedad es descrita en esta región del

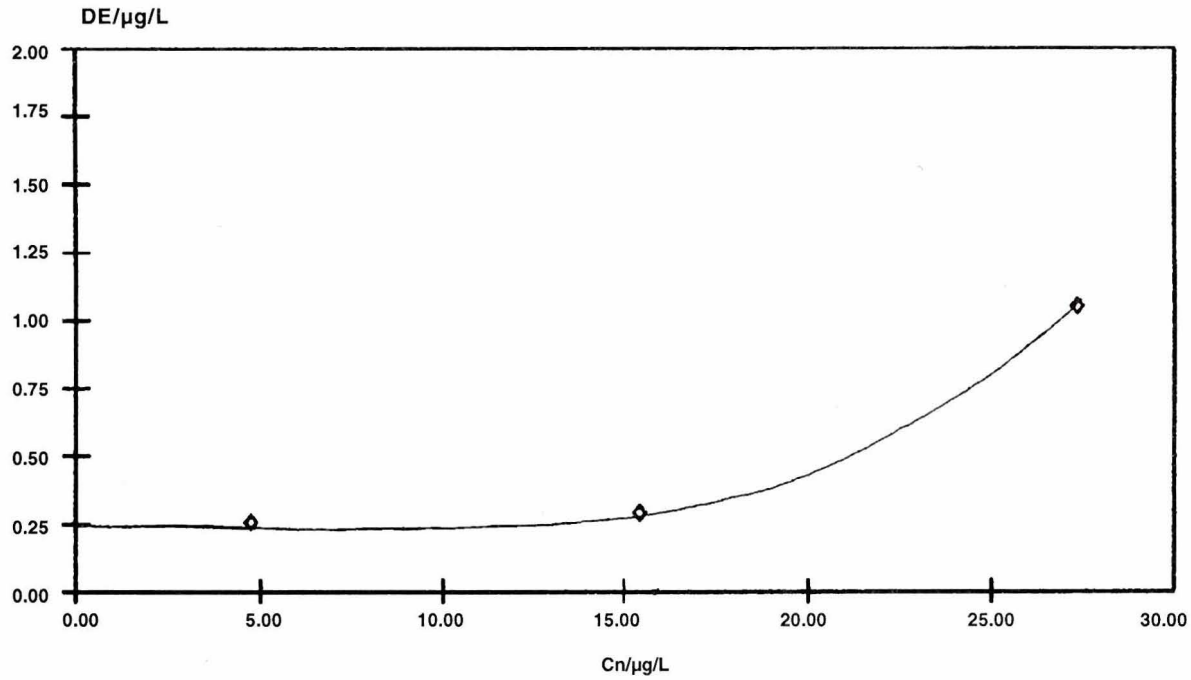


Fig. 14. Variación de la desviación estándar (DE) para siete determinaciones a las tres diferentes concentraciones de selenio [Despojo catódico con onda cuadrada, potencial inicial -0.200 V (vs Ag/AgCl), tiempo de electrodepósito 30 s, tiempo de reposo 30 s, velocidad de barrido 100 mV/s, amplitud de pulso -50 mV]

país. Esta hipótesis concuerda con lo descrito por Watson y Leonard (1986), en donde se menciona que bajos contenidos de selenio en suelos, resultan en contenidos disminuidos en los alimentos y en las aguas, lo cual está asociado con el aumento en la incidencia de cáncer de esófago, estómago y recto.

Sin embargo, para hacer evaluaciones definitivas, es necesario ampliar la investigación a una mayor cantidad de muestras de suelos, así como extenderla a otras matrices como pasto, leche, agua y sangre. Además se debe hacer un estudio de las diferentes especies de selenio presentes en cada una de éstas.

**TABLA III.** ÁMBITOS DE CONCENTRACIÓN* DE SELENIO EN MUESTRAS DE SUELO DE DIFERENTES LOCALIDADES DE COSTA RICA

| Procedencia | Número de muestras | Ámbito Conc./mg kg$^{-1}$ | |
|---|---|---|---|
| | | Máximo | Mínimo |
| Cartago (Pacayas) | 9 | 3.4 ± 0.2 | 1.07 ± 0.01 |
| Cartago (Faldas del Volcán Irazú) | 5 | 1.31 ± 0.04 | ND |
| Alajuela (San Carlos) | 12 | 4.05 ± 0.05 | 0.68 ± 0.07 |
| Alajuela (Carrizal) | 6 | 1.90 ± 0.02 | ND |
| Heredia (Los Cartagos) | 3 | 4.2 ± 0.7 | ND |
| San José (Puriscal) | 8 | 0.83 ± 0.09 | ND |

* Promedios de 3 determinaciones con sus respectivas desviaciones estándar
ND, no detectado

## REFERENCIAS

Adeloju S., Bond A.M., Briggs M.H. y Hughes H.C. (1983). Stripping voltammetric determination of selenium in biological materials by direct calibration. Anal. Chem. *55*, 2076-2082.

Clarck L.C. (1985). The epidemiology of selenium and cancer. Fed. Proc. *44*, 2584-2589.

Janghorbani M., Ting B., Nahapetian A. y Young V. (1982). Conversion of urinary selenium to selenium (IV) by wet oxidation. Anal. Chem. *54*, 1188-1190.

Lingane J. y Niedrach L. (1948). Polarography of selenium and tellurium I. the -2 states. J. Am. Chem. Soc. *70*, 4115-4120.

Salonen J.T., Alfthan G., Huttunen J.K. y Puska P. (1984). Association between serum selenium and the risk of cancer. Am. J. Epidemiol. *120*, 342-349.

Schwarz K. y Foltz C. (1957). Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. J. Am. Chem. Soc. *79*, 3292-3293.

Shamberger R.J. (1983). *Biochemistry of Selenium.* Plenum Press, Nueva York, pp. 167-170.

Shafiqul A., Vittori O. y Porthault M. (1976). Determination of selenium (IV) in acid solutions with A.C. polarography and differential pulse polarography. Anal. Chim. Acta *87*, 437-444.

Sierra R., Maxwell D. y Muñoz G. (1989). Cancer in Costa Rica. Cancer Res. *49*, 717-724.

Taylor J.K. (1987). *Assurance of Chemical Measurements.* Lewis Publishers, Michigan, pp. 79-82.

Valenta P. (1988). "GIT, Fachzeitschrift für das Laboratorium", Darmstardt.

Valenta P. (1991). Comunicación personal.

Valenta P. (1992). *Curso Centroamericano: electroanálisis de metales traza.* CELEQ, Costa Rica, pp. 115.

Vernie L.N. (1984). Selenium in carcinogenesis. Biochim. Biophys. Acta *738*, 203-217.

Watson R.R. y Leonard T.K. (1986). Selenium and vitamins A, E, and C: nutrients with cancer prevention properties. Am. Dietet. Assoc. *86*, 505-510.