

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

CATEDRA DE BROMATOLOGIA DEL
PROFESOR DOCTOR
HERMANN SCHMIDT-HEBBEL

VALORACION DE YODO EN ALGAS COMESTIBLES CHILENAS

TESIS DE PRUEBA PARA OPTAR AL
TITULO DE QUIMICO-FARMACEUTICO.

M
B823v
1951

MAXIMO BRASCH BLUHM
1951

Pag. 72949

M
3823 V
1951

Valoración de Yodo en

Algas Comestibles Chilenas.

MAXIMO BRASCH BLUHM

CATEDRA DE BROMATOLOGIA

PROFESOR: DR.

HERMAN SCHMIDT-HEBBEL

En 1811, el químico francés Bernard Courtois, que fabricaba salitre sintético, observó el desprendimiento de vapores de color violeta, al tratar con ácido sulfúrico los residuos de la lixiviación de las cenizas de algas marinas. Así descubrió un nuevo elemento químico, que denominó "iode". Esta palabra deriva del vocablo griego que significa "de color violeta", por desprender el yodo continuamente vapores de esta coloración (1).

Esta gran volatilidad, es la propiedad que dificulta enormemente su detección y ha preocupado a muchos investigadores. En nuestro país, el contenido de yodo del cochayuyo, dió origen a una polémica, que alrededor del año 1894 agitó el ambiente científico y en la cual terciaron varios profesores de esta escuela (2, 3, 4, 5, 6).

El conocimiento del contenido de yodo de las algas comestibles chilenas, es lógicamente fundamental para los médicos, veterinarios y dietistas que lo emplean como medicación yodada en una serie de afecciones, especialmente de la presión sanguínea y de la glándula tiroidea, que a su vez, regula todas las glándulas endocrinas (1, 7, 8, 9). Además, la importancia de establecer un método para la valoración del yodo, es fácil de apreciar, por la trascendencia que cobra actualmente el empleo de las algas como forraje. Según trabajos recientemente publicados, se ha obtenido grandes éxitos con este tipo de alimentación en equinos, vacunos, suinos y aves (7, 10, 11, 12). El factor metabólico más importante y peligroso de las algas es el yodo. Algunos países prohíben o limitan el uso de las algas como forraje. El único método de control, en estos casos, es la determinación química de las pequeñas cantidades de yodo (7, 13).

La mayor influencia, que día a día, tienen los productos oceánicos, se desprende de las recomendaciones de la FAO y del decreto del Presidente Truman sobre propiedad estatal de las tierras marinas, de 1946 (10).

La cátedra ha dado la importancia debida a estos hechos y hemos proseguido el trabajo iniciado por Luis Reyes, bajo la dirección del Profesor Francisco Castañeda, en la tesis "Análisis y valor alimenticio de las algas chilenas" (14).

En la abundante literatura científica que existe sobre este tema, no hemos hallado datos cuantitativos respecto de la riqueza en yodo de las algas comestibles chilenas, a excepción de la polémica citada y de un trabajo del Profesor Ibarra (15) que dan valores para una forma comercial del cochayuyo.

MÉTODOS DE DOSAJE DE YODO

Los métodos de análisis cuantitativo de yodo, se basan en la mineralización y transformación del yodo orgánico en yoduros por una combustión. Este procedimiento puede hacerse, calcinando en recipientes abiertos en medio alcalino o por una combustión en recipientes cerrados en medio ácido o alcalino, con o sin oxidantes. La separación del yodo puede hacerse por disolución de los yoduros. La determinación

cuantitativa del yodo puede efectuarse por colorimetría, liberando el yodo en cloroformo, sulfuro o tetracloruro de carbono. También puede emplearse la volumetría, titulando el yodo liberado por descomposición del ácido yódico en presencia de un yoduro.

Los métodos colorimétricos más usados son el de combustión abierta de von Fellenberg (8), el de Allot, Dauphinee, modificado por Hurdley (16), que usa un aparato especial, el de combustión cerrada de Mc Clendon (17), el de Karn simplificado por von Kolnitz y Remington (18) que emplea aparatos especiales, y el de combustión cerrada de Mc Hergue, Young y Calfee (18).

Los métodos volumétricos más empleados son el de Kendall, con yodato (18), el de combustión húmeda de Pfeiffer (19) y el de Leipert que emplea ácido crómico y trióxido de arsénico (20).

Por sugerencia de nuestro Profesor Dr. Hermann Schmidt-Hebbel, nos basamos para nuestra tesis, en un trabajo de A. Stettbacher, publicado en 1950 en la revista "Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung & Hygiene", de la Sociedad Suiza para Química Analítica y Aplicada, editada por el Servicio Federal de Sanidad (13).

Nuestro papel, fué modificar y adaptar el método a nuestras determinaciones. Especialmente la técnica de preparación de la muestra y de determinación del factor de error, fueron completamente substituidos por procedimientos propios.

El método modificado por nosotros, fué aplicado posteriormente con todo éxito a la determinación de yodo en alfalfa en la tesis de la Sra. Gazmuri (21), que se publica también en el presente tomo de tesis.

El método de Stettbacher se basa en los trabajos de von Fellenberg y otros autores, y consiste fundamentalmente en convertir el yodo y sus sales orgánicas en yoduros solubles por una calcinación en medio alcalino. Las cenizas obtenidas se digieren con agua caliente para solubilizar los yoduros. Estos se convierten en yodatos por acción del agua de bromo, y se descomponen con yoduro de potasio en medio ácido. El yodo así liberado se titula con tiosulfato de sodio.

TECNICA OPERATORIA DE STETTBACHER

"Mezclar 5 g de algas marinas, desecadas al aire y molidas, (con un máximo de 0,08% de yodo), con 8 g de carbonato de potasio anhidro en una cápsula de platino de 150 a 180 cc. Adicionar 10 a 15 cc de agua caliente y revolver hasta formar una pasta. Evaporar hasta sequedad al baño maría o en estufa a 105° C. Calentar lentamente con un mechero sobre un triángulo de porcelana. Revolver con un majadero de porcelana repetidas veces para pulverizar la masa. Esta no debe inflamarse, ni llegar a la ignición. La cápsula no debe pasar en ningún punto del rojo sombra. Es suficiente obtener la descomposición (carbonización) de toda la substancia orgánica. Al digerir el residuo negro, pues no se puede hablar de cenizas por la gran cantidad de carbono presente, se obtiene una solución clara e incolora". Extractos amarillos o pardos, debidos a falta de calentamiento, no se pueden utilizar. "Lo mejor es calcinar de la manera arriba indicada a 600° C. en un horno de mufla. Después de enfriar, desmenuzar el contenido de la cápsula con adición de agua caliente y trasvasar a un matraz de 200 cc. Filtrar".

"Por medio de una pipeta, colocar 50 cc de la solución anterior en un vaso de 300 a 400 cc de capacidad. Neutralizar con ácido fosfórico al 85% en presencia de anaranjado de metilo (gasto 1,9 a 2 cc). Agregar 1 cc de ácido fosfórico en exceso. Adicionar 3 a 4 cc de agua de.

bromo saturada (3% de bromo) y pedacitos de piedra pómez. Calentar a ebullición. El color amarillo del bromo desaparece después de 1 a 2 minutos y al hervir 5 a 6 minutos se ha expulsado todo el bromo (por lo que se hace innecesario agregar ácido salicílico). Enfriar y agregar 1 cc. de ácido fosfórico al 85%, 10 cc de solución de yoduro de potasio al 0,1% y 2 a 3 cc de solución de almidón al 1%. Titular con tiosulfato N/127".

Crítica.—A lo anterior debemos hacerle las siguientes observaciones:

1.—El método indicado por Stettbacher parte de algas molidas y desecadas. Esto es un factor de error para la determinación de yodo en plantas frescas o de alto contenido en agua, porque: a) el desecamiento puede producir pérdidas de yodo, y b) si se trata de un producto muy húmedo, la molienda por los métodos clásicos produce expresión de un líquido con yoduros en disolución, y c) las algas con un determinado por ciento de humedad son de difícil molienda.

Hemos obviado estas dificultades elaborando un método standard, aplicable a toda alga, sin importar su mayor o menor humedad.

En una máquina mezcladora, tipo Waring Blendor, colocamos cierto peso de algas, por ejemplo 50 g previamente dividido, según su consistencia en trozos de 2 a 5 cm. Agregamos cierto peso de agua destilada, por ejemplo 200 g. Por acción del aparato obtendremos una mezcla en forma de suspensión homogénea con cierto porcentaje de alga, que en este caso sería del 20%. Al pesar cierta cantidad de mezcla, trabajaremos con una parte alícuota de los 50 g originalmente homogenizados. Así, los resultados serán estadísticamente más representativos, pues se refieren a un peso mayor de alga. Esto tiene especial importancia porque las plantas presentan distinto contenido de yodo en sus diversos tejidos. Otra ventaja es el ahorro de tiempo por el menor número de pesadas y cálculos, con respecto a la técnica original.

La mezcla puede usarse directamente para la determinación de yodo, humedad y cenizas.

El porcentaje de alga en la mezcla deberá variar según la humedad y consistencia de la muestra analizada. Más adelante, insertamos una tabla de porcentajes usada por nosotros.

Para efectuar el análisis, se vierte la mezcla en una cápsula, inmediatamente después de detener el Waring Blendor, y se pesa.

2.—Las cápsulas de platino, usadas por Stettbacher, se sustituyeron por otras de porcelana.

3.—La masa de algas, carbonato de potasio y agua es muy pegajosa y al revolver, según lo indica Stettbacher, esta mezcla se adhiere a la varilla. Se necesita una gran cantidad de agua para limpiarla, no siendo suficiente los 10 a 15 cc citados.

Al trabajar con la mezcla de alga y agua, como lo indicamos nosotros, basta agregar el carbonato de potasio y homogenizar por acción de un chorro de agua caliente. Para este propósito, usamos un frasco lavador perfeccionado que se describe más adelante. Llenamos la cápsula con agua caliente, para permitir que las partículas de alga se embeban bien.

4.—Para evaporar a sequedad, resultó más ventajoso hacerlo en baño de arena con lámparas de rayos infrarrojos, en reemplazo del baño maría o de la estufa a 105° C.

5.—En otro acápite, Stettbacher cita como tiempo de calcinación 45 a 60 minutos. Nosotros usamos siempre un tiempo standard de una hora. (Para algunas especies de algas, 45 minutos son insuficientes).

6.—Stettbacher arrastra el residuo de calcinación a un matraz, digiere las cenizas y enrasa a 200 cc. Luego filtra y saca 50 cc. para titular.

Consideramos que estos 50 cc. no contendrán una parte proporcional de los yoduros solubles, pues el líquido originalmente tenía un volumen inferior a 200 cc. por la presencia de las cenizas.

Nosotros, digerimos el residuo directamente en la cápsula, enfriamos y filtramos. El filtrado lo recibimos en un matraz aofrado de 200 cc. completando este volumen con las aguas de lavado. De esta solución separamos 50 cc. para la titulación.

7.—Según Stettbacher, utilizamos piedra pómez (E. Merck (22)). La piedra pómez parece producir fenómenos de absorción y adsorción, pues al titular, permanece azul, aun cuando se ha descolorado el líquido. Si se sacara las piedras antes de titular, precisarían de un lavado minucioso. El consiguiente aumento de líquido, haría cambiar las condiciones standard de la titulación. Se puede reemplazar estos reguladores de la ebullición, por perlas de vidrio.

La práctica nos ha demostrado, que no se necesitan estos artificios, pues basta controlar la fuente calórica.

8.—En los primeros ensayos, es difícil precisar a simple vista la expulsión del bromo. Según Rassmussen (23) hemos agregados gotas de rojo de metilo, que en presencia de bromo se descoloran. Posteriormente, sustituimos este reactivo por anaranjado de metilo, más cómodo, por usarse también en los procesos previos. Pero el color rojo que toma la solución disminuye la nitidez del viraje en la titulación final. Por esta razón, al adquirir práctica suficiente lo suprimimos.

9.—La solución de almidón, preparada según las indicaciones de Stettbacher, suele presentar corpúsculos no solubilizados. Estas partículas permanecen azules, aun después que el líquido se descolora en la titulación final. Por este motivo, según lo indicado por Riggs (24) centrifugamos previamente la solución de almidón.

10.—Sustituimos el tiosulfato de sodio N/127, preparado por pesada directa, por una solución valorada de título N/4231 preparada a partir de dicromato según la Farmacopea Chilena III (25) por considerarlo más sensible y exacto.

11.—Von Fellenberg (3) y Monier-Williams (9) insisten sobre la influencia del yodo contenido en el aire, especialmente notoria en los análisis con recipientes abiertos. Para comprobar esto, hicimos pasar 60 litros de aire, desde un gasómetro, por una solución concentrada de hidróxido de sodio y carbonato de potasio. La titulación del yodo absorbido por esta solución, solo demostró la presencia de trazas de este elemento, que aun suelen encontrarse en los mismos reactivos. Siempre hemos tratado de trabajar en forma rápida y continuada, para evitar la influencia de la exposición variable al aire.

Después de un estudio prolijo, aplicamos el método de Stettbacher a nuestro trabajo en la siguiente forma:

METODO MODIFICADO

a) Reactivos empleados:

1.—Carbonato de potasio anhidro, granulado para análisis. (Marca Backer o Sterling).

2.—Acido ortofosfórico siruposo al 85% para análisis.

3.—Solución de bicromato de potasio N/21,155. Pesar 2,31789 gramos de bicromato de potasio cristalizado, previamente desecado sobre ácido sulfúrico, y completar 1000 cc. con agua destilada. (1 cc. = 6 mg. de

yodo, y en nuestro caso, según explicaremos más adelante, 1 cc = 1 mg.).

4.—Solución de tiosulfato de sodio N/21,155. Disolver 11,8 gramos de tiosulfato de sodio cristalizado para análisis en 1000 cc de agua destilada y titular con solución de bicromato N/21,155 (25).

5.—Solución de tiosulfato de sodio N/4231. Prepara cada vez que se use, diluyendo 5 cc de la solución stock anterior a 1000 cc con agua destilada y titulando con bicromo.

6.—Agua de bromo saturada, se abtiene según Farmacopea Chilena III (25) con bromo para análisis. Es aconsejable, según algunos autores, lavar el bromo con agua destilada (17) para eliminar posibles cantidades de yodo. No lo consideramos necesario, porque un blanco hecho con los reactivos solamente, dió solo trazas de yodo, y porque el lavado resulta muy incómodo.

7.—Solución de almidón. Desleír 2,4 g. de almidón soluble en 4 cc de agua destilada fría y verter esta suspensión sobre 200 cc de agua destilada hirviendo. Enfriar y centrifugar.

8.—Solución de yoduro de potasio al 0,1% en agua destilada.

9.—Solución de anaranjado de metilo, preparada según Farmacopea Chilena III (25).

10.—Solución de yodato de potasio al 2% en agua destilada. Esta solución se titulará cada vez que se use.

b) Aparatos empleados:

1.—Mezcladora eléctrica (Waring Blendor o similar) con recipiente mezclador de vidrio Pyrex o plástico, 4 a 8 cuchillas motor de $\frac{1}{4}$ HP y tapa ajustable.

2.—Mufla con termostato.

3.—Frasco lavador. Los vapores producidos por el agua a elevada temperatura calientan el tubo corto del frasco lavador, produciendo molestias al soplar. Esto se puede evitar de la siguiente manera. La parte exterior del tubo corto se dobla en forma de anillo. Debido a la mayor longitud del tubo, los vapores o una parte de ellos, se condensan. La gota de condensado cae a la parte inferior del anillo, donde permanece haciendo el papel de válvula, pues impide la salida del vapor.

Los demás utensilios son los de uso corriente en el laboratorio.

c) Técnica operatoria:

I.—DOSIFICACION DE YODO

Para preparar la muestra, se coloca cierto peso de alga, previamente dividida en trozos de 2 a 5 cm., según su consistencia, y agua en la mezcladora eléctrica tipo Waring Blendor. Se hace funcionar 5 a 20 minutos, según la naturaleza del alga, hasta obtener una mezcla homogénea.

Inmediatamente después de detener el movimiento del Waring Blendor, se vierte el equivalente de alrededor de 5 gramos de alga en una cápsula de porcelana. Se pesa, de preferencia en balanza de trabajo rápido, como la de Mettler.

Para preparar la mezcla colocamos en el Waring Blendor las siguientes proporciones de alga y agua:

Muestra	Alga g.	Agua g.
Durvillea fresca, tiras. (Cochayuyo)	50	200.
Cochayuyo comercial	25	475
Durvillea fresca, disco y talo. (Hulte)	50	200
Hulte comercial	50	200
Ulva fresca. (Luche)	50	450
Luche comercial seco	20	480
Luche comercial apanado	50	200

A la cápsula que contiene la mezcla pesada se agregan 8 g de carbonato de potasio anhidro y se homogeniza con un chorro de agua caliente, llenando la cápsula con agua. Se evapora a sequedad al baño maría, en la estufa a 105° C. o de preferencia, con rayos infrarrojos en baño de arena. Para mineralizar el yodo, se calcina la muestra, colocándola en la mufla fría, y luego, calentándola a 600° C (590°-600°) por espacio de una hora. Para solubilizar los yoduros, se agrega a las cenizas agua caliente hasta llenar la cápsula. Se digiere 30 minutos al baño maría, deshaciendo los grumos con una varilla. Se enfría completamente y se filtra. El líquido filtrado y las aguas de lavado se reciben en un matraz aforado de 200 cc. completando este volumen. Se agita para homogenizar.

Cincuenta centímetros cúbicos de la solución anterior se colocan en un vaso de 400 cc de capacidad. Se neutraliza con (2 cc) ácido fosfórico al 85 %, en presencia de anaranjado de metilo (4 gotas). Se agrega 1 cc de ácido fosfórico en exceso y 3 a 4 cc de agua de bromo. Se hierve 5 a 10 minutos hasta eliminar el bromo. Las primeras veces se puede agregar a uno de los duplicados, gotas de anaranjado de metilo. Si el indicador ya no se descolora habrá desaparecido todo el bromo. Se enfría hasta la temperatura ambiente (alrededor de 18° C). La temperatura influye poderosamente en la sensibilidad del almidón (24), usando como indicador en la titulación posterior. Para poner el yodo en libertad, se agrega 1 cc de ácido fosfórico al 85%, 10 cc de solución de yoduro de potasio al 0,1% y 2 a 3 cc. de solución de almidón. Se titula con una solución valorada de tiosulfato de sodio, de una concentración apropiada para la cantidad de yodo presente. (1 cc. de tiosulfato de sodio N/4231 = 0,030 mg. de yodo, y en nuestro caso, como la cantidad de yodo liberado es seis veces superior a la cantidad de yodo de la muestra, según $KIO_3 \div 5KI \div 6 HCL > 6I \div 3I_2O \div 6 KCL$ 1 cc de tiosulfato de sodio N/4231, o sea, 0,0002363..... N = 0,005 mg. de yodo).

II.—DOSIFICACION DE HUMEDAD

De la mezcla obtenida en el Waring Blendor se toma el equivalente de alrededor de 5 a 10 g y se deseca en la estufa a 100-105° C., varios horas hasta peso coonstante.

III.—DOSIFICACION DE CENIZAS

El residuo de la operación anterior, se calcina una hora a 700° C. No se obtienen cenizas albas, sino con pigmentaciones de color pardo, que varían según la especie de alga y la arena presente.

IV.—ENSAYO DE RECUPERACION

En el trabajo original de Stettbacher, se hicieron las determinaciones de pérdidas de yodo del método, agregando cierta cantidad de yo-

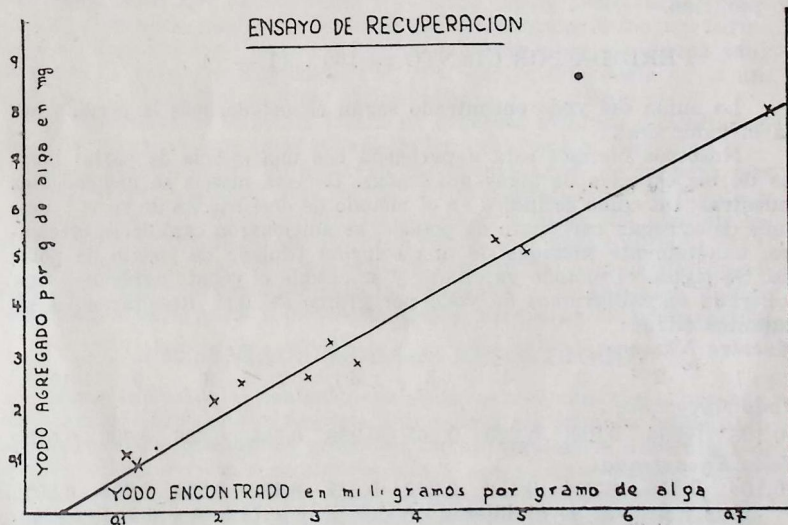
duro de potasio a sustancias presuntivamente exentas de yodo, como ser harina de lupulina, de maíz y de cebada. En esta mezcla se ensayó el método, calculando la pérdida por la cantidad de yodo recuperado.

Consideramos que este método es defectuoso, porque los productos usados como blanco son distintos al alga, por su constitución química e histológica, y además, porque contienen pequeñas cantidades de yodo de por sí (8,11).

Creemos haber solucionado este problema de una manera mucho más científica, por un procedimiento propio. Nosotros agregamos a la misma planta analizada una sal de yodo, y después de someterla al método, deducimos matemáticamente su porcentaje de recuperación.

Como sal de yodo usamos el yodato de potasio, que a la temperatura de la calcinación es menos estable que el yoduro de potasio, por tener un punto de fusión menor, y cuyas soluciones no se alteran tan fácilmente, siendo más cómodo de emplear. El punto de fusión del yodato es de 560°C , o sea, inferior a la temperatura de calcinación que es de 600°C , y en todo caso, mucho más bajo que el punto de fusión del yoduro de potasio, usado por Stettbacher, que es de 723°C .

Supusimos que el porcentaje de pérdida sería constante en diversos ensayos, y en presencia de cantidades variables de yodo agregado en forma de yodato. Esto se confirmó al agregar a una mezcla de las especies de algas analizadas porciones crecientes de yodato. Hicimos un gráfico, que insertamos a continuación, colocando las cantidades de yodo agregadas y recuperadas, en miligramos por gramo de alga, sobre ejes de coordenadas. Este gráfico de las experiencias da sensiblemente una recta de compensación, por lo que, en el intervalo considerado, el coeficiente de recuperación es constante.



El porcentaje de pérdida del método se puede deducir de este gráfico, de varias maneras. La más sencilla nos parece la siguiente:

Si consideramos que:

E = yodo *Encontrado* según el método (valor variable experimental conocido).

A = yodo Agregado (valor variable experimental, conocido).

c = Coeficiente de Recuperación (valor constante buscado).

K = cantidad Constante de yodo encontrado en la titulación que corresponde al yodo propio del alga. Este factor es constante porque siempre nos referiremos a igual cantidad (1 g.) de una misma mezcla de algas. La cantidad constante de yodo presente en 1 g. de algas es afectada por su coeficiente de recuperación, que es también constante (por haber originado una recta en el gráfico), de lo que resulta otra constante, que según dijimos, denominaremos "K".

De acuerdo con lo expuesto, resulta que

$$E = A \cdot c + K$$

o sea, que el yodo encontrado en la titulación es igual a la suma del yodo agregado, multiplicado por su coeficiente de recuperación, más el yodo constante de las algas. Si los valores de "E" y "A", obtenidos en las experiencias se designan por E' A' y E'' A'' resultan las ecuaciones

$$E' = A' \cdot c + K$$

$$E'' = A'' \cdot c + K \text{ y restando ambas ecuaciones obtenemos } E' - E'' = (A' - A'') \cdot c, \text{ anulándose } K,$$

por ser igual a sí mismo. Despejando el coeficiente de recuperación "c", se obtiene

$$c = \frac{E' - E''}{A' - A''}$$

Obtenido así este valor, calcularemos la pérdida e por ciento restando el coeficiente de recuperación a la unidad, y multiplicando el resultado por cien.

$$\text{PERDIDA POR CIENTO} = 100 \cdot (1 - c)$$

La suma del yodo encontrado según el método, más la pérdida nos da el valor real.

Nosotros hicimos esta experiencia con una mezcla de partes iguales de las especies de algas analizadas. De esta mezcla se pesaron diez muestras, tal como se indicó en el método de dosificación de yodo, y después de agregar carbonato de potasio, se adicionaron cantidades crecientes, exactamente medidas de una solución titulada de yodato de potasio. Se siguió el método ya citado, y se calculó el yodato agregado y encontrado en miligramos de yodo por gramo de alga. Resultaron las siguientes cifras:

Muestra Número:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yodo Agregado:									
0,108	0,094	0,253	0,220	0,265	0,288	0,535	0,336	0,790	0,513
Yodo Encontrado:									
0,104	0,116	0,224	0,198	0,292	0,342	0,480	0,314	0,734	0,509

Las muestras se dividieron en dos grupos (1 a 5 y 6 a 10) y sumando sus valores respectivos se obtuvo de acuerdo con el razonamiento anterior, dos ecuaciones correspondientes a estos grupos de ensayos. Resueltas en la forma ya indicada obtuvimos un coeficiente de recuperación de 0.949. O sea, hay un 5% de pérdida como promedio en los ensayos realizados con estas algas.

ANTECEDENTES DE LAS MUESTRAS

Hemos recolectado las algas frescas en frecuentes viajes a Montemar, (provincia Valparaíso, Latitud $-32^{\circ} 56'$ (Sur), Longitud $71^{\circ} 33'$) con la colaboración del Instituto de Biología Marina de la Universidad de Chile. Agradecemos en forma muy especial al técnico en algas Profesor Etcheberry, la clasificación botánica de las muestras.

Los productos comerciales fueron adquiridos en el Mercado Central de Santiago, y fueron extraídos probablemente de la costa de la zona central y sur del país.

Las muestras fueron recolectadas en el lapso comprendido entre el solsticio de invierno y equinoccio de primavera. Consignamos estos datos, pues estas plantas presentan, además de la variación debida a causas geográficas, una variación estacional en su contenido en yodo. A pesar de los numerosos trabajos sobre este tema, existen grandes divergencias en las opiniones referentes a la influencia de este último factor (1, 11, 12, 26, 27).

Hemos analizado algas comestibles chilenas, tanto en su estado natural, como en sus formas comerciales.

El producto comercial denominado cochayuyo se obtiene por desecación al aire de los segmentos de forma plana o cilíndrica de la *Durvillea Utilis* (28, 29). El hulte o huilt se abtiene por semi-cocción del talo y parte del disco adhesivo de la misma planta (28, 29).

La recolección de la planta fresca debe hacerse durante la marea baja, que coincide con la salida y puesta de la luna, y cuyo horario es fácil de obtener (30).

El luche está constituido por la *Ulva Latissima* (28, 29) que se expende desecado al aire bajo el nombre de luche seco y como luche fresco cuando se presenta semicocido y frecuentemente comprimido en forma de panes. También suele estar constituido por otra alga, de forma muy semejante, la *Porphyra Kunthiana* (28, 29), que se diferencia de la anterior solo por presentar un tinte rojizo-violáceo, a la simple vista.

La recolección de la planta fresca no presenta grandes dificultades, pues crece sobre las rocas, más alejada de las aguas que la *Durvillea*.

Los productos desecados absorben fácilmente agua, de manera que su contenido en substancia seca, varía con la humedad del ambiente y las condiciones de almacenamiento. La humedad relativa del aire en los meses de Julio a Octubre del año en curso, fué de 75% para Santiago (31).

Los productos sometidos a cocción presentan variaciones no previsibles en el contenido de substancias hidrosolubles y termolábiles, debido a los métodos imperfectos y no standarizados, usados en su preparación.

PRESENTACION DE LOS RESULTADOS

Hemos expresado el contenido de yodo, sobre substancia húmeda, seca y cenizas. El valor con respecto a la substancia húmeda es de aplicación para el uso práctico del producto, por ejemplo, en la alimentación. Los resultados referidos a substancia seca y cenizas, por haberse eliminado la variación producida por la mayor o menor humedad, servirán para comparaciones con los resultados de otros investigadores. Los valores expresados sobre cenizas, presentarán mayores divergencias que los expresados sobre substancia seca, por el mayor porcentaje de esta última y porque el contenido de cenizas es muy afectado por la presencia de pequeñas cantidades de arena, o de otras impurezas de los productos comerciales.

Además del promedio matemático, rango de dispersión y desviación standard (32) de los resultados experimentales, hemos indicado los valores que resultan al agregar la pérdida propia del método, obteniendo así, valores que creemos son los reales.

Para el estudio bibliográfico hemos revisado, además de numerosas publicaciones de diversa índole, dos libros editados por la Corporación de Ventas de Salitre y Yodo de Chile (11) (1950), (33) (1948), que contienen, en forma de abstracts, todo trabajo sobre yodo en relación a las plantas, publicado desde su descubrimiento hasta el año 1949.

Esta institución, que se dedica a coleccionar datos sobre yodo en todo el mundo, nos asegura en una comunicación (34) fechada el 28 de Noviembre de 1951, no conocer trabajos posteriores sobre yodo en algas comestibles chilenas.

Los resultados indicados a continuación se obtuvieron por el análisis de diez muestras.

1) Contenido de Yodo, Humedad y Cenizas de las Tiras de *Durvillea Utilis* (Cochayuyo fresco)

Valores reales (valores experimentales más pérdida)

	Humedad	Cenizas	mg. Yodo Subst. fresca	mg. Yodo Subst. seca	mg. Yodo cenizas
Promedio	75,94	5,93	2,66	11,07	43,12
Rango de Dispersión	65,48-80,41	4,68-8,04	1,71-4,36	7,21-15,68	35,37-50,31
Desviación Standard	± 4,54	± 1,12	± 1,11	± 3,09	± 9,82

El promedio obtenido representa el triple del valor encontrado por Hercus (35) en ejemplares de Nueva Zelandia, que es de 2,3 mg. de yodo por 100 g. de alga desecada.

2) Contenido de Yodo, Humedad y Cenizas del Producto Comercial "Cochayuyo"

Valores reales (valores experimentales más pérdida)

	Humedad	Cenizas	mg. Yodo Subst. fresca	mg. Yodo Subst. seca	mg. Yodo cenizas
Promedio	34,16	15,38	5,88	9,39	40,30
Rango de Dispersión	20,91-59,90	9,09-18,66	2,50-10,6	4,86-16,33	21,28-72,31
Desviación Standard	± 3,73	± 2,76	± 2,51	± 4,10	± 17,43

Como ya expusimos en la intróducción, el estudio de este alimento ha originado una polémica en nuestro país, a fines del siglo pasado. Briones (2) no encuentra yodo, León (3) sólo trazas, Gautier (4) afirma que hay cantidades cuantitativamente determinables, superiores a 2,8 mg. en los 100 g. de alga. Martens (5) sostiene que las cenizas contienen 80 mg. de yodo por 100 g. lo que nos parece sumamente alto. Finalmente, Martens & Servat (6) determinan que hay 5,9 mg. de yodo en 100 g. del producto comercial, lo que coincide con los 5,88 mg. obtenidos por nosotros. Consideramos esta coincidencia tan exacta como casual, ya que tampoco tenemos datos exactos sobre la fecha de recolección de las muestras de Martens & Servat. Ibarra (15) encuentra en 1939, 2,35 mg. o sea, la mitad de nuestro valor, lo que es explicable por la gran variación que presentan estas algas.

Se observa que la planta (en Cuadro N.º 1) al estado fresco, contiene una mayor cantidad de yodo que al estado comercial, desecado al aire.

3) Contenido de Yodo, Humedad y Cenizas del Talo y Disco de la Durvillea (Hulte)

Valores reales (valores experimentales más pérdida)

	Humedad	Cenizas	mg. Yodo Subst. fresca	mg. Yodo Subst. seca	mg. Yodo cenizas
Promedio	81,26	4,35	4,93	28,63	123,54
Rango de Dispersión	66,80-87,67	3,13-7,76	2,05-6,64	10,58-44,69	44,88-199,41
Desviación Standard	± 4,66	± 1,29	± 1,56	± 13,23	± 46,41

No hemos encontrado datos cuantitativos de otros investigadores. León (3) sostiene que la cantidad de yodo de esta parte de la Durvillea es superior a la cantidad de yodo presente en las tiras. Nuestras observaciones coinciden con este criterio, ya que los valores para el talo y disco corresponden a más del doble de lo obtenido en las tiras (Cuadro 1)

4) Contenido de Yodo, Humedad y Cenizas del Producto Comercial llamado "Hulte"

Valores reales (valores experimentales más pérdida)

	Humedad	Cenizas	mg. Yodo Subst. fresca	mg. Yodo Subst. seca	mg. Yodo cenizas
Promedio	91,48	1,85	0,69	7,46	37,60
Rango de Dispersión	89,27-98,47	1,38-2,24	0,49-0,91	5,57-10,25	23,59-51,64
Desviación Standard	± 2,87	± 0,27	± 0,14	± 1,63	± 8,91

No hemos encontrado datos sobre el contenido de yodo de este alimento en la bibliografía revisada. Se observa que presenta aproximadamente la cuarta parte del yodo de la planta que le da origen (Cuadro N.º 3), seguramente debido a la cocción que experimenta.

5) Contenido de Yodo, Humedad y Cenizas de la Ulva Latissima (Luche)

Valores reales (valores experimentales más pérdida)

	Humedad	Cenizas	mg. Yodo Subst. fresca	mg. Yodo Subst. seca	mg. Yodo cenizas
Promedio	79,32	5,31	0,77	4,06	22,14
Rango de Dispersión	92,96-69,88	8,98-3,88	0,22-1,12	9,73-1,08	33,82-15,70
Desviación Standard	± 7,41	± 3,39	± 0,31	± 2,22	± 6,08

Nuestro promedios son aproximadamente el doble de lo hallado por Tang (36) en ejemplares de la costa japonesa, que corresponde a 1,68 mg. de yodo por 100 g. de substancia seca. Narasimham (37) indica que Ulvas (sin mayor especificación botánica) arrojadas por el océano sobre la costa de la India no contienen yodo.

6) Contenido de Yodo, Humedad y Cenizas del Luche Fresco Apanado Comercial

Valores reales (valores experimentales más pérdida)

	Humedad	Cenizas	mg. Yodo Subst. fresca	mg. Yodo Subst. seca	mg. Yodo cenizas
Promedio	74,53	5,06	2,52	10,69	67,36
Rango de Dispersión	62,62-86,80	1,98-8,79	0,84-4,65	3,89-23,77	30,80-158,45
Desviación Standard	± 7,43	± 2,73	± 1,31	± 9,79	± 61,32

Como ya lo expusimos anteriormente, en este producto la Ulva se encuentra mezclada con otras algas, especialmente con la *Porphyra Kunthiana*, de forma muy semejante, pero que presenta un tinte más rojizo que la Ulva, que es de color verde. Como estas determinaciones son de índole bromatológica, hemos analizado las muestras tal como se presentan en el comercio, sin separar sus constituyentes. Debido a esta razón el contenido de yodo resulta superior al de la Ulva fresca. (Cuadro N.º 5). Al respecto, no hay datos de otros investigadores.

7) Contenido de Yodo, Humedad y Cenizas del Luche Seco Comercial

Valores reales (valores experimentales más pérdida)

	Humedad	Cenizas	mg. Yodo Subst. fresca	mg. Yodo Subst. seca	mg. Yodo cenizas
Promedio	30,75	13,14	2,73	4,10	21,32
Rango de Dispersión	16,78-45,73	9,95-16,54	2,01-3,85	2,41-6,51	12,98-30,32
Desviación Standard	± 10,20	± 2,26	± 0,55	± 1,10	± 6,46

Este producto tiene la misma composición que el anterior, pero no ha sido sometido a cocción previa. Respecto a su contenido de yodo solo hemos encontrado un dato proporcionado por von Fellenberg (8). Este investigador analizó en Suiza una muestra calificada como "luche antiguo, alga comestible chilena" y encontró 0,1 mg. de yodo por 100 g. o sea, un valor 40 veces inferior al nuestro. Creemos que este dato aislado no tiene gran valor comparativo.

CONCLUSIONES

1.—Hemos estudiado y adaptado un método para la valoración de yodo. Este procedimiento es muy apropiado para el análisis rutinario y seriado de plantas y sustancias orgánicas en general. Hemos observado que presenta sobre los métodos más usuales las siguientes ventajas:

- a) pérdida pequeña y previsible de yodo (en nuestro caso 5%).
- b) empleo exclusivo del equipo usual de laboratorio.
- c) número de muestras de cada serie limitado solamente por el tamaño del horno de mufla.

- d) no uso de sustancias de mal olor, inflamables o explosivas, y
- e) relativa rapidez, sencillez y adaptabilidad a diversas sustancias.

La técnica que hemos desarrollado para la preparación de la muestra y el control de recuperación es aplicable también a otros métodos.

2.—Hemos valorado el yodo de las algas comestibles chilenas y sus formas comerciales. Exponemos en las tablas anteriores el contenido de

yodo, humedad y cenizas correspondientes aproximadamente al lapso comprendido entre el solsticio de invierno y el equinoccio de primavera. Como ya lo mencionamos, las investigaciones anteriores relativas al contenido de yodo de las algas chilenas se refieren solo al cochayuyo. Nuestros resultados coinciden con los de Martens y Servat (6) de fines del siglo pasado, y corresponde al doble del valor obtenido por Ibarra (15) en 1939.

3.—Podemos afirmar que el contenido de yodo de las algas chilenas comestibles es superior al de los ejemplares provenientes de otras costas, citados en las publicaciones de otros investigadores.

Nota:—Con posterioridad a la presentación de esta tesis, tuvimos conocimiento de un trabajo inédito, realizado bajo la dirección del Profesor Dr. Ferdinand Oberhauser en el año 1930, en el cual se obtienen resultados muy semejantes a los nuestros en la valoración del yodo de una muestra de luche y cochayuyo (38).

BIBLIOGRAFIA

- 1.—CHILEAN IODINE EDUCATIONAL BUREAU.—*Element No. Fifty-tree (Iodine Facts)*. P. 113-156. Londres, Shenval Press
- 2.—BRIONES, N.—Sur le cochayuyo. *Actes. Soc. Sci. Chili*. IV Pág. CVIII-CIX (1894).
- 3.—LEON, C.—Yodo y cochayuyo. *Actes Soc. Sci. Chili*. V. Pág. CVIII (1897) y El yodo del cochayuyo. *Actes Soc. Sci. Chili*. V. Pág. CX (1897).
- 4.—GAUTIER, F.—Rapport de la Commission nommée par la Soc. Sci. du Chili pour la détermination de l'iode dans le cochayuyo. *Actes Soc. Sci. Chili*. V Pág. CXIV-CXIX. (1897).
- 5.—MARTENS, P.—¿Hay yodo en el cochayuyo? *Actes Soc. Sci. Chili*. V Pág. XCII (1897).
- 6.—MARTENS, P. Y SERVAT, S.—De la existencia del yodo en el cochayuyo. *Actes Soc. Sci. Chili*. V Pág. 188-197 (1897).
- 7.—CORPORACION DE VENTAS DE SALITRE Y YODO DE CHILE.—*El yodo en la producción animal*. P. 1-7. Santiago, Stanley (1951).
- 8.—FELLENBERG, TH. V.—*Der Kreislauf und Stoffwechsel des Jods*. P. 1-345. München, Bergmann. (1926).
- 9.—MONIER - WILLIAMS, G. W.—*Trace elements in foods*. P. 317-332. Londres, Chapman & Hall. (1950).
- 10.—GOLDZVEIG, S.—*Las algas marinas en la alimentación de los equinos*. Tesis Med. Veterinario Univ. de Chile. P. 1-7. Santiago. (1951).
- 11.—CHILEAN IODINE EDUCATIONAL BUREAU.—*Iodine and Plant Life*. P. 1-114, Londres Chilean Iodine Educational Bureau, (1950).
- 12.—CORRIE, F. E.—*Algunos elementos de las plantas y los animales*. Extracto traducido de Fertiliser J., Londres (1948) P. 1-18. Santiago, Corp. Ventas Salitre y Yodo de Chile.
- 13.—STETTBACHER, A.—Zur Jodbestimmung in Algen und tanghaltigen Futtermitteln. *Mitt. Lebensm. Hyg.* XXXXI. 97-113 (1950).
- 14.—REYES, L.—*Análisis y valor alimenticio de las algas chilenas (cochayuyo y luche)* Tesis Químico Farm. Univ. de Chile. P. 10-19, Santiago, Comercial (1933).
- 15.—IBARRA, J.—Composición química de alimentos producidos en el país. *La Farm. Chilena*. XIII. 153. Santiago, (1939).
- 16.—ALLOT, DAUPHINEE Y HURTLEY.—The determination of Small quantities of iodine in blood. *Biochem. J.* XXVI. 1665-1667 (1932).

- 17.—MC CLENDON, J. F.—*Iodine and the incidence of goitre*. P. 1-125. Minneapolis, Univ. of Minnesota Press. (1939).
- 18.—WINTON, A. L. Y WINTON K. B.—*The analysis of Foods*. P. 268-276. New York. Wiley & Sons. (1945).
- 19.—PFEIFFER, G.—*Die Zusatzverbrennungen zur sauren Jodbestimmungsmethode in organischen Produkten*. *Biochem. Z.* CCXLI: 280-288 (1931), CCXVII: 146-153 (1930).
- 20.—LEIPERT.—*Die Bestimmung kleinster Jodmengen in organischem Material* *Biochem. Z.* CCLXI: 436-443 (1933).
- 21.—GAZMURI, G.—*Valoración de azufre y yodo en alfalfa y heno de alfalfa*. Inédito, a publicarse en Tesis de Químicos Farm. Univ. Chile, Santiago, Vol. 1951.
- 22.—MERCK, E.—*Index Merk.* Ed. 7. P. 530. Darmstadt, Wittich. (1930).
- 23.—RASSMUSSEN, B. Y BJERRESKO, G.—*Determination of iodine in algae*. *Fette u. Seifen* 48: 406-408 (1941). (Chem. Abs. 38: 3359).
- 24.—RIGGS, D. S. Y MAN, E. B.—A permanganate acid ashing-method for iodine determinations. *J. Biol. Chem.* CXXXIV: 193-211 (1940).
- 25.—FARMACOPEA CHILENA, III ed. P. 15-27, Santiago, Nascimento. (1941).
- 26.—BLACK, W. A. P.—Seasonal variation in chemical composition of some of the littoral seaweeds common to Scotland. *J. Soc. Chem. Ind.* LXVII: 355-357 (1948) y LXVIII: 183-189. (1949). (Food Sci. Abstract, XXII: 1148 P. 280).
- 27.—FREUNDLER, P.—Variation de l'iode chez les *L. flexicaulis* á la époque de la repousse annuelle; role de la zone stipo- frondale. *C. R. Acad. Sci. Paris*. CLXXVIII: 1625-1628 (1924) (Iodine and Plant Life (1) P. 106-110).
- 28.—SCHMIDT-HEBBEL, H.—*Tratado de Bromatología*. P. 116. Nascimento, Santiago. (1942).
- 29.—GAY, C.—*Historia Física y Política de Chile*. Botánica. VIII: 241, 369, Thunot & Cie, París. (1852).
- 30.—CAJA NACIONAL DE AHORROS.—Luna, horas salida y puesta. *Almanaque* XVII: 37-47, Zig Zag, Santiago. (1951).
- 31.—OFICINA METEOROLÓGICA DE CHILE, Santiago. Comunicación personal.
- 32.—GIL, L.—Composición química de algunos pescados chilenos. *Tesis de Químicos Farm. Univ. de Chile*, Santiago, I:51, (1949).
- 33.—CHILEAN NITRATE EDUCATIONAL BUREAU, INC.—*Bibliography of the Literature on Sodium and Iodine in relation to Plant and Animal Nutrition*. Vol. 1 P. 1-123. New York. (1948).
- 34.—CORPORACION DE VENTAS DE SALITRE Y YODO DE CHILE.—Santiago, Comunicación personal.
- 35.—HERCUS, C. Y AITKEN, H.—Miscellaneous studies on the iodine and goitre problem in New Zealand. *J. Hys.* Cambridge XXXIII: 55-79 (1933) (Iodine and Plant Life (11) P. 33-82).
- 36.—TANG, H., KOU, F. Y TANG, P.—Iodine content of some marine algae of the Shantung Coast. *Chinese J. Physiol.* X: 377-378 (1936) (Iodine and Plant Life (11) P. 34-95).
- 37.—NARASIMHAM, PAL: A note on the analisis of certain algae. *J. Indian Chem. Soc.* XVI: 55-79 (1939) (Iodine and Plant Life (11) 100).
- 28.—HENRIQUEZ, M.—*El yodo. Método para su determinación cuantitativa en algas*. Memoria de prueba de la Facultad de Filosofía y Educación. Univ. de Chile. Santiago. 1930. Inédito. Comunicación personal del Prof. F. Oberhauser.