

DETERMINACION DE ACIDO OXALICO

EN DISTINTOS PERIODOS VEGETATIVOS DE ALGUNAS ESPECIES FORRAJERAS ¹

Por ALFONSO A. VIDAL ²

INTRODUCCIÓN

El ácido oxálico se encuentra muy repartido en los vegetales, tanto al estado libre como bajo la forma de oxalatos, unos solubles (oxalato neutro o ácido de potasio), otros insolubles (oxalato neutro de calcio, cristalizado).

Las hojas de acedera, por ejemplo, encierran a la vez ácido oxálico y oxalato ácido de potasio; los granos de lupino, ácidos oxálico y cítrico libres, además de oxalato de calcio.

Los cristales de oxalato de calcio que ofrece considerar una planta se constituyen ordinariamente en el jugo de las vesículas protoplasmáticas especiales, a veces también en el espesor mismo de las membranas. Su forma cristalina es neta, es decir, que ellos no se presentan sino bajo la forma de finas granulaciones, que a veces llenan enteramente las células (Solanáceas, Gencianáceas, etc.).

En las Fanerógamas, por lo general los cristales están localizados en células especiales llamadas células oxalíferas, que incluyen ordinariamente diversas partes de la planta. En las Criptógamas, especialmente los helechos, por el contrario el oxalato de calcio está

¹ Trabajo realizado en la Cátedra de Química Agrícola (Fitoquímica) de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de Eva Perón. Agradece la colaboración del profesor de la materia doctor Carlos Albizzati, quien proporcionó el tema y lo asesoró durante su realización. Recibido para su publicación el 30 de junio de 1952.

² Jefe de Trabajos Prácticos y Docente autorizado de la Cátedra de Química Agrícola (Fitoquímica) de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de Eva Perón.

frecuentemente difuso, es decir, repartido en todas las células y entonces él se concreta ya sea bajo la forma arenosa (*Acrostichum*) o bajo la forma de cristales bien desarrollados (*Scolopendrium* y *Asplenium*).

La producción de ácido oxálico está ligada tanto a la actividad normal de la célula como a su degeneración. En el primer caso el ácido oxálico, así como los otros ácidos orgánicos, tiene origen en el foco de crecimiento, como producto accesorio de la síntesis de la materia protoplasmática (nucleína), la cual se efectúa a expensas de los amidos (asparagina) y de los hidratos de carbono; es especialmente el caso en el albumen o en los cotiledones de los granos en vías de madurez (lupino joven), durante la formación de las reservas proteicas (aleurona), de restos de cantidad de granos de aleurona (Umbelíferas) que están ocupados por una macle de oxalato de calcio. Los cristales de las hojas del almendro, aquéllos de las escamas de las yemas de diversos árboles (*Crataegus oxyacanta* y *Symphoricarpos*) tienen un origen análogo.

Las experiencias muestran que el ácido oxálico, en solución muy diluída, constituye un veneno para el organismo vegetal que lo absorbe; sólo los hongos inferiores resisten su acción.

Según Belzung, E. (5) el oxalato de potasio en solución acuosa al 50 % ejerce ya un efecto destructor muy marcado, puesto que las algas del género *Spirogira* comienzan a alterarse al cabo de 5'. En una solución de ácido oxálico al millonésimo, estas mismas algas son perjudicadas al cabo de 5 días, como lo atestigua el aspecto de sus cintas clorofilianas.

Se ha llegado a admitir, según eso, que en las plantas ricas en ácido oxálico libre (lupino) o en oxalatos disueltos (acedera) estas sustancias están impedidas de ejercer su acción nociva sobre el protoplasma y el núcleo gracias a la impermeabilidad de la membrana de la vesícula que las encierra. Ellas no tienen verosímilmente otro rol, en efecto, que aquél de proteger la planta contra los ataques de los animales herbívoros; las babosas, por ejemplo, comen bien la acedera, previamente lavada y triturada, pero no la tocan cuando está fresca.

De acuerdo a lo expresado más arriba, uno de los roles de la cal es el de inmovilizar el ácido oxálico al estado de oxalato insoluble, a medida que este principio se constituye.

Salvo muy raras excepciones, los cristales una vez formados subsisten indefinidamente en la planta, sin experimentar ninguna alteración; ellos representan un producto de excreción.

REVISTA DE LA BIBLIOGRAFÍA

En 1917 Itallie, V. y Lemkes, H. J. (16) hallaron que las hojas de ruibarbo contenían aparentemente de 0,30 a 1,1 % de ácido oxálico anhidro mientras que los pecíolos contenían de 0,44 a 0,99 %. Anteriormente se había señalado como dosis tóxica para el hombre 2 a 5 gramos de ácido oxálico, pero ellos consideraron que dicha dosis era mucho más baja, demostrando un caso fatal de envenenamiento comiendo hojas verdes.

McClugage, H. B. y Mendel, L. B. (21) determinaron que el calcio de las zanahorias y espinacas era poco utilizado por los perros.

Rose, M. S. (28) en sus experimentos con mujeres jóvenes sanas, sobre balance del calcio estimado como mínimo para el equilibrio, halló que el calcio de las zanahorias era casi tan bien utilizado como el de la leche y que la zanahoria suplía la mitad o más del calcio de una dieta mixta.

Angerhausen, J. Z. (4) estableció que el ácido oxálico se encuentra en mayor cantidad en la lámina de la hoja que en el pecíolo, basando sus conclusiones sobre datos expresados a una concentración dada, por ejemplo, por ciento de sustancia fresca.

Blatherwick, N. R. y Long, M. L. (9) determinaron asimismo que el calcio como el fósforo de los vegetales era utilizado satisfactoriamente para llenar las necesidades del mantenimiento de una mujer joven sana. Ellos la alimentaron con diversos vegetales (espárragos, repollo, apio, lechuga, espinaca y zapallo) en la misma ración experimental.

Sherman, H. C. y Hawley, E. (33) estudiando el balance de calcio de los niños en crecimiento encontraron que la retención de calcio era más variable, pero siempre menos favorable, cuando la mitad de leche de la dieta era reemplazada por una mezcla de vegetales cuidadosamente preparada (zanahoria y espinaca con o sin apio o habichuelas), la cual proporcionó la misma cantidad de calcio, el mismo calcio total admitido. El calcio de esa mezcla de vegetales fué evidentemente menos bien utilizado que el de la leche, en aquellos experimentos con niños de 3 a 13 años de edad.

Rose, M. S. y MacLeod, G. (29) hallaron que el calcio de las almendras, cuando constituye el 73 % del calcio total admitido, fué bien utilizado; pero cuando constituye el 85 % aparece mucho más bajo y mucho más variable.

McLaughlin, L. (22) comparó el balance de calcio de una mujer sana, en una dieta en la cual el 79 % del calcio era de la espinaca con una en la cual el 79 % era de la leche. Ambas dietas suministraban considerablemente más calcio que el porcentaje requerido para el mantenimiento, así que siempre hubo equilibrio o retención de calcio. La dieta de espinaca con una leve alta admisión de calcio daba una marcada baja retención. McLaughlin llegó a la conclusión de que el balance positivo demostraba al menos una parcial utilización del calcio de la espinaca.

Rhuland, A. B. y Wetzell, K. Z. (30) sugirieron un método para desintoxicación de plantas poseedoras de savia altamente ácida, manteniendo a aquéllas desprovistas del efecto tóxico del amoníaco por simple neutralización con un ácido orgánico, pudiendo ser usado el ácido oxálico o el málico indistintamente. Ellos clasificaron al rubarbo como una planta típicamente ácida y establecieron que una disminución rápida de los amino ácidos ocurre durante el desarrollo de la hoja, acompañada por la producción de ácido *l*-málico y amoníaco en cantidades aproximadamente equivalentes. Bajo ciertas condiciones de cultivo, ellos encontraron que el nitrógeno amoniacal puede aumentar a un 50 % o más del nitrógeno total de los tejidos con una correspondiente alta producción de ácido málico y oxálico. Estas conclusiones han sido seriamente debatidas por Bennet-Clark y Woodruff (7) por varias razones: ellos señalaron que Rhuland y Wetzell no habían descrito el método por el cual se obtenían esos resultados y mostraron que algunos de los datos publicados eran contradictorios con las leyes de la físico-química.

Bloom, M. A. (10) encontró que la asimilación de calcio en ratas de dos meses de edad era menor cuando la espinaca reemplazaba el 10 % de calcio de la dieta, que cuando eran alimentadas con cenizas de espinaca correspondientes a una cantidad igual de espinaca. Que esto no se debía a la fibra de la espinaca fué demostrado por el hecho de que una cantidad igual de fibra (papel de filtro sin cenizas) agregada a una dieta conteniendo cenizas de espinaca, no tenía efecto alguno sobre el balance del calcio. Ella también demostró en otros experimentos que aun mucho mayor cantidad de fibra tenía poco o ningún efecto sobre la utilización del calcio dietético para el crecimiento de ratas de un mes o más de edad.

Edelstein, E. et. al. (12) estudiando el balance mineral de los niños durante su alimentación con vegetales, hallaron que la alimentación con espinaca rebajaba levemente la retención del calcio, mientras

que la alimentación con zanahoria no producía tal cambio en el balance del calcio.

Steinman, A. B. (35) y también Culpepper, C. W. y Caldwell, J. S. (11) han llegado a la conclusión de que la concentración de ácidos en los pecíolos es más elevada que en la lámina de la hoja.

Schultz, F. W. et. al. (32) en sus experimentos alimentando bebés con espinaca seca comprobaron una baja utilización de calcio no atribuible a la celulosa.

En experimentos con adultos, Mallon, M. G. et. al. (19) hallaron que el calcio de las hojas de lechuga era bien utilizado, así como Adolph, W. H. y Chen, S. C. (1) lo habían comprobado para el calcio de la soja y cuajada de soja.

Según Bennet-Clark, T. A. (6) el verdadero significado del metabolismo de los ácidos en las plantas, puede quizás estar íntimamente ligado al último punto de vista de Kostytchew, de que esos ácidos constituyen la piedra fundamental de la cual se originan algunos de los productos complejos de la planta. Posiblemente los ácidos de las plantas son convertidos en amino-ácidos y proteínas, en productos complejos, tales como los alcaloides y por reducción en sustancias como las grasas y también los carbohidratos.

Vickery, H. B. y Pucher, G. W. (37) establecieron que el contenido de ácido oxálico de los tejidos, prescindiendo de las condiciones en que se desarrolló el cultivo y dentro de los límites de precisión del método, era constante durante todo el período del cultivo. Este resultado era quizás esperado, ya que el ácido oxálico de las hojas de tabaco está presente en forma insoluble en el agua caliente, probablemente como la sal insoluble de calcio. La deducción no puede ser adelantada, no obstante ser, por lo general, el ácido oxálico un producto final inactivo del metabolismo.

Kohman, E. F. (17) halló que la dosis fatal de ácido oxálico oscilaba entre 2 y 30 gramos, dando 10 gramos para los adultos y 3 a 4 gramos para los niños.

Lebedeva, A. P. y Pochinock, K. N. (18) demostraron que una pequeña porción de calcio de las hojas de remolacha no era siempre extraída con HCl. Las hojas jóvenes contienen mayor porcentaje de calcio no extraíble que las hojas viejas. No se halló calcio soluble en agua o ácido acético. Los oxalatos solubles en agua fueron hallados en cantidades de 1,5 a 2 veces la cantidad de oxalato de calcio y las hojas jóvenes contenían más que las viejas. El contenido de oxalato varía en las diferentes partes de la hoja, alcanzando a veces la diferencia al 5 %.

Bennet-Clark, T. A. y Woodruff, W. M. (*op. cit.*) observaron una alta concentración de ácidos en los tejidos jóvenes y una disminución de los mismos con la edad. Aunque hay una leve disminución de la concentración de la lámina a la nervadura y a los pecíolos en todas las muestras.

En vista de estas divergencias evidenciando la disponibilidad de calcio en los vegetales, Fincke y Sherman, H. C. (13) estudiaron la asimilación de calcio por el cuerpo animal, cuando este elemento era suplido casi enteramente por la leche o aproximadamente la mitad por leche y la otra mitad por dos vegetales verdes típicos: espinaca y repollo verde, llegando a la conclusión de que el calcio del repollo verde era tan bien aprovechado como el de la leche, mientras que el calcio de la espinaca era poco o nada utilizado, atribuyéndose ello, no a la presencia de fibra en la espinaca, sino más bien a la presencia de oxalatos.

Vickery, H. B. et. al. (37) en observaciones realizadas sobre tejidos de plantas de tabaco establecieron que la síntesis rápida del ácido oxálico en los primeros 21 días de desarrollo de la hoja, indicaba la reacción en la cual el ácido oxálico es un producto final en el metabolismo ácido de los tejidos muy jóvenes.

Vickery, H. B. et. al. (*op. cit.*) demostraron que el ácido oxálico junto con otros ácidos está en parte ausente en las hojas durante el período de maduración de la semilla.

Pucher, G. W. et. al. (25) establecieron que la hoja de ruibarbo contiene ácidos l-málico, oxálico y cítrico, conjuntamente con ácidos de naturaleza desconocida. La composición difiere en las diferentes partes de la hoja y está profundamente influida por la edad de la hoja y por la estación en la cual tiene desarrollo. Ellos comprobaron que en las hojas desarrolladas tardíamente en la estación, el ácido oxálico predomina sobre los ácidos desconocidos.

Pucher, G. W. et. al. (26) establecieron que los tres principales ácidos orgánicos de la hoja de tabaco: málico, cítrico y oxálico, sufren muy poco cambio, en cantidad absoluta, durante el cultivo de las hojas en la luz. Durante el cultivo en la obscuridad, sin embargo, la cantidad de ácido málico disminuye profundamente, mientras que el ácido cítrico aumenta. El ácido oxálico y la acidez orgánica total quedan invariables.

Shields, J. B. y Mitchell, H. H. (34) realizaron cinco experimentos con 114 ratas en crecimiento a fin de comparar la disponibilidad de calcio de varios elementos vegetales con el de la leche seca y en esa

forma determinar la máxima calcificación. Ellos demostraron que el calcio de la remolacha es casi inaprovechable para las ratas y que una dieta conteniendo remolacha, durante 38 días, producía una pérdida de 0,118 gramos de calcio por rata. La pulpa de remolacha solamente mantenía el equilibrio del calcio y el promedio de retención alcanzaba a 0,039 gramos, mientras que para las ratas que recibían igual cantidad de calcio de leche seca alcanzaba a 17,4. El calcio de los tallos de apio es menos aprovechable que el de las hojas de apio y la retención relativa comparada con la de la leche seca es de 60,7 y 94,3 respectivamente. El calcio aprovechable del brócolis y del nabo es casi igual al de la leche seca y la retención relativa es de 94,6 y 92,5 respectivamente.

Pierce, E. y Appleman, C. O. (24) realizaron experiencias con 12 plantas de jardín tratadas con soluciones controladas de cultivo, las cuales recibían la misma dosis nutriente. Los ácidos málico y cítrico mostraban en las hojas una regular baja correlación con el calcio soluble. En tres casos el ácido oxálico insoluble excedía la cantidad de calcio insoluble, lo que parecía demostrar que el excedente de ácido oxálico insoluble estaba como oxalato de magnesio ya que el contenido de magnesio aumenta a medida que aumentaba el contenido de ácido oxálico. Aquellas plantas con poco o nada de ácido oxálico tenían una mayor proporción de calcio en estado soluble en la savia, mientras que las plantas con alto contenido de ácido oxálico tenían sólo trazas de calcio soluble en la savia.

Schmidt, N. et. al. (31) en experiencias realizadas con ratas, comprobaron que el alto contenido de ácido oxálico de la espinaca interfiere el metabolismo del calcio. La espinaca produciría una considerable deficiencia de calcio, con una consiguiente pobre calcificación de los huesos y en ciertas circunstancias grandes cantidades de oxalato eran depositadas en los riñones. El humano adulto comería fácilmente 250 gramos de espinaca por comida, el contenido de ácido oxálico de esa ración sería suficiente para precipitar tanto calcio como el que constituye la dieta total requerida. 100 gramos de espinaca suministrados a un niño contenían suficiente ácido oxálico para precipitar el calcio de aproximadamente 200 gramos de leche o una quinta parte del calcio total dado a los niños. La recomendación de espinaca para uso diario en la alimentación de los niños es, en efecto, no del todo conveniente.

Hoover, A. A. y Karunairatnam (15) realizaron ensayos sobre determinación de calcio y ácido oxálico en las siguientes especies: *Ipomea*

acuatica, *Talinum speciosa*, *Amaranthus polygonoides*, *Amaranthus gaugeticus*, *Alternanthera sessilis*, *Sesbania grandiflora*, *Dentella asiatica*, *Cassia tora* y hojas de *Tea sinensis*, estableciendo que solamente 4 de estos vegetales contenían calcio dosable, los restantes tenían un exceso de ácido oxálico y conducirían a la oxaluria.

Gortner, R. A. et. al. (14) demostraron que agregando pequeñas cantidades de ácido oxálico u oxalato de sodio a soluciones de ácido cítrico o fosfórico, la propiedad descalcificante de esos ácidos era reducida. El jugo de naranja no tiene efecto sobre los dientes de las ratas en un período de dos semanas, cuando el oxalato alcanza aproximadamente a 0,10 %. El jugo de ruibarbo o una dieta conteniendo 8 % de espinaca seca formaba el característico depósito protectorio de oxalato sobre los molares, en el término de una semana.

Myers, A. T. (23) estudió el contenido de ácido oxálico en las hojas de ruibarbo en diferentes períodos, a fin de tener una guía para determinar la mejor época para cosechar el ruibarbo para el mercado. De los datos obtenidos apareció que el ruibarbo con hojas de 10 a 35 días de edad es mejor del punto de vista de la calidad comestible y contenido de oxalatos solubles; sin embargo no hubo mucho aumento de oxalatos solubles en el pecíolo de las hojas de 46 a 60 días sobre aquéllas de 35 días. El contenido de oxalato de la lámina de la hoja aumenta en forma más pronunciada que el del pecíolo a medida que aumenta el período vegetativo. El ácido oxálico soluble en el pecíolo era inicialmente más alto en las muestras jóvenes. En la lámina de la hoja la concentración de ácido oxálico soluble en el agua era inicialmente baja, pero a la total madurez (hojas de 46 a 70 días) su contenido era aproximadamente el doble del hallado en el pecíolo. Los datos hallados en este trabajo sustentan la idea de Allsopp, A. y otros (2) de que los continuos aumentos de ácido oxálico y otros ácidos en la lámina de la hoja durante la estación de más activa fotosíntesis indica que cualesquiera de ellos proviene como un resultado directo de la fotosíntesis o indirectamente de los carbohidratos.

Robertson, E. I. et. al. (27) realizaron tres experimentos con 760 pollitos Leghorn alimentados con diferentes porcentajes de hojas de remolacha deshidratada, alfalfa deshidratada y ácido oxálico. Los datos sobre crecimiento, utilización de alimentos, cenizas de huesos, resistencia de huesos a las fracturas, longitud de los huesos y calcio seroso indican que: las hojas de remolacha deshidratada (contienen 4,26 % de ácido oxálico) en un porcentaje de 5 % o menos no reduce el crecimiento o desarrollo de los huesos en los pollos; las hojas de

remolacha en un porcentaje del 10 % disminuían el crecimiento cuando la ración contenía 0,9 % de calcio, pero aumentando el calcio se superó este defecto; el ácido oxálico al 1 % disminuía el crecimiento; la ceniza de los huesos y la fuerza de rotura, cuando la ración contenía 0,9 % de calcio, aumentando el calcio parece corregirse el defecto; el ácido oxálico al 2 % con un porcentaje de 0,9 % de calcio era letal, todos los pollos morían antes de dos semanas.

Maynard, L. A. (20) informa sobre la descalcificación observada en ovejas alimentadas con forrajes que contenían ácido oxálico e indica que la significación fisiológica de los ácidos orgánicos de los alimentos es tema de gran importancia muy poco estudiado.

Andrews, J. C. y Viser, E. T. (3) determinaron el contenido de ácido oxálico en 45 muestras de plantas y alimentos, estableciendo que la espinaca, el coco, el chocolate no endulzado, el germen de trigo, la nuez pecan, la batata, los cebollines, la galleta de soja, el arroz, los maníes crudos, el ruibarbo, el puerro, el gombo y la remolacha contenían arriba del 0,1 % de ácido oxálico.

MATERIAL UTILIZADO

Muestras	Fecha de siembra	Fecha de cosecha		
		1er. corte	2º corte	3er. corte
<i>Hordeum vulgare</i> L.....	5/VI/51	4/VI/51	30/VII/51	10/IX/51
<i>Avena sativa</i> L. (La Prev. 13).	6/VI/51	10/IX/51	2/X/51	5/XI/51
<i>Secale cereale</i> L.....	6/VI/51	10/IX/51	2/X/51	22/X/51
<i>Trifolium alexandrinum</i> L.....	27/III/51	4/VI/51	30/VII/51	13/XI/51
<i>Medicago hispida</i> Gaerth.....	Espontáneo	18/VI/51	14/VIII/51	3/IX/51
<i>Vicia sativa</i> L.....	28/III/51	4/VI/51	30/VII/51	24/IX/51
<i>Vicia benghalensis</i> L. (F. 789)..	28/III/51	4/VI/51	30/VII/51	24/IX/51
<i>Vicia villosa</i> Roth.....	28/III/51	18/VI/51	14/VIII/51	24/IX/51
<i>Lupinus albus</i> L.....	2/VII/51	10/IX/51	24/IX/51	16/X/51
<i>Medicago sativa</i> L.....	9/VIII/51	15/X/51	5/XI/51	11/XII/51

El material de referencia fué extraído de los cultivos del campo didáctico de la Cátedra de Forrajicultura y Praticultura de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de Eva Perón, habiéndose desarrollado los mismos en condiciones anormales en lo que se refiere a temperatura y humedad.

MÉTODOS DE EXPERIMENTACIÓN

Las determinaciones de ácido oxálico fueron realizadas sobre las forrajeras indicadas más arriba, habiéndose realizado las mismas en tres períodos vegetativos de cada una de las especies.

Para la evaluación de ácido oxálico, por considerarla más viable dado los medios con que se contaba, se siguió la técnica indicada por Berthelot, M. (8), la cual consiste en hacer un extracto acuoso: 1° con agua destilada para los oxalatos solubles y con agua acidulada con ácido clorhídrico para los oxalatos insolubles. En un caso como en el otro al extracto filtrado se le adiciona NH_3 concentrado en exceso para precipitar el oxalato de calcio impuro, para purificarlo se agrega una cantidad alícuota de solución saturada de ácido bórico y se acidifica fuertemente con ácido acético glacial, finalmente se agrega acetato de calcio y se calienta durante una hora a baño maría para que los precipitados se junten. Se filtra y se lava pero todavía es demasiado impuro, entonces se disuelve con HCl diluido y se vuelve a precipitar en la misma forma indicada más arriba, repitiendo la operación dos veces más.

En esta forma se tiene el precipitado de oxalato de calcio puro que una vez lavado y desecado en forma de no retener más de 2 ó 3 g de H_2O , se coloca en un balón de 50 ml conjuntamente con 15 ml de SO_4H_2 concentrado (hervido) procediéndose al dosaje de ácido oxálico en razón del volumen de óxido de carbono desprendido. En este paso se introdujo una modificación en la técnica recibiendo el óxido de carbono directamente en la bureta de Bunte, previo pasaje por tubos de Liebig conteniendo solución saturada de NaOH con piedra pómez, ácido pirogálico y solución de cloruro cuproso en medio clorhídrico. Repitiéndose la operación con un testigo.

El volumen de gas obtenido se lleva a volumen normal aplicando la siguiente fórmula:

$$V_0 = \frac{Vt(P-H)}{760(1+\alpha \cdot t)}$$

V_0 (volumen reducido);

Vt (volumen observado a t^0 y P mm);

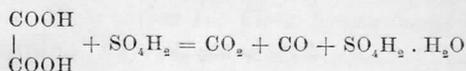
P (presión barométrica a que se realizó la experiencia);

H (tensión del vapor de agua);

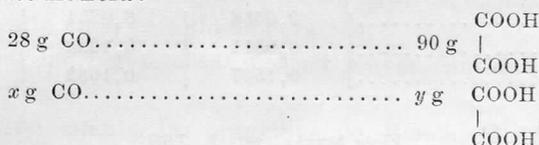
α (coeficiente de dilatación de los gases - 0,003665);

t (temperatura a que se realizó la experiencia).

El resultado obtenido corresponde al volumen de CO desprendido por 100 gramos de planta, que multiplicado por la densidad de dicho gas nos dará el peso. Luego teniendo en cuenta que :



es decir que cada molécula de ácido oxálico origina una molécula de óxido de carbono, y como sabemos que el peso molecular del ácido oxálico es 90 y el del óxido de carbono 28, efectuamos los cálculos de la siguiente manera :



El dato obtenido se reduce luego a sustancia seca.

DATOS

Cortes	Oxalatos solubles % s/seca	Oxalatos insolubles % s/seca	Oxalatos totales % s/seca
<i>Hordeum vulgare</i>			
4/VI/1951	0,0113	0,0126	0,0239
30/VII/1951	0,0184	0,0166	0,0350
10/XI/1951	0,0252	0,0539	0,0791
<i>Avena sativa (La Previsión 13-F. 884)</i>			
10/IX/1951	0,0092	0,0186	0,0278
2/X/1951	0,0118	0,0452	0,0570
5/XI/1951	0,0411	0,0511	0,0922
<i>Secale cereale</i>			
10/IX/1951	0,0068	0,0401	0,0469
2/X/1951	0,0180	0,0790	0,0970
22/X/1951	0,0454	0,0914	0,1368
<i>Trifolium alexandrinum</i>			
4/VI/1951	0,0301	0,0086	0,0387
30/VII/1951	0,0438	0,0598	0,1036
13/XI/1951	0,1091	0,0985	0,2076

Cortes	Oxalatos solubles % s/seca	Oxalatos insolubles % s/seca	Oxalatos totales % s/seca
--------	-------------------------------	---------------------------------	------------------------------

Medicago hispida

18/VI/1951	0,0113	0,0257	0,0370
14/VIII/1951.....	0,0178	0,0258	0,0436
3/IX/1951.....	0,0805	0,0642	0,1447

Vicia sativa

4/VI/1951	0,0556	0,0251	0,0807
30/VII/1951.....	0,0814	0,1068	0,1882
24/IX/1951.....	0,1507	0,1682	0,3189

Vicia benghalensis F. 789

4/VI/1951	0,0544	0,0086	0,0630
30/VII/1951.....	0,0750	0,0665	0,1415
24/IX/1951.....	0,1329	0,1653	0,2982

Vicia villosa

18/VI/1951.....	0,0144	0,0313	0,0457
14/VIII/1951.....	0,0217	0,0714	0,0931
24/IX/1951.....	0,0389	0,0906	0,1295

Lupinus albus

10/IX/1951	0,0068	0,0460	0,0528
24/IX/1951	0,0336	0,0739	0,1075
15/X/1951	0,0538	0,3363	0,3901

Medicago sativa

15/X/1951.....	0,0109	0,0095	0,0204
5/XI/1951.....	0,0116	0,0338	0,0454
11/XII/1951.....	0,0333	0,0784	0,1117

SUMARIO

Se realizaron determinaciones de ácido oxálico bajo la forma de oxalatos solubles, insolubles y totales, sobre 10 muestras de forrajes cultivadas en el campo didáctico de la Cátedra de Forrajicultura y Praticultura de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de Eva Perón.

Las especies ensayadas corresponden a tres gramíneas: Cebada forrajera (*Hordeum vulgare* L.), Avena La Previsión 13 (*Avena sativa* L.) y Centeno (*Secale cereale* L.) y a siete leguminosas: Trébol de Alejandría (*Trifolium alexandrinum* L.), Trébol de Carretilla (*Medicago hispida* Gaertn.), *Vicia sativa* L., *Vicia benghalensis* L. F. 789, *Vicia villosa* Roth, Lupino (*Lupinus albus* L.) y Alfalfa (*Medicago sativa* L.).

Las determinaciones se realizaron sobre tres cortes correspondientes a tres períodos vegetativos bien determinados de cada una de las especies ensayadas.

La cantidad de oxalato aumenta con el período vegetativo de la especie, según puede observarse en los cuadros, alcanzando su porcentaje más alto en el período de floración.

En general las leguminosas poseen mayor cantidad de oxalatos que las gramíneas.

Teniendo en cuenta las opiniones de Bloom, M. A. (*op. cit.*), Schultz, F. W. et. al. (*op. cit.*), Finke, M. L. y Sherman, H. C. (*op. cit.*), Maynard, L. A. (*op. cit.*) y Schmidt, N. et. al. (*op. cit.*) en lo que respecta a la influencia del ácido oxálico de los vegetales sobre el metabolismo del calcio, el tenor de oxalatos evaluado en las especies estudiadas en el presente trabajo, puede ejercer cierta acción sobre el metabolismo del calcio de los animales que las ingieren, ya que es sabido que el ácido oxálico forma con el calcio oxalato de calcio insoluble. No obstante, sería conveniente proseguir estos trabajos haciendo experiencias con animales alimentados con las forrajeras ensayadas, a los efectos de constatar la influencia que puedan ejercer las mismas por su tenor en oxalatos, sobre el metabolismo del calcio.

Dado las condiciones de anormalidad en que se desarrollaron los cultivos en lo que se refiere a humedad y temperatura, el tenor de ácido oxálico evaluado, puede no expresar la cifra normal correspondiente a las especies ensayadas, ya que, según la opinión de Pucher, G. W. et. al. (*op. cit.*), el tenor de ácido oxálico aumenta cuando los cultivos se desarrollan tardíamente en la estación.

CONCLUSIONES

1° El porcentaje de oxalatos solubles e insolubles aumenta con el período vegetativo de cada una de las especies ensayadas.

2° Las leguminosas contienen mayor cantidad de oxalatos que las gramíneas.

3° El tenor de oxalatos evaluado en las especies ensayadas, puede no expresar la cifra normal correspondiente, teniendo en cuenta la opinión de Pucher, George W. et. al. (*op. cit.*), ya que los cultivos se desarrollaron en condiciones anormales en lo que se refiere a la humedad y temperatura.

Conclusions. — 1° The percentage of soluble and insoluble oxalates increases with development of the species tested.

2° The Leguminosae contain a greater amount of oxalates than the grasses.

3° The amount of oxalates determined in the species tested may not express the corresponding normal value (taking into account the opinion of Pucher, et. al. (*op. cit.*), as the culture were developed under abnormal conditions of moisture and temperature.

BIBLIOGRAFIA CITADA

1. ADOLPH, W. H. AND S. C. CHEN, 1932. *The utilization of calcium in soybean diets.* — *J. Nutrition*, 5 (4) : 379-385.
2. ALLSOPP, A., 1937. *Seasonal changes in the organic acids of rhubarb (rheum hybridum).* — *Biochem. Jour.*, 31 : 1820-1829.
3. ANDREWS, J. C. AND EDWARD T. VISER, 1951. *Oxalic content of some common foods.* — *Food Research*, 16 : 306-312.
4. ANGERHAUSEN, J. Z., 1920. *Oxalic acid in rhubarb and the rendering new toxic of rhubarb preparations.* — *Untersuch Nahrungs- u Genussmittel*, 39 : 81-122.
5. BELZUNG, E., 1900. *Anatomie et Physiologie végétales*, 148.
6. BENNET-CLARK, T. A., 1933. *The role of the organic acids in plant metabolism.* — *New Phytologist*, 32 (1) : 37-71 (2) : 128-161.
7. BENNET-CLARK, T. A. AND W. M. WOODRUFF, 1935. *Seasonal changes in acidity of the rhubarb (Rheum hybridum).* — *New Phytologist*, 34 : 77-91.
8. BERTHELOT, M., 1899. *Chimie végétale et agricole*, 3 : 217-279.
9. BLATHERWICK, N. R. AND M. L. LONG, 1922. *The utilization of calcium and phosphorus of vegetables by man.* — *J. Biol. Chem.*, 52 : 125-131.
10. BLOOM, M. A., 1930. *The effect of crude fiber on calcium and phosphorus retention.* — *J. Biol. Chem.*, 89 (1) : 221-223.
11. CULPEPPER, C. W. AND J. S. CALDWELL, 1932. *Relation of age and of seasonal conditions to composition of root, petiole and leaf blade in rhubarb.* — *Plant Physiol*, 7 (3) : 447-479.
12. EDELSTEIN, E., H. LANGER AND L. LONGSTEIN, 1932. *The influence of the addition of vegetables on the nitrogen and mineral metabolism of the child.* — *Z. Kinderheilk*, 52 : 483-503.
13. FINCKE, M. L. AND H. C. SHERMAN, 1935. *The availability of calcium from some typical foods.* — *J. Biol. Chem.*, 110 (2) : 421-428.

14. GORTNER, ROSS A. JR., C. M. MCCAY, J. S. RESTARKI AND C. A. SCHLACK, 1946. *Some effects of dietary oxalate on the teeth of white rats.* — *J. Nutrition*, 32 (2) : 121-131.
15. HOOVER, A. A. AND KARUNAIRATNAM, 1945. *Oxalate content of some leafy green vegetables and its relation to oxaluria and calcium utilization.* — *Biochem. Jour.*, 39 (3) : 237-238.
16. ITALLIE, L. VAN AND H. J. LEMKES, 1917. *Het oxaalzurghalte van rhabarberbladen en stelen.* — *Pharm. Weekbl.*, 54 : 1234-1238.
17. KOHMAN, E. F., 1934. *Organic acids and the acid base relationship : oxalic acid in foods.* — *Amer. Dietet. Assoc. Jour.*, 10 : 100-106.
18. LEBEDEVA, A. P. AND POCHINOCK, KII. N., 1934. *The determination of the forms of calcium and oxalic acid in leaves of sugar beets.* — *Nauch. Zapiski Sakharnoi Prom. II. Book*, 46-8, nos 8-10, 31-46.
19. MALLON, M. G., L. M. JOHNSON AND C. R. DERBY, 1933. *The calcium retention on a diet containing leaf lettuce.* — *J. Nutrition*, 6 (3) : 303-311.
20. MAYNARD, L. A., 1947. *Nutrición animal* (traducción al castellano por Juan de Aldarraga) : 124.
21. MC CLUGAGE, H. B. AND L. B. MENDEL, 1948. *Experiments on the utilization of nitrogen, calcium and magnesium in diets containing carrots and spinach.* — *J. Biol. Chem.*, 35 (3) : 353-366.
22. MACLAUGHLIN, L., 1927. *Utilization of the calcium of spinach.* — *J. Biol. Chem.*, 74 : 455-462.
23. MYERS, ALFRED, T., 1947. *Seasonal changes in total and soluble oxalates in leaf blades and petioles of rhubarb.* — *Jour. Agric. Res.*, 74 (2) : 33-47.
24. PIERCE, ELWOOD C. AND C. O. APPLEMAN, 1943. *Role of ether-soluble organic acids in the cation-anion balance in plants.* — *Plant Physiol.*, 18 : 224-238.
25. PUCHER, GEORGE W., H. E. CLARK AND H. B. VICKERY, 1937. *The organic acids of rhubarb (Rheum hybridum). II. The organic acid composition of the leaves.* — *J. Biol. Chem.*, 117 (2) : 605-617.
26. PUCHER, GEORGE W., ALFRED J. WAKEMAN AND HUBERT B. VICKERY, 1937. *The metabolism of the organic acid of the tobacco leaf during culture.* — *J. Biol. Chem.*, 119 (2) : 523-534.
27. ROBERTSON, E. I., M. BRIN AND L. C. MORRIS, 1947. *The use of dehydrated beet leaves in chick rations.* — *Poultry Sc.*, 26 (6) : 582-587.
28. ROSE, M. S., 1920. *Experiments on the utilization of the calcium of carrots by man.* — *J. Biol. Chem.*, 41 (3) : 349-365.
29. ROSE, M. S. AND G. MACLEOD, 1923. *Experiments on the utilization of the calcium of almonds by man.* — *J. Biol. Chem.*, 57 (1) : 305-315.
30. RHULAND, W. AND K. WETZEL, 1927. *The physiology of organic acids in green plants (Rheum hybridum).* — *Ztschr. Wiss. Biol. Abt. E. Planta*, 3 (4) : 765-769.
31. SCHMIDT, NIELSEN, BODIL AND KNUT NIELSEN SCHMIDT, 1944. *Calcium deficiency and renal calculi produced by spinach.* — *Nord Med.*, 23 : 1463-1467.
32. SCHULTZ, F. W., M. MORSE AND H. OLDHAN, 1933. *Vegetable feeding in the young infants : influence on gastro-intestinal motility and mineral retention.* — *Amer. Jour. Diseases Children*, 46 (4) : 757-774.
33. SHERMAN, H. C. AND E. HAWLEY, 1922. *Calcium and phosphorus metabolism in childhood.* — *J. Biol. Chem.*, 53 (2) : 375-399.

34. SHIELDS, J. B. AND H. H. MITCHELL, 1941. *The utilization of the calcium in Beets, Turnips, Celery and Broccoli in comparison with the calcium in dry milk solids.* — *J. Biol. Chem.*, 140 : 115.
35. STEIMANN, A. B., 1917. *Studies on the acidity of the cell sap of rhubarb.* — *Z. Botanik*, 9 : 1-59.
36. VICKERY, H. B. AND G. W. PUCHER, 1933. *Chemical investigation of the tobacco plant. IV. The effect of the curing process on the organic acids of tobacco leaves.* — *Connecticut. Agric. Exp. Stat.*, Bull. 352 : 645-685.
37. VICKERY, H. B., G. W. PUCHER, C. S. LEAVENWORTH AND A. J. WAKEMAN, 1935. *Chemical investigations of the tobacco plant. V. Chemical changes that occur during growth.* — *Connecticut. Agric. Exp. Stat.*, Bull. 374 : 553-619.