

50376  
1975  
176  
N° d'ordre : 512

50376  
1975  
176

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

Spécialité : PHYSIOLOGIE VEGETALE

par

Marie-Pierre ARVY

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SELENIUM  
DES VEGETAUX



Soutenue le 28 Février 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	M. R. BOURIQUET	Président et Rapporteur
	J.L. BONNEMAIN	Directeur du travail
	A. DUCHAIGNE	Invité
	M. LAMAND	Invité

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION .....	1
HISTORIQUE .....	3
I. <u>PLANTES ACCUMULATRICES ET NON ACCUMULATRICES</u> .....	3
A) <u>LES PLANTES ACCUMULATRICES "INDICATRICES DE BEATH"   OU ACCUMULATRICES PRIMAIRES</u> .....	3
1 - <u>Définitions - généralités</u> .....	3
2 - <u>Les différentes espèces accumultrices et leur     distribution</u> .....	3
3 - <u>Nécessité du sélénium</u> .....	3
B) <u>LES PLANTES ACCUMULATRICES SECONDAIRES</u> .....	8
1 - <u>Définitions - généralités</u> .....	8
2 - <u>Les différentes espèces</u> .....	8
C) <u>LES PLANTES NON ACCUMULATRICES</u> .....	9
1 - <u>Définitions - généralités</u> .....	9
2 - <u>Les différentes espèces non accumultrices et leur distribution ..</u>	9
a. <u>les plantes céréalières et potagères</u> .....	9
b. <u>les herbages et plantes fourragères</u> .....	9
3 - <u>Nécessité du sélénium</u> .....	11
II. <u>LE SELENIUM DANS LE SOL</u> .....	12
A) <u>LES FORMES DU SELENIUM</u> .....	13
1 - <u>Les composés séléniés inorganiques</u> .....	13
a. <u>sélénium élémentaire</u> .....	13
b. <u>sélémates</u> .....	13
c. <u>sélémites</u> .....	13
d. <u>sélénium dans les minéraux</u> .....	14

2 - <u>Les composés séléniés organiques</u> .....	14
B) <u>LES SOLS SELENIFERES</u> .....	15
1 - <u>Définitions - généralités</u> .....	15
2 - <u>Teneur en sélénium des sols sélénifères</u> .....	15
3 - <u>Formes du sélénium dans les sols sélénifères</u> ..	16
C) <u>LES SOLS AYANT PEU DE SELENIUM DISPONIBLE</u> .....	21
III. <u>LE SELENIUM DANS LE VEGETAL</u> .....	22
A) <u>ABSORPTION</u> .....	22
1 - <u>Caractéristiques</u> .....	22
2 - <u>Facteurs influençant l'absorption</u> .....	24
a. <u>la forme du sélénium dans le sol</u> .....	24
b. <u>les autres minéraux ou métalloïdes</u> .....	26
α. <u>Soufre</u> .....	26
β. <u>Composés non soufrés</u> .....	28
c. <u>le pH</u> .....	29
d. <u>les facteurs externes</u> .....	29
e. <u>l'espèce et le stade de croissance</u> .....	30
B) <u>TRANSPORT</u> .....	31
C) <u>DEVENIR DU SELENIUM</u> .....	32
1 - <u>Distribution du sélénium dans la plante</u> .....	32
2 - <u>Composés formés</u> .....	32
3 - <u>Volatilisation</u> .....	37
IV. <u>CONCLUSION</u> .....	38

MATERIEL ET METHODES .....	39
I. <u>DOSAGE DU SELENIUM</u> .....	39
A) <u>LA STATION DU VAZEIX</u> .....	39
B) <u>MATERIEL</u> .....	39
1 - <u>Les plantes fourragères</u> .....	39
a. <u>légumineuses</u> .....	39
b. <u>graminées</u> .....	39
2 - <u>Les céréales</u> .....	40
C) <u>PRELEVEMENT DU MATERIEL</u> .....	40
D) <u>METHODE DE DOSAGE</u> .....	41
II. <u>UTILISATION DU <sup>75</sup>Se</u> .....	42
A) <u>CHOIX DU MATERIEL ET METHODE DE CULTURE</u> .	42
B) <u>ABSORPTION DU <sup>75</sup>Se</u> .....	42
C) <u>ETUDE DE LA DISTRIBUTION DU <sup>75</sup>Se</u> .....	43
1 - <u>Autoradiographie</u> .....	43
2 - <u>Comptage</u> .....	43
3 - <u>Étude des fractions soluble et insoluble</u> .....	43
a. <u>mesure de la radioactivité soluble dans l'éthanol</u> .....	43
b. <u>mesure de la radioactivité de la fraction insoluble</u> <u>          dans l'éthanol</u> .....	44
RESULTATS .....	45
I. <u>TENEUR EN SELENIUM DE QUELQUES ESPECES VEGETALES CULTIVÉES</u> <u>DANS LE LIMOUSIN</u> .....	45
1 - <u>Les espèces fourragères de la Station du Vazeix</u> .....	45

a. <u>le sol de la collection végétale..</u>	45
b. <u>résultats .....</u>	45
2 - <u>Les céréales .....</u>	50
3 - <u>Analyse des aliments fournis au bétail dans une</u> <u>"exploitation à myopathies".....</u>	54
4 - <u>Teneur en sélénium et pluviosité ....</u>	54
II. <u>ABSORPTION - DISTRIBUTION ET DEVENIR DU SELENIUM CHEZ</u>	
<u>PHASEOLUS VULGARIS L. ....</u>	55
A) <u>ETUDE PAR AUTORADIOGRAPHIES .....</u>	55
1 - <u>Lot A .....</u>	55
2 - <u>Lot B .....</u>	55
3 - <u>Lot C .....</u>	55
a. <u>chez les plantes intactes .....</u>	55
b. <u>après destruction du phloème du pétiole des feuilles simples</u> <u>.....</u>	56
4 - <u>Lot D .....</u>	56
5 - <u>Lot E .....</u>	56
6 - <u>Lot F .....</u>	57
7 - <u>Comparaison avec le soufre .....</u>	57
B) <u>ETUDE PAR COMPTAGE .....</u>	58
1 - <u>Evolution de la distribution du <sup>75</sup>Se dans les différentes</u> <u>parties de la plante .....</u>	58
2 - <u>Evolution de la concentration du <sup>75</sup>Se dans les différents organes</u>	60
3 - <u>Evolution de la forme du sélénium dans les différentes parties</u> <u>de la plante .....</u>	65
CONCLUSIONS .....	66
1 - <u>Les espèces fourragères cultivées dans le Limousin sont</u> <u>carencées en sélénium .....</u>	66
2 - <u>Les céréales cultivées dans le Limousin sont également carencées</u>	

3 - Teneur en sélénium et facteur espèce ..... 66

4 - Teneur en sélénium et facteur stade ..... 67

5 - Teneur en sélénium et facteur organe ..... 68

6 - La rétention temporaire du sélénium par les racines ..... 68

7 - Les feuilles adultes, organes relais de la distribution du sélénium . ..... 69

8 - La remobilisation continue du sélénium ..... 70

BIBLIOGRAPHIE ..... 72

PLANCHES HORS TEXTE

PLANCHE 1 (Figures : 3a - 3b - 3c)..... 95

PLANCHE 2 (Figures : 7 - 8 - 9) ..... 96

PLANCHE 3 (Figures :10 - 11) ..... 97

PLANCHE 4 (Figure : 12) ..... 98

PLANCHE 5 (Figures : 13-14-15) ..... 99

PLANCHE 6 (Figures : 16 - 17 ) ..... 100

PLANCHE 7 (Figure : 18) ..... 101

PLANCHE 8 (Figures : 21-22-23) ..... 102



Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur BONNEMAIN qui m'a confié ce sujet de recherche, m'a guidée dans ce travail et manifeste à mon égard une grande bienveillance.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur BOURIQUET pour l'honneur qu'il me fait de présider le Jury et d'avoir bien voulu juger mon travail.

Il m'est très agréable de dire combien je suis sensible au soutien cordial et chaleureux que Monsieur le Professeur DUCHAIGNE a su m'apporter au cours de ce travail.

Ma reconnaissance sincère va à tous ceux qui ont voulu m'aider et me conseiller, en particulier à Monsieur le Docteur LAMAND (INRA, THEIX) qui m'a initiée à la méthode de dosage du sélénium, à Monsieur le Professeur BERNARD, qui m'a accueillie dans son laboratoire et mis à ma disposition un spectromètre et à Monsieur Bernard GUILLE, Maître-Assistant, qui a bien voulu examiner une partie de mes résultats.

Je ne saurais oublier le Professeur A. SHRIFT de l'Université de NEW-YORK-BINGHAMTON qui a eu l'extrême gentillesse de me rendre visite à LIMOGES puis de me recevoir dans son laboratoire pendant deux mois au cours desquels il m'a appris ses techniques de recherche. Pour son aide et ses encouragements, je lui exprime mes remerciements les plus vifs.

## INTRODUCTION

Les chimistes BERZELIUS et GAHN découvrent en 1817 le Sélénium, métalloïde de densité 4,8 fusible à 217°C.

La situation de cet élément dans le tableau périodique permet de le comparer au soufre. Ces deux corps, situés dans la même colonne ont, ainsi que tous leurs composés, des propriétés chimiques voisines.

L'importance du sélénium dans les végétaux est apparue pour la première fois il y a une quarantaine d'années. A la suite de nombreuses pertes dans les élevages de différentes régions, particulièrement dans la partie ouest des U.S.A., KNIGHT en 1931 (cf. BYERS, 1935) émet l'hypothèse d'une toxicité des végétaux liée au sélénium.

Puis, en 1933, ROBINSON, effectuant des travaux sur les différentes productions de blé dans le Dakota-Sud associées aux zones d'empoisonnement, établit avec certitude que cet élément est l'agent responsable des pertes constatées. Il est ensuite démontré que cet élément est présent dans de nombreuses espèces végétales qui possèdent la propriété de l'accumuler en quantités considérables pouvant atteindre plusieurs milliers de ppm, alors que le seuil de toxicité animale, retenu par ALLAWAY et HODGSON (1964), se situe à 5 ppm.

Si l'excès de sélénium dans l'alimentation peut être mortel, ainsi que le rapportent de nombreux auteurs, sa présence ne semble pas indispensable avant les travaux de SCHWARZ et FOLTZ (1957). Les résultats des travaux de ces auteurs suggèrent que le sélénium prévient divers troubles graves observés chez des animaux tels que rats, poulets, dont la nourriture est carencée en cet élément. Puis l'effet protecteur du sélénium dans la prophylaxie de la myopathie chez les mammifères est démontré par MUTH et al. (1958) et par SHARMAN et al. (1959).

Les pâturages et fourrages des régions où des cas de myopathies sont signalés ont des teneurs très faibles en sélénium, inférieures à 0,1 ppm, seuil de carence défini par ALLAWAY et HODGSON (1964). Cette affection nutritionnelle se rencontre dans de nombreux pays et régions, notamment en France, où elle semble en extension actuellement.

De nombreuses recherches soulignent l'importance de la forme sous laquelle le sélénium est présent dans le sol et disponible pour les plantes. Parallèlement, des études sont réalisées sur l'absorption du sélénium par le système racinaire ou les calcs chez les plantes "accumulatrices" et "non-accumulatrices". Le métabolisme des composés séléniés est également étudié chez ces plantes et chez les microorganismes qui semblent jouer un rôle important dans le cycle du sélénium.

Comme le sélénium des végétaux n'a pas suscité jusqu'alors de recherches approfondies en France, la première partie de notre mémoire sera consacrée à une analyse relativement développée, mais non exhaustive de la littérature relative à cet important problème. Nos recherches ne concernant que les végétaux supérieurs, l'analyse sera limitée à ceux-ci. Le Limousin étant la principale région française à myopathie, la deuxième partie de notre mémoire sera consacrée à l'étude de la teneur en sélénium de diverses Graminées et Légumineuses cultivées dans cette région. On étudiera ensuite, dans la troisième partie, le devenir du sélénium absorbé par les espèces "non-accumulatrices", notamment son transport et sa distribution.

## HISTORIQUE

### 1 - PLANTES ACCUMULATRICES ET NON ACCUMULATRICES

#### A) LES PLANTES ACCUMULATRICES "INDICATRICES DE BEATH" OU ACCUMULATRICES PRIMAIRES

##### 1 - Définitions - généralités

Certaines espèces, poussant sur des formations géologiques particulières, ont la faculté d'accumuler de très hautes concentrations de sélénium (plusieurs milliers de ppm) à partir du sol sans que leur croissance en soit affectée.

De nombreux auteurs remarquent l'odeur forte et spécifique de cette végétation (BRANDEGEE, 1876 ; JONES, 1895 ; WOOTON et STANDLEY, 1915 ; BEATH, 1917).

BEATH et al. (1939, 1940 et 1941) signalent que ces plantes, strictement limitées aux zones qu'ils appellent sélénifères, sont des indicatrices spécifiques, utilisables pour la détection de ce type de sol toxique d'où leur nom d'indicatrices de BEATH."

##### 2 - Les différentes espèces accumulatrices et leur distribution

Elles sont groupées dans le tableau 1. La plupart d'entre elles appartiennent au genre Astragalus (Papilionacées) qui comprend une grande diversité de formes et de variétés et qui est très largement répandu dans le monde. Selon la révision taxinomique de BARNEBY (1964), ce genre groupe environ 500 espèces et variétés dont environ 25 seulement sont des accumulatrices primaires. Ces dernières sont très répandues dans la partie centrale des Etats-Unis (tableau 1).

##### 3 - Nécessité du sélénium

TRELEASE et TRELEASE (1939) signalent que le sélénium, fourni sous forme de sélénite, stimule la croissance des plantes accumulatrices

**TABLEAU 1**

PLANTES ACCUMULATRICES OU "INDICATRICES DE BEATH"

ESPECES	REGIONS	TENEURS EN Se (ppm)	REFERENCES
<u>Astragalus albulus</u> (Woot and Standl)	Arizona - New Mexico	-	WOOTON et STANDLEY, 1915 ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>A. argillosus</u> (Jones)	Utah - Arizona	385	BEATH <u>et al.</u> , 1939
<u>A. beathii</u> (Porter)	Arizona	1963	ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>A. bisulcatus</u> (Hook.) Gray	Alberta - Saskatchewan - Manitoba - Montana Dakota - Idaho - Wyoming - Nebraska - Color.	2000	BEATH, 1917 - DRAIZE et BEATH, 1935 - VIRUPAKSHA et SHRIFT, 1965
<u>A. confertiflorus</u> var. <u>flaviflorus</u> (Kuntze) Jones	Wyoming - Utah - Colorado	1372	BEATH <u>et al.</u> , 1934
<u>A. crotalariae</u> (Benth) Gray	California - Nevada - Arizona	> 2000	BRANDEGEE, 1876 ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>A. diholcos</u> (Rydb) Tidestrom	Wyoming - Colorado	-	PORTER, 1939 ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>A. eastwoodae</u> (Jones)	Utah	-	JONES, 1923
<u>A. ellisiae</u> (Porter)	New Mexico	-	WOOTON et STANDLEY, 1915 ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>A. grayi</u> (Parry)	Wyoming - Montana	350	ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>A. haydenianus</u> (Gray)	Wyoming - Utah - Colorado - Nevada - New Mexico	-	BRANDEGEE, 1876
<u>A. moencoppensis</u> (Jones)	Utah - Arizona	-	ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>A. oocalycis</u> (Jones)	Colorado - New Mexico	-	ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>A. osterhouti</u> (Jones)	Colorado	1308	JONES, 1923 ROSENFELD et BEATH, 1964



TABLEAU 1 (suite)

\*\*\*\*\*

<u>A. pattersoni</u> (Gray)	Utah - Colorado - New Mexico - Texas - Arizona	1155	WOOTON et STANDLEY, 1915 JONES, 1923 - TRELEASE et TRELEASE, 1938
<u>A. pattersoni</u> var. <u>praelongus</u> (Sheld) Jones	Nevada - Utah - Arizona - New Mexico	583	JONES, 1923 ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>A. pectinatus</u> (Doubl.)	Alberta - Saskatchewan - Manitoba - Montana Dakota N. et S. - Utah - Wyoming - Colorado Kansas	1564	MILLER et BYERS, 1937 VIRUPAKSHA et SHRIFT, 1965
<u>A. pectinatus</u> var. <u>platyphyllus</u> (Jones)	Wyoming	1150	BEATH et al., 1937
<u>A. preusii</u> (Gray)	Utah - Nevada - Californie - Arizona - Colorado - New Mexico	1770	JOHNSON et al., 1967
<u>A. racemosus</u> (Pursh)	Alberta - Montana - Dakota - Wyoming - Nebraska - Utah - Colorado - Kansas - Texas Oklahoma - New Mexico Colorado - New Mexico	14920	BEATH, 1937
<u>A. recedens</u> (Jones)	Wyoming - Dakota S.	-	JONES, 1927 ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>Haplopappus argillacea</u> (A. Nels)	Wyoming	-	ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>H. fremontii</u> (Gray) <u>wardii</u>	Wyoming	932	ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>H. fremontii</u> (Gray)	Colorado - Kansas	4800	MILLER et BYERS, 1937 JOHNSON et al., 1967
<u>Neptunia amplexicaulis</u>	Australie - Nouvelle Zélande	> 4000	BEATH et al., 1937
<u>Machaeranthera coloradensis</u>	Colorado	-	ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>Machaeranthera venusta</u> (Jones) Crong et Keck	Utah - Colorado	3846	ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>Machaeranthera glabriuscula</u> var. <u>villosa</u> (Nutt) Crong et Keck	Colorado	1431	ROSENFELD et BEATH, 1964



TABLEAU 1 (suite)

\*\*\*\*\*

<u>Onopsis condensata</u>	U.S.A.	4800	BEATH et al., 1937
<u>Prosopis farfacta</u>	Israël - Huleh Valley - Naot Mordechai	311	RAVIKOVITCH et MARGOLIN, 1957 a
<u>Stanleya pinnata</u> (Pursh) Britt	Utah - Wyoming - Dakota N. et S. - Kansas - Arizona - Californie - Colorado - Montana - Idaho - Texas	1190	ROSENFELD et BEATH, 1964
<u>S. pinnata</u> var. <u>bipinnata</u> (Greene) Rollins	Wyoming - Colorado	2380	MOXON et al., 1950 BROWN, 1963, WATKINSON, 1964
<u>S. pinnata</u> var. <u>integri-</u> <u>folia</u> (James) Rollins	Utah - Wyoming - Colorado - Kansas - Texas New Zeland	695	BEATH et EPPSON, 1947
<u>Xylorhiza parryi</u> (Gray) Greene	Colorado - Wyoming	-	DRAIZE et BEATH, 1935



alors qu'il inhibe celle des non-accumulatrices. L'effet du sélénium se manifeste dès la germination. Lors d'un test de germination portant sur 26 espèces d'astragales accumulatrices et non-accumulatrices, TRELEASE (1942) constate que :

- . 15 espèces germent et se développent normalement en présence de 20 ppm de sélénium, fourni sous forme de sélénite. Ce sont des accumulatrices.

- . 11 espèces sont inhibées en présence de la même teneur en sélénium. Il s'agit d'espèces non-accumulatrices.

Ces résultats suggèrent que le sélénium est un élément nutritif important pour la croissance des espèces accumulatrices.

Cependant, BROYER et JOHNSON (cf. SHRIFT, 1969 et 1973) pensent que TRELEASE et TRELEASE (1939) ont employé un milieu ayant une concentration en phosphate toxique pour les Astragales accumulatrices. Ainsi la stimulation de croissance observée à la suite de l'addition de sélénium dans le milieu de culture proviendrait d'un antagonisme phosphate-sélénate ou sélénite (BONHORST, 1955 ; MAHL et WHITEHEAD, 1961). BROYER et JOHNSON (cf. SHRIFT, 1973) constatent que Astragalus crotalariae, une espèce accumulatrice, se développe sur un milieu nutritif ne contenant pas de sélénium, mais dont la teneur en phosphate se situe à  $2,5 \times 10^{-5} M$ . Par ailleurs, la croissance in vitro de cals issus de fragments d'hypocotyle d'espèces accumulatrices n'est pas améliorée par l'addition de sélénate ou de sélénite au milieu de culture (ZIEBUR et SHRIFT, 1971). Enfin, il arrive que des accumulatrices ont, sur certains sols, une teneur en sélénium relativement basse (SHRIFT, 1973).

La conception selon laquelle le sélénium serait un micro-élément indispensable pour les espèces accumulatrices apparaît donc de plus en plus contestée (BEESON, 1961 ; SHRIFT, 1973). Néanmoins, comme le souligne SHRIFT (1973), il serait souhaitable de savoir si les espèces accumulatrices peuvent se reproduire pendant plusieurs générations quand elles sont cultivées sur une solution nutritive sans sélénium.

## B) LES PLANTES ACCUMULATRICES SECONDAIRES

### 1 - Définitions - généralités

Ces plantes, à l'inverse des indicatrices de BEATH, ne sont pas limitées aux aires dites sélénifères et sont largement distribuées dans la nature. Elles sont capables d'accumuler des taux relativement importants de sélénium (quelques centaines de ppm) quand elles poussent sur des zones sélénifères et ceci sans dommage apparent. Elles se développent parfaitement dans des régions à faible teneur en sélénium (BEATH et al., 1939 ; MOXON et al., 1950).

### 2.- Les différentes espèces

Ces plantes contiennent rarement plus de 300 ppm de sélénium. Les espèces considérées comme accumulatrices secondaires appartiennent à différents genres : Aster, Atriplex, Castilleja, Comandra, Grayia, Grindelia, Gutierrezia, Machaeranthera, Mentzelia (tableau 2)

Tableau 2

#### PLANTES ACCUMULATRICES SECONDAIRES

COMPOSEES	TENEUR MAXIMUM EN Se (ppm)
<u>Aster commutatis</u> (Gray)	233
<u>A. ericoïdes</u> L.	
<u>A. occidentalis</u> (Nutt.)	284
<u>A. multiflora</u>	320
<u>A. glaucoides</u> (Blake)	
<u>A. adscendens</u> (Lindl.)	
<u>Grindelia squarrosa</u> (Pursh)	102
<u>Gutierrezia sarothrae</u> (Pursh)	120
<u>G. diversifolia</u> (Greene)	
<u>Machaeranthera ramosa</u> (Nels.)	
<u>M. grindelioides</u> (Nutt.)	
CHENOPODIACEES	
<u>Atriplex nuttallii</u> (Wats.)	300
<u>A. argentea</u> (Nutt.)	
<u>A. confertifolia</u> (Torr.)	
<u>A. pabularis</u> (Nels.)	
<u>Grayia spinosa</u> (Hook.)	
<u>G. brandegei</u> (Gray)	
SCROPHULARIACEES	
<u>Castilleja angustifolia</u>	250
SANTALACEES	
<u>Comandra pallida</u>	140
LOASACEES	
<u>Mentzelia decapetala</u> (Pursh)	

C) LES PLANTES NON-ACCUMULATRICES

1 - Définitions - généralités

La teneur en sélénium de ces plantes ne dépasse pas, en général, quelques ppm même si elles poussent sur des sols sélénifères. Elle peut s'abaisser à moins de 0,1 ppm. Ce n'est que dans des conditions très particulières que leur teneur peut atteindre ou même dépasser 100 ppm.

2 - Les différentes espèces non-accumulatrices et leur distribution

Elles comprennent notamment les espèces cultivées pour l'homme et les animaux en particulier les plantes céréalières, potagères et fourragères.

a. Les plantes céréalières et potagères

Leur teneur en sélénium est en général faible, mais varie avec les sols. Sur des sols ayant une concentration en sélénium assez élevée, ces espèces ont en général une teneur relativement faible en ce métalloïde, variant entre 0,1 ppm ou moins et 8 ppm (ROBINSON, 1933 ; BEATH, 1937 ; MOXON, 1937 ; LAKIN et BYERS, 1941 ; WILLIAMS et al., 1941). Cependant, sur des sols réputés toxiques, ayant donc une haute concentration en sélénium assimilable par les plantes, ou à proximité de plantes accumulatrices primaires (BYERS, 1936 ; BEATH, 1937 ; BEATH et al., 1937 ; MOXON et al., 1943), la teneur des plantes céréalières peut être importante et très supérieure au taux de toxicité (5 ppm) retenu par les auteurs (tableau 3). Par ailleurs, les Crucifères telles que le chou (Brassica oleracea L.) et la moutarde (Sinapis alba L.) accumulent le sélénium sur sols sélénifères à des concentrations supérieures à celles des autres espèces non-accumulatrices (ROSENFELD et BEATH, 1964 ; SHRIFT, 1973).

b. Les herbages et plantes fourragères

Comme précédemment, leur teneur en sélénium varie quelque peu avec les sols. Sur des sols sélénifères ayant une haute concentration en sélénium assimilable, les plantes fourragères peuvent atteindre des teneurs supérieures au seuil de toxicité animale (5 ppm) : 10 ppm pour la luzerne (Medicago sativa L.) dans le Dakota-Sud (MOXON, 1937), 200 ppm pour la même espèce poussant dans un pré irrigué du Nebraska (BYERS,

**TAB**LEAU 3 : TENEURS EN SELENIUM DE QUELQUES CEREALES ET PLANTES POTAGERES  
CULTIVEES SUR SOLS SELENIFERES

PLANTES	Teneur en sélénium (ppm)		PLANTES	Teneur en sélénium (ppm)	
	Minimum	Maximum		Minimum	Maximum
Blé	1.15	30.0	Chou	2.3	4.5
MaTs	1.00	20.0	Pois-haricot	0.2	2.0
Seigle	0.90	25.0	Carotte	1.3	1.4
Oignon	0.40	17.8	Tomate	0.2	1.2
Orge	1.70	17.0	Betterave	0.3	1.2
Avoine	2.00	15.0	Pomme de terre	0.2	0.9
Rutabaga	1.70	6.0	Concombre	0.1	0.6

Cf. ROSENFELD et BEATH (1964)



1936). La concentration en sélénium de ces plantes varie parfois avec les espèces. Par exemple, lors d'une analyse de la végétation du Dakota-Sud, MOXON et al. (1950) observent que Agropyron smithii contient toujours une quantité de sélénium très supérieure à celle des autres végétaux avoisinants. Bien que cette plante ne soit pas considérée comme une véritable accumulatrice, certains auteurs (OLSON et al., 1942a) suggèrent de l'utiliser comme indicatrice des zones ayant une haute concentration en sélénium assimilable pour toutes les autres plantes. De même, FLEMING (1962 ~~et~~ 1965), en étudiant la végétation des sols sélénifères d'Irlande, constate d'une part que les fourrages ont une concentration en sélénium supérieure au niveau toxique (5 ppm) et d'autre part, que cette concentration varie avec les espèces : le dactyle (Dactylis glomerata L.) est moins riche en sélénium que le ray-grass (Lolium perenne L.) lui même moins riche que le tréfle blanc (Trifolium repens L.)

Quand les plantes fourragères, de même d'ailleurs que les espèces céréalières et potagères, poussent sur des sols pauvres en sélénium disponible, ce qui est le cas de nombreuses régions dans le monde, les végétaux ont une teneur inférieure à 0,1 ppm, seuil de carence animale proposé et retenu par divers auteurs (ALLAWAY et HODGSON, 1964 ; BEAUCHAMP et al., 1969 ; LAMAND, 1970). C'est le cas de plusieurs départements français où des foins ont une teneur souvent comprise entre 0,02 et 0,05 ppm (LAMAND, 1970 et 1972).

### 3 - Nécessité du sélénium

Le rôle du sélénium comme "microaliment" pour les plantes non-accumulatrices n'est pas prouvé. Certes, les résultats d'expériences déjà anciennes suggèrent que le sélénium stimule la croissance des végétaux. : des petits plants de lupin blanc (Lupinus albus L.) et de fléole (Phleum pratense Climax) poussant sur solution nutritive avec 0,0001 % de dioxyde de sélénium ou 0,001 % d'acide séléniq ue ont une croissance stimulée selon LEVINE (1925) ; à faible concentration, une influence bénéfique des sélé- nates est notée par STOKLASA (1922) sur ces espèces. Des résultats iden- tiques sont enregistrés par PERKINS et KING (1938) et par VON SCHAR- RER et SCHROPP (1950). HURD-KARRER (1937) trouve que 2 ou 4 ppm de sélénium (sous forme de sélé- nate de sodium ou de sélé- nite de sodium) stimulent la croissance de jeunes plants de blé (Triticum vulgare Vill) qui ont poussé pendant 5 semaines dans des solutions nutritives. Cependant, le maxi- mum de stimulation obtenu (13 %) n'est pas comparable à l'augmentation de plus de 80 % obtenue dans les expériences de TRELEASE et TRELEASE (1938)

avec les astragales accumulatrices. BEATH et al. (1937) observent que, dans certains cas, les céréales et les fourrages sont stimulés par des composés organiques provenant de plantes "sauvages" sélénifères mais ils considèrent que ceci peut être dû à d'autres facteurs que l'activation par le sélénium.

D'autres résultats suggèrent que le sélénium, toxique pour les espèces non-accumulatrices, ralentit leur croissance : des effets toxiques du sélénite sur la croissance du blé et du sarrasin (*Polygonum fagopyrum* L.) sont enregistrés par MARTIN (1936). Des études réalisées par BROYER et al. (1966) sur la luzerne et le trèfle souterrain (*Trifolium subterraneum* L.) n'ont pu prouver que le sélénium est indispensable pour ces plantes et les cultures sur solutions nutritives avec du sélénium ne donnent aucun effet bénéfique. Si cet élément est nécessaire pour ces plantes, le niveau critique serait probablement en dessous de 0,001 atome  $\mu\text{g}$  par gramme de poids sec (soit 0,079 ppm) (BROYER et al., 1966).

## II - LE SELENIUM DANS LE SOL

Les sols peuvent contenir du sélénium de par les roches-mères qui les constituent, à la suite des dépôts provenant du ruissellement des eaux d'érosion et par le volcanisme contemporain ou fortuitement par apport de fertilisants contenant ce métalloïde (LAKIN et DAVIDSON, 1967).

De très nombreuses études ont été réalisées dans le monde sur la teneur des sols sélénifères et non-sélénifères ainsi que sur le sous-sol de nombreux états des U.S.A.. En général, la teneur est faible : quelques dixièmes de ppm. SWAINE (1955) estime qu'en moyenne la teneur d'un sol varie entre 0,1 et 0,2 ppm, alors que VINOGRADOV (1959) propose de retenir 0,01 ppm comme teneur normale d'un sol.

Le sélénium, dans le sol, se présente sous différentes formes chimiques : sélénium élémentaire, sélénates, sélénites ferriques, séléniures et composés séléniés organiques.

## A) LES FORMES DU SELENIUM

### 1 - Les composés sélénisés inorganiques

#### a. sélénium élémentaire

.....

Il est insoluble dans l'eau (HURD-KARRER, 1935). Il existe sous forme allotropique rouge, noire ou grise et ses propriétés varient avec la forme considérée. La forme amorphe rouge se développe en premier lors de la réduction des sélénites et elle est plus facilement oxydée que la forme métallique grise (ALLAWAY et al., 1967).

La présence, sous faible taux dans le sol, de sélénium élémentaire a été signalée par plusieurs auteurs (WILLIAMS et BYERS, 1936 ; BEATH et al., 1937 ; BYERS et al., 1938 ; WALSH et FLEMING, 1952 ; LAKIN, 1961 ; ROSENFELD et BEATH, 1964). Mais il se pourrait que ce sélénium élémentaire provienne de la réduction de sélénates ou de sélénites par les bactéries ou les champignons (LEVINE, 1925 ; FALCONE et NICKERSON, 1963). Inversement des microorganismes pourraient oxyder le sélénium élémentaire en sélénites ou sélénates (LIPMAN et WAKSMAN, 1923 ; SAPOZHNIKOV, 1937).

#### b. sélénates

.....

De nombreux travaux font état de la présence de sélénates dans le sol (WILLIAMS et BYERS, 1936 ; BEATH, 1937 ; GILE et al., 1937 ; BYERS et al., 1938 ; OLSON et al., 1942a et 1942b ; BEATH et al., 1946 ; TRELEASE et BEATH, 1949 ; FLEMING et WALSH, 1957 ; RAVIKOVITCH et MARGOLIN, 1957a et 1957b ; ROSENFELD et BEATH, 1964). Dans les sols alcalins, le sélénium est oxydé en  $\text{SeO}_4^{2-}$ . Ces sels solubles sont facilement lessivés par les pluies. Les sélénates peuvent s'accumuler dans les régions arides (LAKIN et DAVIDSON, 1967). Ils ne sont ni précipités par les hydroxydes ferriques (WILLIAMS et BYERS, 1936) ni liés aux colloïdes du sol (BEATH, 1937 ; GILE et al., 1938).

#### c. sélénites

.....

Dans les sols fortement acides, ayant une teneur en fer relativement élevée, le sélénium devient insoluble (WILLIAMS et BYERS, 1936 ; BYERS et al., 1938 ; ROSENFELD et BEATH, 1964). WILLIAMS et BYERS (1936) démontrent qu'en solutions extrêmement diluées, les sélénites réagissent avec le chlorure ferrique pour former un composé insoluble approchant la composition du sélénite ferrique basique ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3$ ). Des études plus récentes indiquent que les complexes du  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{HSeO}_3^-$  sont les formes prédominantes dans

ces sols (GEERING et al., 1968). De nombreux autres exemples de l'association sélénium-fer sont signalés (BYERS et al., 1938 ; GILE et LAKIN, 1941 ; LAKIN et TRITES, 1958 ; LAKIN, 1961). Les sols acides ont une teneur en sélénium parfois égale ou supérieure à celle des autres sols mais cet élément est alors sous forme de complexes insolubles (SCOTT, 1962 ; OKSANEN, 1965).

#### d. sélénium dans les minéraux .....

De nombreuses recherches ont mis en évidence que les minéraux sulfurés sont particulièrement riches en sélénium. Le sélénium apparaît sous forme de séléniures impurs (tiémannite, eucaïrite, onofrite, clausthalite, berzélianite, ullmanite, NEWBERRY, 1881 ; BETHKE, 1956 ; MURDOCH et WEBB, 1956 ; COLEMAN, 1956), ou d'impuretés dans les sulfures (galène, sphalérite, chalcopirite, pyrite et marcasite, pyrrhotite, arsénopyrite) (SHANNON, 1920 ; WILLIAMS et BYERS, 1934 ; LAKIN et BYERS, 1948 ; TSUGE et TERADA, 1950 ; BERGENFELT, 1953 ; EDWARDS et CARLOS, 1964 ; KAISER, 1954 ; FLEISCHER, 1955 ; GAVELIN, 1955 ; COLEMAN, 1956). Durant la décomposition des sulfures sélénifères, le sélénium est oxydé en sélérites.

## 2 - Les composés séléniés organiques

Plusieurs auteurs signalent la présence de composés organiques séléniés dans le sol. BEATH et al. (1935) pensent que ces formes organiques proviennent des plantes et de leur décomposition. BYERS et KNIGHT (1935) s'opposent à cette idée du fait des faibles teneurs des sols en ces composés. Mais les travaux de BYERS et al. (1938) confirment l'hypothèse de BEATH et al. (1935) et soulignent que la décomposition des plantes accumulatrices est une source de sélénium organique et inorganique. La faible teneur des sols pourrait donc laisser penser à une volatilisation d'une partie du sélénium organique, d'autant plus que les plantes sélénifères, pendant leur croissance comme pendant leur décomposition, ont une odeur caractéristique.

## B) LES SOLS SELENIFERES

### 1 - Définitions - généralités

De nombreux auteurs emploient l'expression sols sélénifères mais il serait plus logique de les appeler sols "toxiques" compte tenu des résultats de nombreuses études phytogéographiques conduites sur différents états des U.S.A.. Ces études permettent de constater qu'un certain nombre d'espèces, toxiques pour les animaux, sont spécifiques de certaines zones bien qu'il n'y ait pas obligatoirement de relation entre la teneur du sol et celle des plantes (BEATH, 1937 ; BEATH et al., 1939, 1940 et 1941 ; LAKIN, 1961). Ainsi a-t-on suggéré d'utiliser certaines espèces spécifiques pour localiser ces zones toxiques (BEATH et al., 1939 et 1941 ; OLSON et al., 1942a). A partir de ces sols contenant quelques ppm de sélénium, les plantes indicatrices parviennent à accumuler plusieurs centaines ou milliers de ppm.

### 2 - Teneur en sélénium des sols sélénifères

La teneur en sélénium des sols du Wyoming (BEATH et al., 1935 et 1939 ; BYERS, 1935 et 1936 ; BYERS et KNIGHT, 1935) et du Dakota-Sud (BYERS, 1935 ; BYERS et KNIGHT, 1935 ; MILLER et BYERS, 1935 ; PUGSLEY et COX, 1937 ; OLSON et MOXON, 1939 ; OLSON et al., 1940 et 1942a ; LAKIN et BYERS, 1941 ; WILLIAMS et al., 1941 ; SEARIGHT et MOXON, 1945 ; SEARIGHT et al., 1946) est en moyenne inférieure à 2 ppm avec des maxima respectifs de 33 ppm et 44 ppm. Sur ces sols poussent de nombreuses plantes accumulatrices (tableau 1).

Les sols de l'Arizona (BYERS, 1935 ; BYERS et al., 1938 ; WILLIAMS, 1938 ; BEATH et al., 1940), Colorado (BYERS, 1935 et 1936 ; MILLER et BYERS, 1937 ; WILLIAMS, 1937 et 1938 ; BYERS et al., 1938), Dakota-Nord (LAKIN et BYERS, 1948 ; WILLIAMS et al., 1941), Montana (BYERS, 1935 et 1936 ; WILLIAMS et al., 1940 et 1941), Nebraska (BYERS, 1935 et 1936 ; WILLIAMS et al., 1941), Nouveau Mexique (BYERS, 1935 ; MILLER et BYERS, 1937 ; WILLIAMS, 1937 et 1938 ; BYERS et al., 1938), Utah (BYERS et al., 1938 ; WILLIAMS, 1938 ; BEATH et al., 1940 ; LAKIN et BYERS, 1948) ont

des concentrations en sélénium inférieures à 2 ppm. Dans le sous-sol, la teneur atteint 5 ppm. Ces états portent une végétation toxique, moins répandue que celle du Wyoming et du Dakota-Sud, mais dont les effets sur les animaux sont connus depuis de nombreuses années.

TRELEASE, en 1945, publie une étude sur 500 échantillons de sols provenant d'aires sélénifères de la partie ouest des U.S.A.: 50 % des lots contiennent de 1 à 6 ppm de sélénium et 50 % ont une teneur inférieure à 1 ppm ou supérieure à 6 ppm. La teneur moyenne est de 4,5 ppm et la concentration maximum est de 80 ppm.

Les plus hautes teneurs en sélénium sont signalées sur trois comtés d'Irlande. Des échantillons de sol du comté de Meath atteignent 1200 ppm (WALSH et al., 1951 ; WALSH et FLEMING, 1952 ; O'MOORE, 1951-52 ; FLEMING et WALSH, 1957 ; FLEMING, 1962a et 1962b).

Le tableau 4 indique les principales zones sélénifères "toxiques" mondiales. La figure 1 montre la répartition des zones sélénifères et leur étendue sur le continent américain, depuis le nord du Mexique jusqu'au Canada. Ces sols sélénifères sont en général alcalins (LAKIN, 1961).

### 3 - Formes du sélénium dans les sols sélénifères

La distribution du sélénium dans le profil du sol a été étudiée par de nombreux auteurs (BEATH et al., 1935 et 1939 ; BYERS, 1935 et 1936 ; BYERS et al., 1938 ; LAKIN et BYERS, 1941 ; OLSON et al., 1940 et 1942b ; WILLIAMS, 1937 ; WILLIAMS et al., 1941 ; MOXON et al., 1950). Les résultats de leurs travaux suggèrent qu'il n'y a pas de relation établie entre l'origine du sol et le sélénium soluble aux différentes profondeurs. En outre, OLSON et al. (1942a) signalent qu'il n'y a pas de relation entre la teneur en sélénium du végétal accumulateur et le métal total soluble contenu dans le sol depuis la surface jusqu'à 91,44 centimètres de profondeur. Il se pourrait qu'il y ait là un problème lié à la méthode employée dans l'échantillonnage du sol (OLSON et al., 1942b) puisqu'en 1939, OLSON et MOXON, expérimentant à l'aide de terre homogénéisée, signalent que l'absorption du sélénium par les plantes est en rapport avec le taux de sélénium soluble. Ceci est confirmé par LAKIN en 1961. OLSON et MOXON (1939) estiment d'ailleurs que la concentration en sélénium soluble dans l'eau et en composés organi-

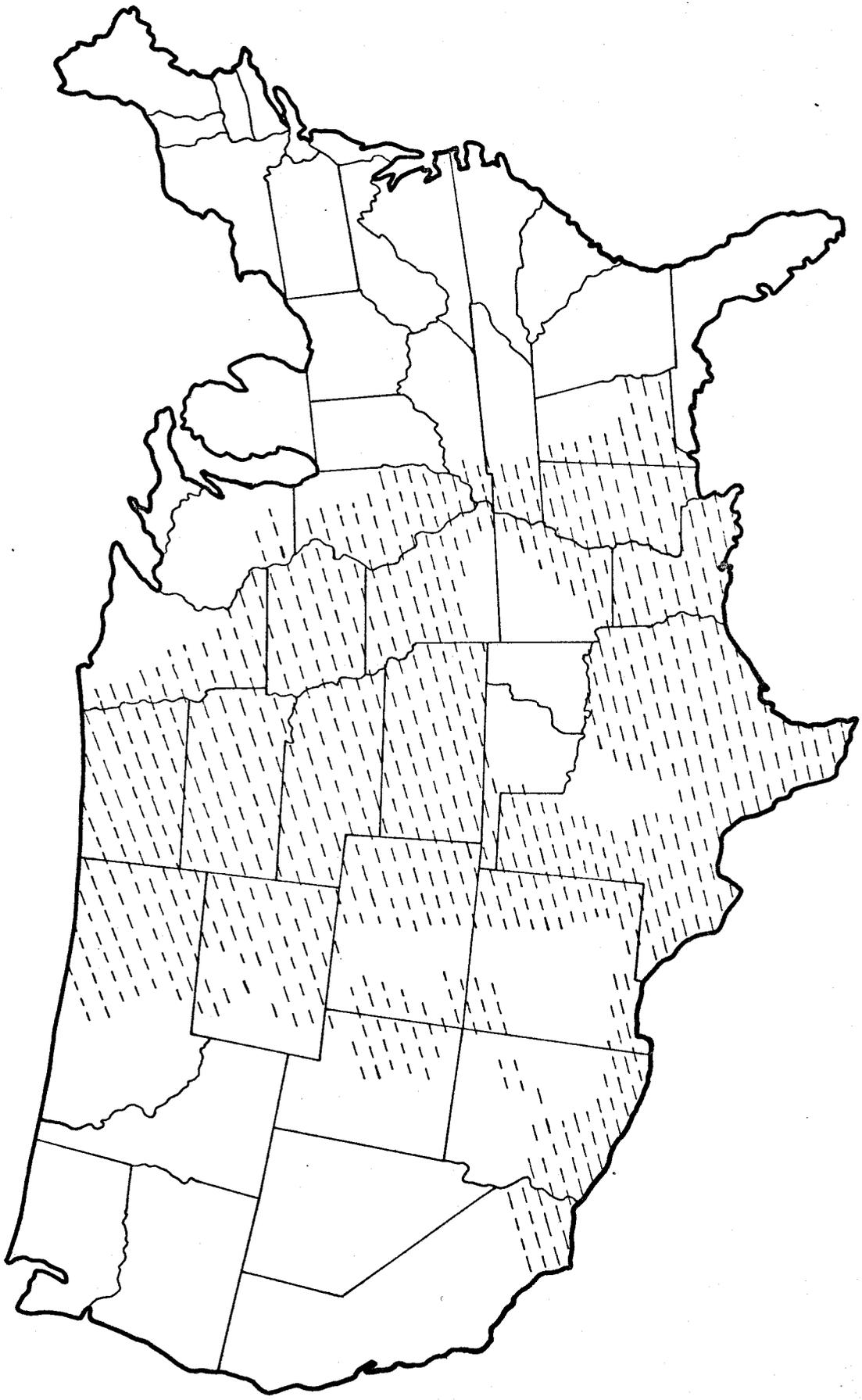


Figure 1 - REPARTITION DES ZONES SELENIFERES SUR LE CONTINENT AMERICAIN (Cf. MUTH et ALLAWAY, 1963)



TABLEAU 4 : ZONES SELENIFERES MONDIALES

PAYS	REGIONS	REFERENCES
ALGERIE	Dans les régions phosphatiques	RADER et HILL, 1935
AUSTRALIE	Péninsule du Cap York-nord ouest du Queensland	KNOTT <u>et al.</u> , 1958 PETERSON et BUTLER, 1962 EDWARDS et CARLOS, 1964
CANADA	Alberta Manitoba Saskatchewan	BYERS et LAKIN, 1939 THORVALDSON et JOHNSON, 1940 DAVIDSON, 1940 WALKER <u>et al.</u> , 1941 WILLIAMS <u>et al.</u> , 1941 ROBINSON, 1950
CHINE	Turkestan	STEIN, 1912
COLOMBIE	Leiva Districts - Boyaca State - Salgar	WILLS, 1857 BENAVIDES et MOJICA, 1959 ANCIZAR SORDO, 1947
ETATS-UNIS	Arizona	BYERS, 1935 BYERS <u>et al.</u> , 1938 WILLIAMS, 1938 BEATH <u>et al.</u> , 1939 et 1940 MURDOCK et WEBB, 1956
	California	MURDOCK et WEBB, 1956
	Colorado	BYERS, 1935 et 1936 MILLER et BYERS, 1937 WILLIAMS, 1937 et 1938 BYERS <u>et al.</u> , 1938 CANNON, 1952
	Dakota-Sud	BYERS, 1935 BYERS et KNIGHT, 1935 MILLER et BYERS, 1935 MOXON, 1937 PUGSLEY et COX, 1937 MOXON <u>et al.</u> , 1938 et 1950 LAKIN et BYERS, 1941 OLSON <u>et al.</u> , 1942a et 1942b SEARIGHT <u>et al.</u> , 1946
	Dakota-Nord	WILLIAMS <u>et al.</u> , 1941 LAKIN et BYERS, 1948
	Idaho	SHANNON, 1920 LAKIN et BYERS, 1948
	Kansas	BYERS, 1935 et 1936 MILLER et BYERS, 1937 WILLIAMS, 1937 et 1938 BYERS <u>et al.</u> , 1938 LAKIN et BYERS, 1941 WILLIAMS <u>et al.</u> , 1941



TABLEAU 4 (suite)

ETATS-UNIS	Montana	BYERS, 1935 et 1936 WILLIAMS <u>et al.</u> , 1940 et 1941 BEATH <u>et al.</u> , 1941
	Nebraska	BYERS, 1935 et 1936 LAKIN et BYERS, 1941 WILLIAMS <u>et al.</u> , 1941
	Nevada	LAKIN et BYERS, 1948
	New-Mexico	BYERS, 1935 et 1936 MILLER et BYERS, 1937 WILLIAMS, 1937 et 1938 WILLIAMS <u>et al.</u> , 1940 HERSHEY, 1945 CANNON, 1953 CANNON et STARRETT, 1956
	Oregon	LAKIN et BYERS, 1948
	Utah	NEWBERRY, 1881 WILLIAMS, 1938 BEATH <u>et al.</u> , 1939 et 1940 BYERS <u>et al.</u> , 1938 BEATH, 1943 LAKIN et BYERS, 1948 COLEMAN, 1956 BETHKE, 1956
	Wyoming	BEATH <u>et al.</u> , 1934, 1935, 1937 1939 et 1946  BYERS, 1935 et 1936 BEATH, 1937 KNIGHT, 1937 KNIGHT et BEATH, 1937 BYERS et KNIGHT, 1935 VINE et PRICHARD, 1954
HAWAII	Kilanea	BYERS, 1936 DAVIDSON et POWERS, 1959 MURATA, 1966
IRLANDE	Comtés de : Limerick-Meath-Tipperary	WALSH <u>et al.</u> , 1951 WALSH et FLEMING, 1952 FLEMING et WALSH, 1957 FLEMING, 1962a, 1962b et 1965 O'MOORE, 1951-52
ISRAEL	Huleh Valley - Naot Mordechai	RAVIKOVITCH et MARGOLIN, 1957a et 1957b
MEXIQUE	Juarez - Chihuahua - Mexico City-Torreón Sartillo	KELLUM <u>et al.</u> , 1936 BYERS, 1937 WILLIAMS <u>et al.</u> , 1940 KAMFFER et ANCONA, 1942 HERSHEY, 1945

SOUTH AFRICA	Karoo	BROWN et de WET, 1962
SUEDE		BERGENFELT, 1953
URSS	Turva, Lac Khadyn	BUR'YANOVA, 1961
VENEZUELA		KERDEL-VEGAS, 1964 ORTIZ et CARRASQUERO, 1968

ques sélénisés du sol permet d'apprécier la quantité de sélénium disponible et assimilable par les végétaux.

Ainsi, répondraient à la définition de sols sélénifères, non des sols à teneur élevée en sélénium total, mais des sols ayant de fortes concentrations en sélénium inorganique soluble ou organique.

### C) LES SOLS AYANT PEU DE SELENIUM DISPONIBLE

Nous préférons employer cette terminologie qui est plus précise que celle usitée dans les pays anglo-saxons : "sols carencés". En effet, la teneur totale des sols n'intervient que peu dans leur classification puisque l'élément de référence est la teneur des plantes liée à la disponibilité du sélénium dans le sol considéré. Il existe plusieurs types de sols :

- ceux dont la roche-mère est pauvre en sélénium. C'est le cas de certaines terres du Pacifique au nord-ouest des U.S.A. (KUBOTA et al., 1967) où des teneurs inférieures à 0,2 ppm sont signalées par CARY et al. (1967).

- ceux qui subissent un lessivage très intense supprimant alors la majeure partie des oligo-éléments présents (GARDINER et GORMAN, 1963 ; ROSENFELD et BEATH, 1964). ROBERTS et al., (1942) signalent que dans la région de Porto Rico, où les hauteurs de pluie atteignent 254 centimètres par an, le sous-sol contient de 6 à 10 ppm de sélénium mais l'analyse de la végétation indique des teneurs inférieures à 1 ppm.

- ceux qui ont une teneur variable et parfois élevée en sélénium tels que les sols hawaïens (la teneur du sol varie de 1 à 20 ppm, celle du sous-sol varie de 0,4 à 26 ppm (BYERS et al., 1936) mais qui sont caractérisés par une intense adsorption des sélénites sur les hydroxydes de fer et d'aluminium (HOUGH et al., 1941). GARDINER et GORMAN (1963) signalent la même particularité dans des sols à l'ouest de l'Australie mais sous des pluviosités importantes.

Les sélénites sont également adsorbés sur les granites et les roches métamorphiques très arénacées, parfois sur des cendres volcaniques récentes ainsi que sur des grès primaires ou des dépôts sableux podzolisés (KUBOTA et al., 1967).

- ceux qui ont une teneur normale, tels que les sols de la zone nord-est des U.S.A., mais dont la prédominance acide rend le métalloïde indisponible pour les plantes (ALLAWAY et al., 1967). En accord avec SCOTT (1962), OKSANEN (1965) montre que l'acidité du sol peut faire apparaître une carence en favorisant la création de complexes insolubles.

- enfin, ceux qui conjuguent ces diverses caractéristiques, tels que les sols de la zone sud atlantique des U.S.A., dont les sols ont une faible teneur totale associée à une acidité relativement forte (ALLAWAY et al., 1967).

Le tableau 5 résume les principales zones de carence dans le monde. La figure 2 précise les zones de myopathies dans différents états des U.S.A.. De telles zones existent en France, notamment dans le centre (LAMAND, 1966, 1970 et 1972) : Allier, Creuse, Corrèze, Cantal, Haute-Vienne Haute-Loire, Puy-de-Dôme, où les pâtures ont des teneurs très faibles et sur lesquelles des cas de myopathies bovines sont signalés chaque année.

### III - LE SELENIUM DANS LE VEGETAL

#### A) ABSORPTION

##### 1 - Caractéristiques

Les Indicatrices sont des plantes vivaces ayant un système racinaire bien développé et, apparemment, une grande avidité à absorber continuellement le sélénium tout au long du cycle végétatif. Néanmoins, des différences importantes apparaissent dans la teneur en sélénium d'un certain nombre de ces espèces récoltées sur un même sol : 5530 ppm pour

TABLEAU 5 : ZONES MONDIALES DE CARENCES

PAYS	R E G I O N S	REFERENCES
AUSTRALIE	Province de Victoria	SHARMAN, 1960
BULGARIE	Région ouest : Botevgrad - Samokov - Ikhtiman - Razlog - Kyustendil	GEROV <u>et al.</u> , 1961
ETATS-UNIS	Arizona - Minesota - Missouri - Floride - Californie - Kentucky - Ohio - Pennsylvanie - Montana - Michigan - Virginie - Maine	MUTH et ALLAWAY, 1963
FINLANDE	Bande côtière ouest	ANDERSSON, 1960
FRANCE	Allier - Aveyron - Cantal Creuse - Haute-Loire - Haute- Vienne - Puy-de-Dôme - Saône et Loire	LAMAND, 1966, 1970 et 1972
GRANDE-BRETAGNE	Nord et nord-est de l'Ecosse	GRAHAM MARR <u>et</u> <u>al.</u> , 1956
HONGRIE		GELENCSEK et TOTH, 1965
NOUVELLE ZELANDE	Côte est de l'île - plaines de Canterbury	HARTLEY et GRANT, 1961
NORVEGE	Centre et vallées	SLAGSVOLD et LUND-LARSEN, 1934
ROUMANIE	Région d'Arges	VERDES, 1962
RUSSIE		TITOV, 1963
SUEDE	De la Bothnie jusqu'à la Uppland et la Yamtland	OKSANEN, 1965
YUGOSLAVIE	Région de Sjenica	FUJIC et KORDZALIC, 1963



Astragalus bisulcatus et 1190 ppm pour Stanleya pinnata (ROSENFELD et BEATH, 1964).

Comme nous l'avons déjà signalé, les espèces non-accumulatrices poussant sur des sols sélénifères ont des teneurs de quelques ppm (ROBINSON, 1933 ; MOXON ; 1937 ; LAKIN et BYERS, 1941 ; WILLIAMS et al., 1941). Toutefois la présence d'indicatrices comme Astragalus bisulcatus (BEATH, 1937), Astragalus racemosus et Stanleya pinnata (BEATH et al., 1937) favorise l'absorption du sélénium par les plantes céréalières : blé, maïs (Zea mays L.), orge (Hordeum sativum Jess).

Lorsque les plantes non-accumulatrices poussent sur des sols pauvres en sélénium disponible, leur concentration en ce métalloïde n'offre en général pas de variations réellement importantes ou significatives d'une espèce à l'autre (ALLAWAY et al., 1967 ; KUBOTA et al., 1967 ; EHLIG et al., 1968 ; LESSARD et al., 1968).

Un certain nombre de facteurs influencent l'absorption du sélénium par le végétal : la forme du sélénium, la présence d'autres minéraux ou métalloïdes, les paramètres externes, enfin, l'espèce et les différents stades du cycle végétatif.

## 2 - Facteurs influençant l'absorption

### a. La forme du sélénium dans le sol .....

Comme nous l'avons déjà signalé, le sélénium se rencontre dans le sol sous différentes formes : sélénium élémentaire, sélénate, sélénite, composés organiques séléniés. Chacune de ces formes est absorbée différemment par les plantes.

Selon HURD-KARRER (1935), le sélénium élémentaire est une forme non utilisable pour les plantes. Cependant, lorsque Astragalus bisulcatus et Astragalus pectinatus poussent pendant plusieurs mois sur un sol non sélénifère additionné de 25 ppm de sélénium élémentaire, elles contiennent 1150 ppm de sélénium et le blé contient 6,3 ppm (BEATH et al., 1937). Des expériences similaires ont été effectuées par PETERSON et BUTLER (1966), BUTLER et PETERSON, (1967) et par GISSEL-NIELSEN et BISBJERG (1970). Toutefois, la possibilité d'une transformation microbologique (LIPMAN et

WAKSMAN, 1923 ; SAPOZHNIKOV, 1937) ou non biologique (LAKIN, 1961) n'a pas été écartée.

Certains travaux montrent que les plantes absorbent généralement plus de sélénate que de sélénite (HURD-KARRER, 1935 et 1937 ; BISBJERG et GISSEL-NIELSEN, 1969 ; GISSEL-NIELSEN et BISBJERG, 1970). Pendant l'absorption du sélénite par le système racinaire, un processus de réduction du sélénite en sélénium élémentaire apparaît dans la racine (ALLAWAY et al., 1967). Les travaux de SCHREINER et SULLIVAN (1910) indiquent également que les racines pourraient réduire les solutions de sélénite acide en sélénium élémentaire rouge. Ce processus peut agir à des taux appréciables chez Neptunia amplexicaulis et à des taux mesurables chez le trèfle violet (Trifolium pratense Schreb) et le ray-grass (PERTERSON et BUTLER, 1962). Ces derniers préfèrent d'ailleurs employer le terme de sélénium inorganique insoluble à celui de sélénium élémentaire.

Les composés organiques séléniés constituent une source de sélénium facilement assimilable par les plantes (WILLIAMS et BYERS, 1936 ; BEATH et EPPSON, 1947). Cependant, d'après HAMILTON et BEATH (1963a, 1963b et 1964) le taux d'absorption des composés organiques séléniés par les plantes serait inférieur à celui du sélénate. Par ailleurs, le sélénium contenu dans les matières fécales du mouton (composés organiques séléniés) n'est pas assimilable par les végétaux (BUTLER et PETERSON, 1961).

Des expériences ont été réalisées dans le but de vérifier si les caractéristiques spécifiques des plantes poussant dans la nature étaient reproductibles expérimentalement. Elles soulignent que les plantes fourragères aussi bien que les accumulatrices, cultivées sur sable ou sur milieu nutritif, absorbent et accumulent, à partir d'extraits aqueux de plantes indicatrices, des teneurs en sélénium supérieures à celles obtenues à partir de composés séléniés inorganiques (TRELEASE et TRELEASE, 1939 ; TRELEASE et GREENFIELD, 1944). TRELEASE et GREENFIELD (1944) constatent que la concentration en sélénium de Astragalus racemosus, poussant avec des extraits aqueux de plantes indicatrices, est supérieure à celle provoquée par le sélénite. De même la luzerne peut absorber 441 ppm en présence de ces extraits aqueux, sans dommage pour sa croissance alors que le sélénite inhibe le taux de croissance de une à trois fois (TRELEASE et al., 1942 ; TRELEASE et DI SOMMA, 1944). Ceci expliquerait que les végétaux non-accumulateurs poussant avec des Astra-

galus bisulcatus accumulent jusqu'à 70 ppm de sélénium et que cette teneur décroît au fur et à mesure qu'ils sont éloignés des indicatrices (BEATH, 1937).

La dégradation des végétaux sélénifères entraîne le retour au sol du sélénium, sous forme organique, qui est une source importante favorisant le processus d'accumulation des plantes, en particulier des indicatrices (TRELEASE et BEATH, 1949).

GRANT (1965) réalise des études sur des sols carencés en utilisant du sélénium en "engrais de couverture" sur des pâturages artificiels de ray-grass et de trèfle. Il constate que le sélérate est davantage absorbé que le sélénite (5 et 15 fois respectivement pour une once et 16 onces par arpent). Le sélérate cependant ne semble pas maintenir un taux renforcé de sélénium dans les pâtures pendant une période plus longue que ne le fait le sélénite équivalent. Ceci est confirmé par les travaux de GISSEL-NIELSEN et BISBJERG (1970), CARY et ALLAWAY (1973). GRANT (1965) réalise donc des essais avec le sélénium élémentaire pensant qu'il se révélerait plus lentement disponible pour les plantes et qu'il aurait des effets plus durables. Mais le sélénium élémentaire rouge (ou la forme allotropique cristalline) a une efficacité médiocre comparée à celle du sélénite ou du sélérate.

On pourrait déduire de ces expériences que le sélénite de sodium utilisé comme "engrais de couverture" pourrait être un agent convenable dans la lutte de la "déficience" des pâturages. MOXON et al. (1950) de même que GANJE et WHITEHEAD (1958) ont montré que le sélénium, ajouté au sol sous forme de séléniure ou de sélénium élémentaire, était pratiquement inutilisable pour les plantes non-accumulatrices.

#### b. Les autres minéraux ou métalloïdes

##### α. Soufre

Dès 1880, CAMERON, étudiant l'incorporation du sélénium dans les plantes, attribue l'assimilation et la rétention de cet élément à son interférence dans le métabolisme du soufre. Du fait de la ressemblance de ces éléments, HURD-KARRER, la première, réalise il y a une quarantaine d'années

des études physiologiques importantes sur l'absorption du soufre et du sélénium. Elle constate lors de l'analyse du soufre et du sélénium total des racines, des tiges et feuilles de céréales, que les basses et hautes teneurs en soufre sont respectivement accompagnées de basses et hautes teneurs en sélénium. Elle note d'autre part que des Crucifères ayant normalement une haute teneur en soufre, poussant avec du sélérate, absorbent des taux de sélénium très nettement supérieurs à ceux que contiennent les plantes ayant de basses teneurs en soufre (HURD-KARRER, 1935, 1936a et 1937). Cependant, entre soufre et sélénium, il n'existe pas toujours un strict parallélisme. Ainsi, les analyses des teneurs en soufre et sélénium des plantes récoltées sur des aires sélénifères fournissent des rapports  $S/Se$  variant dans les différentes parties de la plante (SHRIFT, 1954). Néanmoins, dans les grains de céréales (blé, maïs) et dans les fractions protéiniques de ces grains, la teneur en sélénium a tendance à suivre celle du soufre (PAINTER et FRANKE, 1940).

HURD-KARRER (1934, 1936a, 1936b, 1937 et 1938) découvre que le sulfate, apporté à des taux appropriés, réduit l'absorption du sélérate et anihile complètement l'effet toxique du sélérate sur les pousses de blé. Historiquement, ces études sont la première démonstration de l'antagonisme compétitif entre deux anions. L'antagonisme sulfate-sélérate a été décrit chez le maïs (TRELEASE et BEATH, 1949), Chlorella vulgaris (SHRIFT, 1954), la levure (FELS et CHELDELIN, 1949) et Aspergillus niger (WEISSMAN et TRELEASE, 1955). L'analyse des tissus de blé et de maïs montre qu'une augmentation de la concentration du sulfate diminue l'absorption du sélérate et qu'à un rapport externe constant, la concentration en sélénium dans les plantes est approximativement constante. Chez le blé, le rapport interne  $S/Se$  était supérieur à celui du milieu externe, démontrant ainsi des taux d'absorption inégaux (HURD-KARRER, 1938).

L'ensemble de ces résultats suggère qu'il y a trois facteurs pouvant intervenir dans l'antagonisme sulfate-sélérate pour les plantes :

1°) des taux inégaux d'absorption du sulfate et du sélérate, même si les deux ions sont très semblables.

2°) la réduction de l'absorption du sélérate par une augmentation du sulfate dans le milieu externe.

3°) une compétition entre les deux ions au niveau enzymatique une fois qu'ils ont pénétré dans la cellule (SHRIFT, 1954).

La nature compétitive de l'antagonisme sulfate-sélénate est clairement établie dans les études d'absorption par les racines excisées d'orge : l'absorption du sulfate et du sélénate est assurée par le même site transporteur (LEGGETT et EPSTEIN, 1956). YAMAMOTO et SEGEL (1966), puis TWEEDIE et SEGAL (1970) constatent aussi qu'il existe un site de fixation commun aux deux anions chez Penicillium Spp. et Aspergillus nodulans.

Quelques composés soufrés, spécialement le sulfate, s'opposent aux effets de basses concentrations de sélénite, mais sont inefficaces aux hautes concentrations (MARTIN, 1936 ; HURD-KARRER, 1937 ; TRELEASE et TRELEASE, 1938). Mais comme le sélénite réagit de façon non métabolique avec les composés sulfhydryls, il est très difficile de distinguer un antagonisme métabolique et une réaction non enzymatique avec le sélénite (KLUG et al., 1949 ; GANTHER et CORCORAN, 1969).

Un certain nombre de métabolites contenant du soufre tels que : sulfite (POSTGATE, 1949 et 1952), cystéine (FELS et CHELDELIN, 1949 et 1950; WEISSMAN et TRELEASE, 1955), homocystéine (WEISSMAN et TRELEASE, 1955), méthionine (FELS et CHELDELIN, 1948 et 1950 ; SHRIFT, 1954 ; WEISSMAN et TRELEASE, 1955), thiamine (FELS et CHELDELIN, 1950) et glutathion (FELS et CHELDELIN, 1949 ; WEISSMAN et TRELEASE, 1955) s'opposent à la toxicité du sélénate mais d'une manière non compétitive.

#### β. Composés non soufrés

Des composés non soufrés tels que phosphate (BONHORST, 1955 ; BONHORST et PALMER, 1957 ; FALCONE et NICKERSON, 1960), arsénate (BONHORST, 1955 ; BONHORST et PALMER, 1957 ; MAHL et WHITEHEAD, 1961), arsénite (BONHORST, 1955; MAHL et WHITEHEAD, 1961), et histidine (OPIENSKA-BLAUTH et IWANOWSKI, 1952) s'opposent à la toxicité du sélénate et du sélénite, mais la manière dont ces substances peuvent agir est inconnue. NORTH et BARTRAM (1953) signalent toutefois que le phosphate augmente la toxicité du sélénite.

L'uranium, le vanadium et le molybdène accompagnent souvent de hautes concentrations en sélénium dans le sol. Le molybdène a été trouvé en quantités importantes dans les Légumineuses et les Crucifères (CANNON, 1960a et 1960b).

### c. Le pH .....

Du fait de l'effet du pH sur l'oxydo-réduction du sélénium, CARY et al. (1967) estiment que ce paramètre influence l'absorption de l'élément par les végétaux. Les concentrations et formes du sélénium sont en effet étroitement dépendantes du pH du sol (GEERING et al., 1968). A un pH de 8, ALLAWAY et al. (1967) signalent que les complexes sélénites-hydroxydes ferriques commencent à se décomposer et que la solubilité du sélénite augmente rapidement avec l'augmentation du pH au-dessus de 8.

### d. Les facteurs externes .....

Bien qu'on ait supposé que le climat puisse avoir un rôle dans la teneur en sélénium des végétaux, peu d'études ont été réalisées dans ce domaine. De plus, elles paraissent contradictoires. Ainsi, l'absorption du sélénium décroît avec l'augmentation des pluies pour BYERS (1935), alors que FRANKE et PAINTER (1937) signalent des résultats inverses. Mais, si des pluies importantes tendent à réduire l'absorption par dilution du sélénium, elles pourraient aussi l'augmenter en favorisant une croissance vigoureuse de certaines plantes. Ainsi, ROSENFELD et BEATH (1964) soulignent qu'une période de croissance précédée par une humidité abondante provoque une forte absorption de sélénium chez les accumulatrices. GARDINER et GORMAN (1963) constatent, d'après les résultats de leurs études sur des sols australiens, qu'une relation étroite existe entre la hauteur des précipitations et la teneur en sélénium des végétaux analysés, principalement le trèfle souterrain, le ray-grass, la luzerne, l'avoine, le blé et l'orge. Ainsi, pour des précipitations annuelles de 25,4 cm à 38,1 cm, ils trouvent une teneur moyenne de 0,26 ppm, pour 40,6 cm à 50,8 cm, 0,08 ppm, pour 53,3 cm à 76,2 cm, 0,056 ppm et pour 63,5 cm à 101,8 cm, 0,036 ppm.

Une corrélation entre température et teneur en sélénium est étudiée par PERSSON et BINGEFORS (1956) sur les avoines. Les concentrations en sélénium et en azote semblent plus élevées chez les végétaux pendant les périodes tempérées.

En accord avec ces auteurs, FLEMING (1965) constate que le climat joue un rôle et que des études complémentaires seraient nécessaires du fait que l'impact des fertilisants est pratiquement inconnu.

e. L'espèce et le stade de croissance  
.....

Les travaux concernant la variation de la teneur en sélénium en fonction de l'espèce ou du stade ont été principalement effectués sur des accumulatrices ou sur des non-accumulatrices cultivées soit sur sols riches en sélénium, soit enrichis en sélénium disponible, soit encore sous serre.

Comme nous l'avons déjà rappelé, les nombreuses études phytogéographiques menées dans le monde permettent d'établir que les espèces végétales présentent, vis à vis du sélénium, une absorption spécifique (BEATH et al., 1934, 1935, 1937 et 1939 ; MILLER et BYERS, 1937 ; MOXON, 1937 ; OLSON et al., 1942a ; MOXON et al., 1950 ; etc...). De grandes variations dans leur faculté d'absorber, sur des sols ayant une haute teneur en sélénium disponible, sont signalées par ces divers auteurs. Ainsi, certaines astragales accumulatrices absorbent beaucoup plus de sélénium que Stanleya pinnata, autre espèce accumulatrice (FOSENFELD et BEATH, 1964).

Dès 1937, BEATH et al., soulignent le rôle important non seulement du facteur "espèce", mais aussi du stade de croissance sur la teneur en sélénium. Ainsi, la teneur en sélénium de Astragalus bisulcatus est maximale au stade de la préfloraison (8840 ppm) et décline ensuite. Par contre, Oenopsis condensata et Haplopappus fremontii n'atteignent leur teneur maximale (4800 ppm) qu'au moment de la pleine floraison alors que Aster commutatis a une teneur maximale (590 ppm) au début du cycle végétatif.

FLEMING (1962b) étudie l'absorption du sélénium chez les Graminées, Légumineuses, Composées, Crucifères, Liliacées et Ombellifères sur des sols sélénifères Irlandais. Les Crucifères accumulent le plus de sélénium, ce qui est en accord avec les travaux de HURD-KARRER (1937). Une classification par ordre décroissant de la teneur en sélénium de plantes cultivées (indépendante de la teneur du sol et de la forme du sélénium présent) a été proposée : Crucifères, Graminées fourragères, Légumineuses et céréales (BISBJERG et GISSEL-NIELSEN, 1969). PATEL et MEHTA (1970) constatent, dans leur étude sur un sol "non-sélénifère" du district de Kaira (Inde), que les fourrages, céréales et plantes

potagères ont une teneur comprise entre 0,1 et 0,87 ppm. Les fourrages ont la plus basse teneur, les légumes, la plus haute. Chez le lotier (Lotus corniculatus) la teneur en sélénium décroît au cours du cycle végétatif (LESSARD et al., 1968).

Travaillant sur le dactyle, le brome (Bromus inermis Leyss), la fléole et la luzerne, EHLIG et al. (1968) observent que :

- sur des sols pauvres en sélénium disponible, la teneur en ce métalloïde des diverses espèces et en particulier de la luzerne est inférieure à 0,1 ppm. Il n'y a alors aucune différence significative de teneur en sélénium entre les espèces.

- sur des sols moins pauvres en sélénium disponible, où la luzerne accumule plus de 0,1 ppm, des différences de teneurs apparaissent entre dactyle et luzerne.

EHLIG et al. (1968) étudient d'autre part l'évolution de la teneur en sélénium de la luzerne cultivée sous serre sur quatre terres différemment enrichies en sélénium. Ils mettent en évidence des variations sensibles de cette teneur en fonction du cycle végétatif et démontrent que le pic correspondant à la concentration maximale en sélénium se situe à la préfloraison, l'influence du sol n'affectant que l'amplitude du pic et ne modifiant pas l'allure spécifique de la courbe.

KUBOTA et al. (1967) notent que le maïs et le haricot (Phaseolus vulgaris L.) auraient tendance à avoir des teneurs comparables à celles de la luzerne sur les mêmes sols.

## B) TRANSPORT

Très peu d'études ont été faites sur ce sujet. Chez Astragalus bisulcatus, le sélénium  $^{75}\text{Se}$ , fourni aux racines sous forme de sélénite et de sélénate de potassium, est distribué aux parties aériennes de la plante (ROSENFELD et EPPSON, 1962). Il semble y avoir une relation entre l'activité métabolique et la présence du sélénium dans la plante : le  $^{75}\text{Se}$  n'est pas stocké mais transporté des régions de basse activité vers celles de haute activité métabolique. A la sénescence, la présence de  $^{75}\text{Se}$  dans les faisceaux des feuilles et de la tige suggère que le sélénium quitte les feuilles ou n'est plus distribué au tissu vieillissant

(ROSENFELD et EPPSON, 1962, cf. ROSENFELD et BEATH, 1964).

### C) DEVENIR DU SELENIUM

#### 1 - Distribution du sélénium dans la plante

Chez les plantes accumulatrices, la distribution du sélénium n'est pas uniforme et sa répartition dans les différentes parties de la plante varie suivant l'espèce considérée (BEATH et al., 1937). Ainsi, à la fructification, les racines d'Astragalus pectinatus contiennent 594 ppm, les feuilles 374 ppm, les tiges 339 ppm et les fruits 612 ppm de sélénium. Ces auteurs constatent sur Astragalus bisulcatus que les repousses ont une teneur de 8000 ppm, les racines 800 ppm et les vieilles tiges 255 ppm.

De même, chez les plantes non-accumulatrices, la répartition du sélénium ne semble pas uniforme. FLEMING (1962b) analyse les teneurs de quelques céréales comme le blé, l'avoine, l'orge et observe que les grains ont une teneur inférieure à la paille. Il signale que dans certaines Crucifères comme le radis (Raphanus sativus), le chou (Brassica oleracea) et le colza (Brassica napus) et dans certaines Liliacées tel que l'oignon (Allium cepa), les feuilles ont une teneur très supérieure à celle des racines.

De nombreux auteurs (FRANKE et PAINTER, 1936 ; PETERSON et BUTLER, 1962 ; HAMILTON et BEATH, 1963a ; JOHNSON et al., 1967 ; BISBJERG et GISSEL-NIELSEN, 1969) confirment cette distribution non homogène du sélénium dans les plantes poussant sur sol riche ou enrichi en ce métallope.

#### 2 - Composés formés

Un agent toxique dans la fraction des protéines chez certaines céréales est trouvé par FRANKE (1934a et 1934b). Utilisant la méthode de BLISH et SANDSTEDT (1925) et celle de HORN (1934), FRANKE conclut que le sélénium n'a aucune propriété de composés inorganiques et doit être présent sous une forme organique qu'il considère comme similaire à celle du soufre dans les protéines. Il constate alors que ses résultats sont différents de ceux de BEATH et al. (1934) qui trouvent que le sélénium présent est sous forme de composés solubles dans l'eau. Des expériences sur un blé toxique amènent NELSON et al. (1933) puis HORN et al. (1936) à

constater que le gluten est responsable de la toxicité. Ils pensent que le sélénium pourrait être présent dans les protéines par remplacement du soufre dans la cystine ou dans la méthionine. A la suite de ces travaux, HORN et JONES (1941) isolent, à partir d'Astragalus pectinatus récolté au stade de la préfloraison, un complexe d'acides aminés séléniés et soufrés.

De nombreuses espèces de plantes contiennent du sélérate et du sélénium organique (BEATH et EPPSON, 1947), mais la proportion de ces éléments est variable suivant les espèces. BEATH et EPPSON (1947) signalent la présence de sélénite dans les racines des plantes accumulatrices alors qu'il est absent dans les parties aériennes. Des extraits d'Astragalus bisulcatus ne contiendraient pas de sélérate mais uniquement du sélénium organique (TRELEASE et BEATH, 1949).

Des différences caractéristiques dans la distribution du sélénium de 5 espèces de plantes (Neptunia amplexicaulis, le blé, le ray-grass, le trèfle violet et le trèfle blanc) sont enregistrées par PETERSON et BUTLER (1962). Ces auteurs remarquent une incorporation intensive du  $^{75}\text{Se}$  dans les acides aminés protéiniques de toutes les plantes non-accumulatrices et à un taux nettement inférieur chez Neptunia amplexicaulis, espèce accumulatrice. Par ailleurs, lorsque le blé et Neptunia amplexicaulis poussent sur une solution nutritive contenant du sélénite- $^{75}\text{Se}$ , leurs racines et jeunes pousses contiennent de hautes concentrations de sélénite alors que les autres plantes, dans les mêmes conditions, n'en contiennent que de petites quantités. Toutes les plantes contiennent un produit immobile qui semble être du sélénium élémentaire.

Les études de HAMILTON et BEATH (1963a, 1963b et 1964) effectuées sur des plantes fourragères, céréalières et des légumes, confirment la présence de sélénium organique et inorganique à des taux variables suivant les espèces, mais elles ne sont pas axées sur la présence éventuelle de sélénium élémentaire.

Il arrive que dans certains organes d'un petit nombre d'espèces, le sélénium soit absent sous forme inorganique. C'est le cas des graines d'avoine, de seigle (Secale cereale L.), de blé et de safran (Crocus sativus All.), quand le sélénium est apporté au sol sous forme organique. Il en est de même pour ces graines quand l'apport est réalisé avec du sélérate, excepté pour le safran (HAMILTON et BEATH, 1963b). Pour ces auteurs, le sélénium inorganique pourrait être du sélérate.

\*\*\*\*\*

COMPOSES SELENIQUES	FORMULES	PLANTES	REFERENCES
Se-méthyl-sélénocystéine	$\text{CH}_3\text{-Se-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	<u>Astragalus</u> sp.	SHRIFT et VIRUPAKSHA, 1965 VIRUPAKSHA et SHRIFT, 1965 MARTIN et GERLACH, 1969 MARTIN et al., 1971 NIGAM et McCONNELL, 1969
Acide sélénocystéinsélénique	$\text{HO}_2\text{Se-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	<u>Oenopsis condensata</u> , <u>Stanleya pinnata</u> <u>Trifolium pratense</u> , <u>Trifolium repens</u> , <u>Lolium perenne</u>	CHEN et al., 1970 VIRUPAKSHA et al., 1966 PETERSON et BUTLER, 1962
Se-propenyl-sélénocystéine sélénoxide	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-Se(=O)-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	<u>Allium cepa</u>	SPÄRE et VIRTANEN, 1964
Sélénohomocystéine	$\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Se-Se-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	<u>Astragalus crocatalariae</u>	VIRUPAKSHA et al., 1966
Sélénocystéine	$\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-Se-Se-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	<u>Zea mays</u> <u>Trifolium pratense</u> , <u>Trifolium repens</u> , <u>Lolium perenne</u> <u>Allium cepa</u> <u>Spirodela oligorrhiza</u> <u>Bromus</u>	JACOBS, 1963 PETERSON et BUTLER, 1962 SPÄRE et VIRTANEN, 1964 BUTLER et PETERSON, 1967 JENKINS et HIDIROGLOU, 1967
γ-L-glutamyl-Se-méthyl séléno-L-cystéine	$\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONH-CH(COOH)-CH}_2\text{-Se-CH}_3$	<u>Astragalus bisulcatus</u>	NIGAM et McCONNELL, 1969 NIGAM et al., 1969
Sélénocystathionine	$\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Se-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	<u>Astragalus</u> sp.  <u>Stanleya pinnata</u>	HORN et JONES, 1941 MARTIN et al., 1971 VIRUPAKSHA et SHRIFT, 1963 MARTIN et al., 1971



\*\*\*\*\*

Sélénocystathionine	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Se}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	<u>Lecythis ollaria</u>  <u>Neptunia amplexicaulis</u> <u>Morinda reticulata</u> <u>Oxytropis sp.</u>	KERDEL-VEGAS, 1964 ARONOW et KERDEL-VEGAS, 1964 OLIVARES et al., 1967 PETERSON et BUTLER, 1967 PETERSON et BUTLER, 1971 MARTIN et al., 1971
Sélénométhionine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{Se}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<u>Allium cepa</u> <u>Trifolium pratense,</u> <u>Trifolium repens,</u> <u>Lolium perenne</u> <u>Spirodela oligorrhiza</u> <u>Bromus</u> <u>Triticum</u>	SPÄRE et VIRTANEN, 1964  PETERSON et BUTLER, 1962  BUTLER et PETERSON, 1967 JENKINS et HIDIROGLOU, 1967 OLSON et al., 1970
Sélénométhionine Sélénoxyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{Se}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<u>Trifolium pratense,</u> <u>Trifolium repens,</u> <u>Lolium perenne</u>	PETERSON et BUTLER, 1962
Se-méthyl-sélénométhionine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{Se}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	<u>Astragalus sp.</u> <u>Trifolium pratense,</u> <u>Trifolium repens,</u> <u>Lolium perenne</u>	VIRUPAKSHA et SHRIFT, 1965 PETERSON et BUTLER, 1962
diséléniure de méthyle	$\text{CH}_3-\text{Se}-\text{Se}-\text{CH}_3$	<u>Astragalus racemosus</u>	EVANS et al., 1968
Sélénopeptides		<u>Astragalus sp.</u>	SHRIFT et VIRUPAKSHA, 1965 VIRUPAKSHA et SHRIFT, 1965 VIRUPAKSHA et al., 1966
Séléno wax		<u>Stanleya bipinnata</u>	McCOLLOCH et al., 1963



Dans les fractions solubles (eau, alcool) extraites par BUTLER et PETERSON (1967) sur Spirodela oligorrhiza, la sélénocystine et ses produits d'oxydation prédominent alors qu'après digestion par la pronase la sélénoéthionine et son oxyde prédominent.

Les principaux composés sélénés rencontrés dans les végétaux sont résumés dans le tableau 6 (SHRIFT, 1973).

L'assimilation du sélénium par les accumulatrices diffère sur un certain nombre de points de celle des non-accumulatrices (PETERSON et BUTLER, 1962 ; SHRIFT, 1969). Un métabolisme propre aux accumulatrices peut être associé au rôle de "microaliment" du sélénium. Il a été suggéré que dans les espèces indicatrices plusieurs composés du sélénium interviennent dans un mécanisme de détoxication (VIRUPAKSHA et SHRIFT, 1965 ; PETERSON et BUTLER, 1967 ; NIGAM et Mc CONNELL, 1969). Ainsi, les accumulatrices dirigent le sélénium sous forme d'acides aminés sélénés non toxiques tels que Se-méthyl-sélénocystéine et sélénocystathionine. Les plantes non-accumulatrices n'ont pas ce mécanisme de "shunt" et le sélénium entre dans leurs protéines sous forme de sélénoéthionine et sélénocystéine. Ceci rendrait compte de la sensibilité des espèces non-accumulatrices aux hautes concentrations en sélénium qui sont tolérées par les accumulatrices (ULRICH et SHRIFT, 1968).

Des différences entre les composés sélénés et soufrés identifiés dans les végétaux peuvent indiquer un rôle particulier du sélénium (SHRIFT, 1969). Au cours d'une étude approfondie sur les composés solubles des graines de 120 espèces environ du genre Astragalus, DUNNILL et FOWDEN (1967) identifient la S-méthyl-cystéine et la glutamyl-S-méthyl-cystéine dans dix espèces accumulatrices. Ces composés sont absents chez les autres espèces non-accumulatrices. La S-méthyl-cystéine et la Se-méthyl-sélénocystéine sont identifiées dans les graines de trois accumulatrices étudiées par MARTIN et GERLACH (1969). Astragalus vasei (non-accumulatrice) synthétise du Se-méthyl-sélénocystéine à partir du sélénite (VIRUPAKSHA et SHRIFT, 1965) mais la S-méthyl-cystéine n'est pas isolée après l'absorption foliaire de sulfate-<sup>35</sup>S. Cependant, cet acide aminé soufré a été identifié dans les graines d'autres espèces non-accumulatrices (DUNNILL et FOWDEN, 1967).

Une autre différence dans le métabolisme du soufre et du sélénium est signalée par VIRUPAKSHA et al. (1966) sur Astragalus crotalariae. La méthionine-<sup>35</sup>S absorbée par les feuilles excisées de cette accumulatrice reste pratiquement inchangée. Seulement de très faibles quantités sont

transformées en S-méthyl-méthionine. Par contre, la sélénométhionine-<sup>75</sup>Se, dans les mêmes conditions est métabolisée en Se-méthyl-sélénométhionine, sélénio-homocystine et Se-méthyl-sélénocystéine.

### 3 - Volatilisation

Comme nous l'avons déjà indiqué, BRANDEGEE (1876), JONES (1895), BEATH (1917), WOOTON et STANDLEY (1915) notent l'odeur particulière et caractéristique des plantes accumulatrices. Des pertes de sélénium peuvent apparaître durant le stockage des plantes sélénifères (BEATH et al., 1935 ; MOXON et RHIAN, 1938). Lors du séchage à l'air libre, elles sont estimées par BEATH et al. (1937) à environ 60 % de la teneur totale de ces plantes, les pertes en sélénium variant avec les espèces, le stade de croissance et la saison. LEWIS et al. (1966) signalent que des pertes par volatilisation apparaissent pendant la récolte et le stockage des fourrages et que la plupart du sélénium volatil provient des parties aériennes des plantes. En accord avec BEATH et al. (1937), l'évolution et l'intensité de la volatilisation seraient, pour ces auteurs, une fonction de la teneur de la plante. GISSEL-NIELSEN (1970), réalisant une étude sur l'évolution de la teneur en sélénium lors du séchage et du stockage de quelques espèces non-accumulatrices (orge, luzerne, ray-grass, radis, oignon), constate :

- qu'aucune perte de sélénium n'apparaît au-dessous de 50°C. Pour les températures supérieures elle est limitée à 5 % du sélénium total.

- que la perte est fonction de la forme de stockage. Ainsi, du foin stocké pendant neuf mois à une température de 50°C perd 13,7 % de sa teneur totale. Sous forme de poudre, la perte est de 4 % et sous forme de brique de 1,7 % seulement.

- l'état d'oxydation du sélénium absorbé par le végétal semble n'avoir aucune influence sur les pertes par volatilisation.

Des pertes modérées de sélénium ont été également signalées par EHLIG et al. (1968) qui obtiennent une baisse de teneur d'environ 5 % sur 21 lots de plantes fourragères et céréalières séchées à 70°C pendant trente heures, de même que par ASHER et al. (1967) qui, pour un séchage de la luzerne à 70°C pendant quarante huit heures, n'obtiennent pas plus de 3 % de perte de sélénium.

ROSENFELD et BEATH, dès 1964, suggèrent que le sélénure de méthyle ( $\text{CH}_3 - \text{Se} - \text{CH}_3$ ) pourrait être le composé sélénié volatil responsable de l'odeur caractéristique des plantes sélénifères. Toutefois, JOHNSON et al. (1967) signalent qu'un des composés volatils rencontrés dans les plantes pourrait être le disélénure de méthyle ( $\text{CH}_3 - \text{Se} - \text{Se} - \text{CH}_3$ ) et soulignent que la volatilisation de  $\text{CH}_3 - \text{Se} - \text{CH}_3$  n'a jamais été prouvée.

#### IV - CONCLUSION

L'étude bibliographique révèle deux grandes périodes concernant les travaux sur le sélénium :

- l'une avant 1957, s'intéressant principalement aux plantes accumulatrices, aux aires sélénifères et à leurs influences sur les non-accumulatrices.

- l'autre après 1957, date à laquelle SCHWARZ et FOLTZ démontrent l'utilité du sélénium à faible dose, dans l'alimentation des animaux.

Un nombre considérable de travaux sur le sélénium des végétaux ont déjà été publiés (cf. SHRIFT, 1973). De ce fait, rares sont maintenant les sujets qui n'ont été que peu traités ou qui n'ont pas été étudiés. Parmi ceux-ci, on peut citer :

- la teneur en sélénium en fonction des espèces et des stades chez les non-accumulatrices dans les zones carencées en sélénium

L'étude de l'absorption du sélénium en fonction des espèces et des stades du cycle végétatif chez les plantes fourragères et céréalières se développant sur sol normal ou pauvre en sélénium disponible n'a pratiquement pas été examinée alors que de nombreuses analyses ont été réalisées sur ces végétaux poussant sur sols riches ou enrichis en sélénium. Il en est de même pour l'étude de la distribution du sélénium dans les différents organes de la plante.

- le transport du sélénium

Très peu d'expériences concernant le transport du  $^{75}\text{Se}$  dans les végétaux accumulateurs et l'étude bibliographique n'en révèle aucune sur les non-accumulatrices. De même, la comparaison du transport du sélénium et du soufre ne semble pas avoir été examinée.

## MATERIEL ET METHODES

I - DOSAGE DU SELENIUM

Les plantes étudiées proviennent en général de la région du Limousin et principalement de la station du Vazeix en Haute-Vienne.

A) LA STATION DU VAZEIX

Elle est située sur la commune de Verneuil à 12 kilomètres à l'ouest nord-ouest de Limoges.

Les parcelles échantillons, qui ont servi à la culture de nos plantes, ont reçu une fumure de fond composée de :

- 80 tonnes/ha de fumier de ferme,
- 650 kg /ha de  $P_{2}O_{5}$ ,
- 650 kg /ha de  $K_{2}O$ .

La fumure d'entretien des Graminées est l'ammonitrate suivant une quantité de :

- 180 kg /ha au printemps,
- 90 kg /ha à l'automne.

Le pH du sol des parcelles est de 6,6.

B) MATERIEL1. Les plantes fourragères

Elles proviennent le plus souvent de la station du Vazeix. La collection végétale de cette station regroupe les espèces et variétés suivantes :

a. Légumineuses

- . Luzerne : Medicago sativa L.,  
cultivar gemini.
- . Trèfle violet : Trifolium pratense Schreb,  
cultivar crop.
- . Trèfle blanc : Trifolium repens L.,  
cultivar ladino.

b. Graminées

- . Ray-grass anglais : Lolium perenne L.,  
cultivar primevere.
- . Ray-grass d'Italie : Lolium multiflorum Lam,  
cultivar billon.

- . Fétuque des prés : Festuca pratensis Hudes,  
cultivar Sequana.
- . Fétuque élevée : Festuca elatior L.,  
cultivar festal.
- . Dactyle : Dactylis glomerata L.  
cultivar aries.

Ces Légumineuses et Graminées ont été semées le 21 Avril 1971.

Des prélèvements d'espèces fourragères ont été également faits sur la station de Boisseuil, située à 15 Km au sud-est de Limoges, et dans quelques exploitations du Limousin.

## 2- Les céréales

Elles proviennent de la station du Vazeix et de diverses exploitations de la Haute-Vienne, de la Creuse, de la Corrèze et du Confolentais. Elles comprennent les espèces suivantes :

- . Avoine : Avena sativa L.
- . Blé : Triticum vulgare Vill.
- . Orge : Hordeum sativum Jess
- . Maïs : Zea mays L.

### C) PRELEVEMENT DU MATERIEL

Les récoltes ont été effectuées à divers stades du cycle végétatif et au stade normal de la récolte :

- stades "jeunes" : plants de 10 à 20 centimètres de hauteur
- début floraison
- floraison
- début fructification
- fructification.

Les prélèvements sont réalisés sur différents points de la parcelle afin d'obtenir une valeur moyenne correcte pour chaque stade.

Les plantes sont ensuite séchées dans une étuve à 40°C  $\pm$  1° pendant 10 jours, puis finement broyées et stockées dans des boîtes en plastique.

#### D) METHODE DE DOSAGE

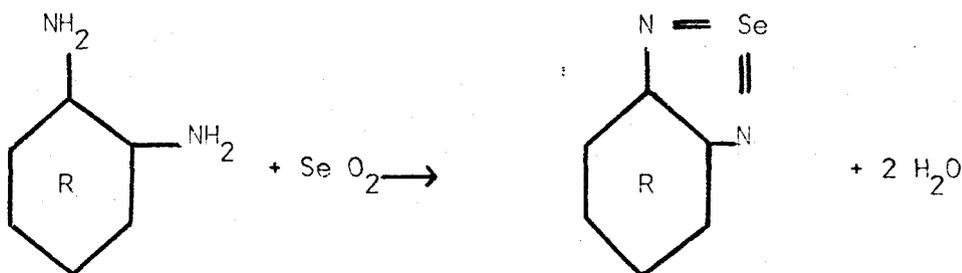
Le dosage du sélénium est pratiqué selon la méthode fluorimétrique (technique de WATKINSON, 1966, modifiée par LAMAND, 1969).

Il comporte deux étapes :

- une minéralisation par voie humide. Ce procédé est préférable à une minéralisation par combustion des échantillons dans l'oxygène (GUTENMAN et LISK, 1961), cette dernière méthode introduisant le risque d'une fluorescence parasite engendrée par les résidus incomplètement oxydés.

- le dosage lui-même dont le principe est le suivant :

le sélénium tétravalent réagit avec les diamines aromatiques en ortho et forme alors un piassélénole



Ce dernier est obtenu avec du diamidonaphtalène à pH 1 et est extrait par le cyclohexane au même pH.

Parallèlement, une gamme est préparée avec de l'anhydride sélénieux.

La mesure de la fluorescence du cyclohexane est réalisée dans des cuves en quartz sur un fluorimètre Eppendorf.

Chaque série de dosage comprend donc une gamme étalon, les échantillons à doser et un foin témoin (dont la teneur en sélénium a été préalablement déterminée) qui nous indique les variations pouvant survenir au cours de chaque manipulation.

#### Remarques :

- la verrerie utilisée doit toujours être d'une très grande propreté puisque toute trace de contamination organique est une source de fluorescence parasite.

- les réactifs doivent être conservés à l'abri de la lumière, au sec et au frais.

## II - UTILISATION DU $^{75}\text{Se}$

### A) CHOIX DU MATERIEL ET METHODE DE CULTURE

Le matériel de culture que nous avons choisi pour étudier le transport et le devenir du sélénium est le haricot nain (Phaseolus vulgaris L., cultivar contender Papilionacées). Cette espèce présente une croissance rapide. Elle a été souvent utilisée pour l'étude de l'absorption et de la distribution d'éléments minéraux : phosphore, calcium, soufre (BIDDULPH et al., 1958) et fer (BIDDULPH, 1951).

Les graines de haricot sont disposées dans des boîtes de Pétri, sur papier filtre humidifié avec de l'eau distillée. Elles sont maintenues à une température de  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$  pendant la germination. Quand les jeunes racines atteignent 5 centimètres environ de longueur, les plants sont placés sur des cuves opacifiées contenant une solution de HOAGLAND normale (HOAGLAND et ARNON, 1938) convenablement aérée et renouvelée tous les 2 jours.

Les cuves, au nombre de 6, contiennent chacune 6 plantes.

L'expérience est réalisée dans les conditions suivantes :

- température diurne :  $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$
- température nocture :  $19^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$
- éclairement : 15 heures par jour provenant principalement de 4 tubes Sylvania de 110 watts en complément de la lumière du jour.

Quand la première feuille trifoliolée des plantes commence à se développer, les bacs sont divisés en deux séries :

1° série : la solution nutritive apportée est carencée en soufre pendant les 3 jours qui précèdent l'absorption et pendant l'absorption du  $^{75}\text{Se}$ .

2° série : le milieu nutritif reste une solution de HOAGLAND normale.

### B) ABSORPTION DU $^{75}\text{Se}$

Les 6 plantes de chaque bac sont transférées dans 1 litre de solution nutritive additionnée de 232  $\mu\text{Ci}$  de sélénate de sodium- $^{75}\text{Se}$ , soit 0,042  $\mu\text{g}$  de sélénium. 30 mn (lot A), 1 heure (lot B), 3 heures (lot C) après le début de l'absorption, une plante est prélevée dans chaque bac. Son système racinaire est rapidement et soigneusement rincé à l'eau afin d'éliminer le  $^{75}\text{Se}$  non absorbé, puis la plante est immédiatement congelée dans la carboglace ( $-70^{\circ}\text{C}$ ). Les plants restants ont leurs racines convenablement rincées puis sont placés sur leur cuve initiale contenant alors une solution de HOAGLAND normale.

1 jour (lot D), 5 jours (lot E) et 19 jours (lot F) après le début de l'absorption, une plante est prélevée dans chaque bac et immédiatement congelée.

Cette expérience a été réalisée à 3 reprises.

Des expériences similaires à celles qui viennent d'être décrites ont été réalisées avec du soufre- $^{35}\text{S}$ .

### C) ETUDE DE LA DISTRIBUTION DU $^{75}\text{Se}$

La distribution du sélénium dans le végétal est étudiée par autoradiographie et par comptage.

#### 1- Autoradiographie

Les plantes, ayant été lyophilisées pendant 48 heures, sont placées sur films radiologiques Kodirex et laissées ainsi en contact pendant un temps variable.

#### 2- Comptage

Les divers organes de la plante lyophilisée ont été étudiés séparément comme l'indique la figure 3. Chaque partie de la plante est soigneusement pesée, broyée, puis pesée à nouveau au cours de cette expérience, l'absorption du  $^{75}\text{Se}$  a été réalisée dans les conditions suivantes : 1 litre de solution de HOAGLAND, carencée en soufre, contenant 453  $\mu\text{Ci}$  de sélénate de sodium  $^{75}\text{Se}$ , soit 2,308  $\mu\text{g}$  de sélénium). Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre gamma de type Mesco (tension appliquée au P.M. : 1600 volts ; seuil : 3,40 ; fenêtre : 0,5 v ; gain : 23).

#### 3- Etude des fractions soluble et insoluble

##### a • Mesure de la radioactivité soluble dans l'éthanol

Une série d'extractions dans l'éthanol à 70 % (v/v) est réalisée avec la poudre obtenue par broyage de chaque partie de la plante. Elle cesse quand la radioactivité de l'extrait devient inférieure à 1 % de celle obtenue pour la première extraction de la série. Toutes les mesures sont effectuées, sur 0,3 ml de produit, à l'aide du spectromètre gamma.

b • Mesure de la radioactivité de la fraction insoluble dans l'éthanol

Le substrat restant est digéré pendant 30 mn à 50°C par 9 ml du

- mélange :
- acide perchlorique (1 volume)
  - acide nitrique concentré (3 volumes)
  - 1 mg/ml de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

La radioactivité est mesurée sur 0,3 ml du produit final obtenu.

## RESULTATS

I - TENEUR EN SELENIUM DE QUELQUES ESPECES VEGETALES CULTIVEES DANS LE LIMOUSIN

1 - Les espèces fourragères de la station du Vazeix

a • Le sol de la collection végétale  
.....

C'est une terre sableuse, riche en phosphates assimilables et en matières organiques. Le pH de ce sol, estimé à 6,6, est proche de la neutralité.

b • Résultats  
.....

Toutes les espèces analysées ont une teneur en sélénium inférieure à 0,1 ppm (seuil de carence animale) quel que soit le moment de la récolte. Les valeurs oscillent généralement entre 0,03 et 0,06 ppm (tableau 7). La luzerne cependant fait exception avec une valeur de 0,12 ppm observée, en 1972, lors du deuxième prélèvement (fig. 4a). Un autre pic, quoique moins spectaculaire, a été enregistré l'année suivante (fig. 4b). On ignore pour l'instant si cette valeur a une signification particulière.

Le dactyle paraît être l'une des espèces de la station la plus riche en sélénium alors que la fétuque des prés et le trèfle blanc semblent être les espèces les plus pauvres (tableau 7). Une étude plus détaillée de la teneur en sélénium du dactyle et de la fétuque des prés a donc été entreprise. Cette analyse, effectuée lors d'un cycle végétatif (repousse d'été) (fig. 5) montre que la teneur en sélénium de ces deux espèces ne varie pas au cours de la période étudiée. Elle révèle en outre que la teneur en sélénium de la fétuque des prés ( $\bar{x} = 0,031$  ppm ;  $\bar{s} = 0,0088$ ) est faiblement mais significativement inférieure ( $t = 7,5$ ) à celle du dactyle ( $\bar{x} = 0,047$  ppm,  $\bar{s} = 0,0128$ ). (54 dosages ont été effectués pour chaque plante). Les différences de teneur en sélénium se retrouvent sur une autre station (tableau 8) lors de la repousse d'été.

Figure 4a - Année 1972

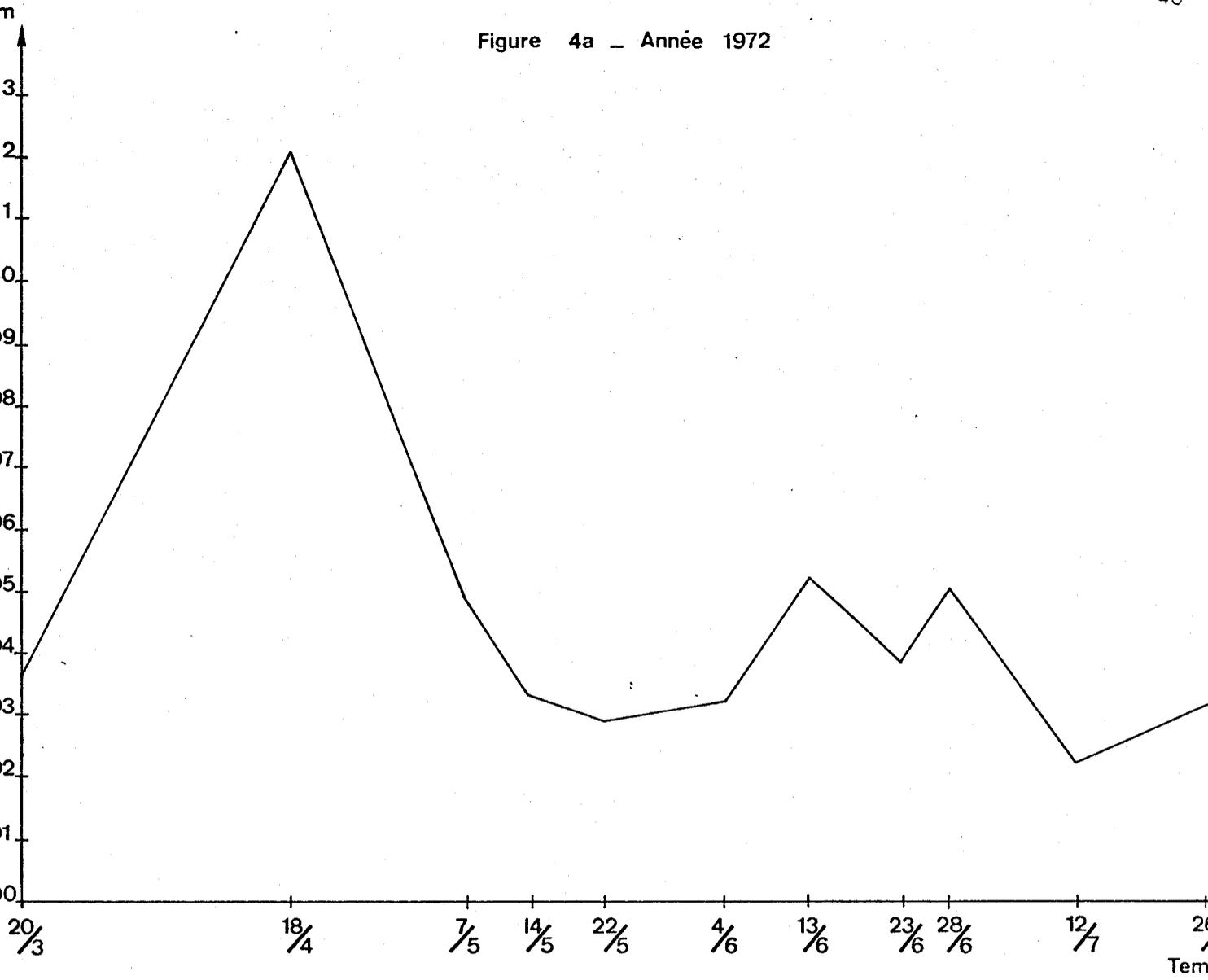
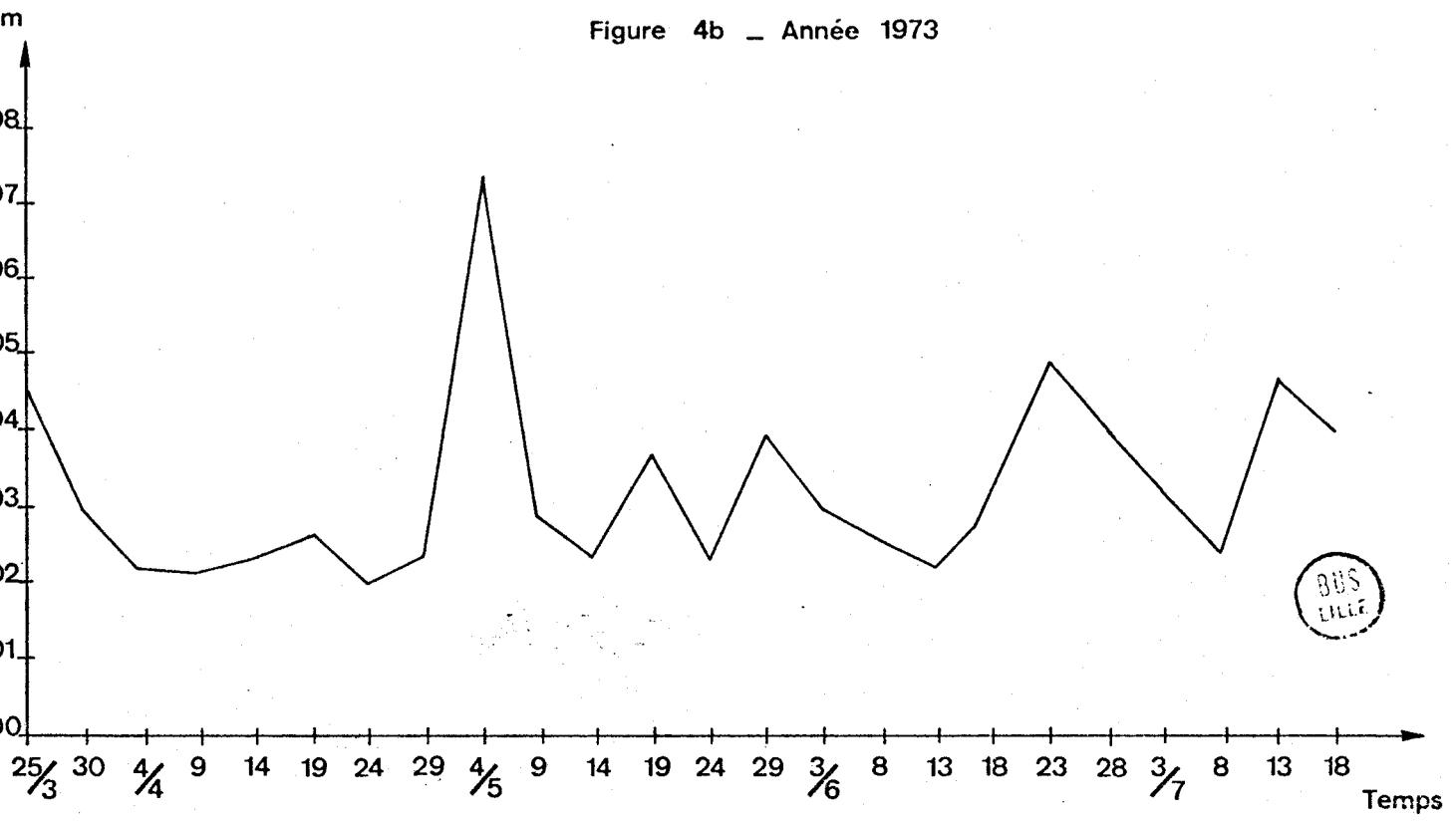


Figure 4b - Année 1973



TENEUR EN SELENIUM DU DACTYLE ET DE LA FETUQUE DES PRES

(Repousse d'été)

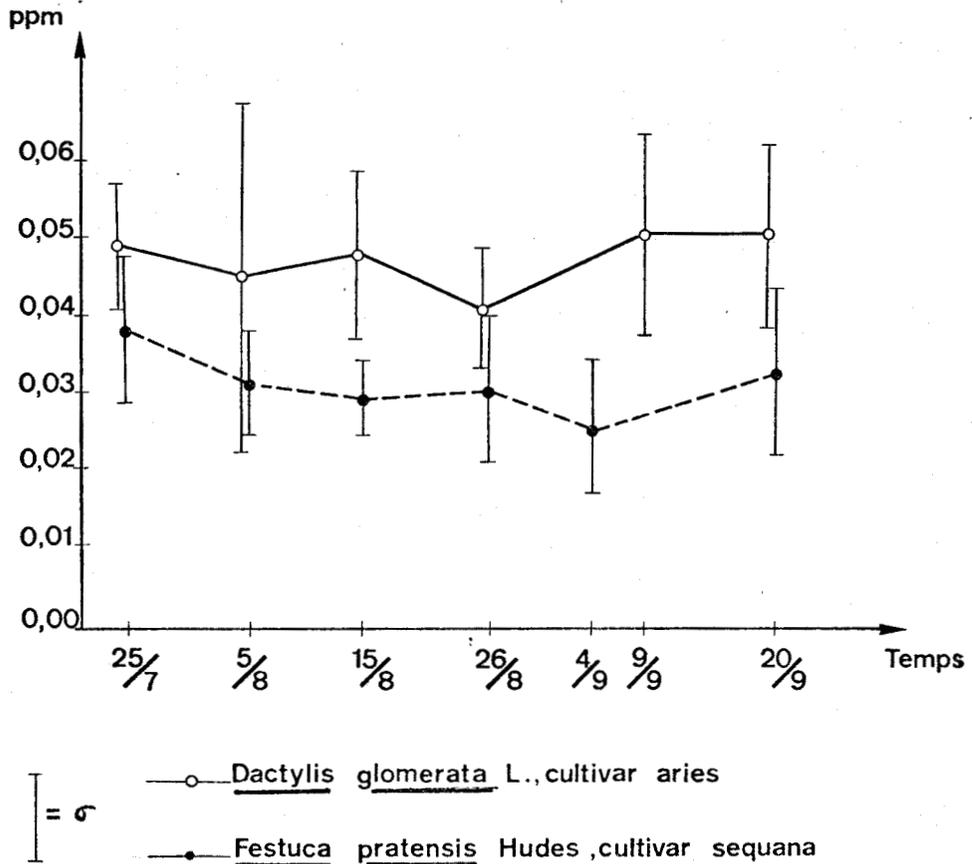


Figure 6

PLUVIOMETRIE JOURNALIERE

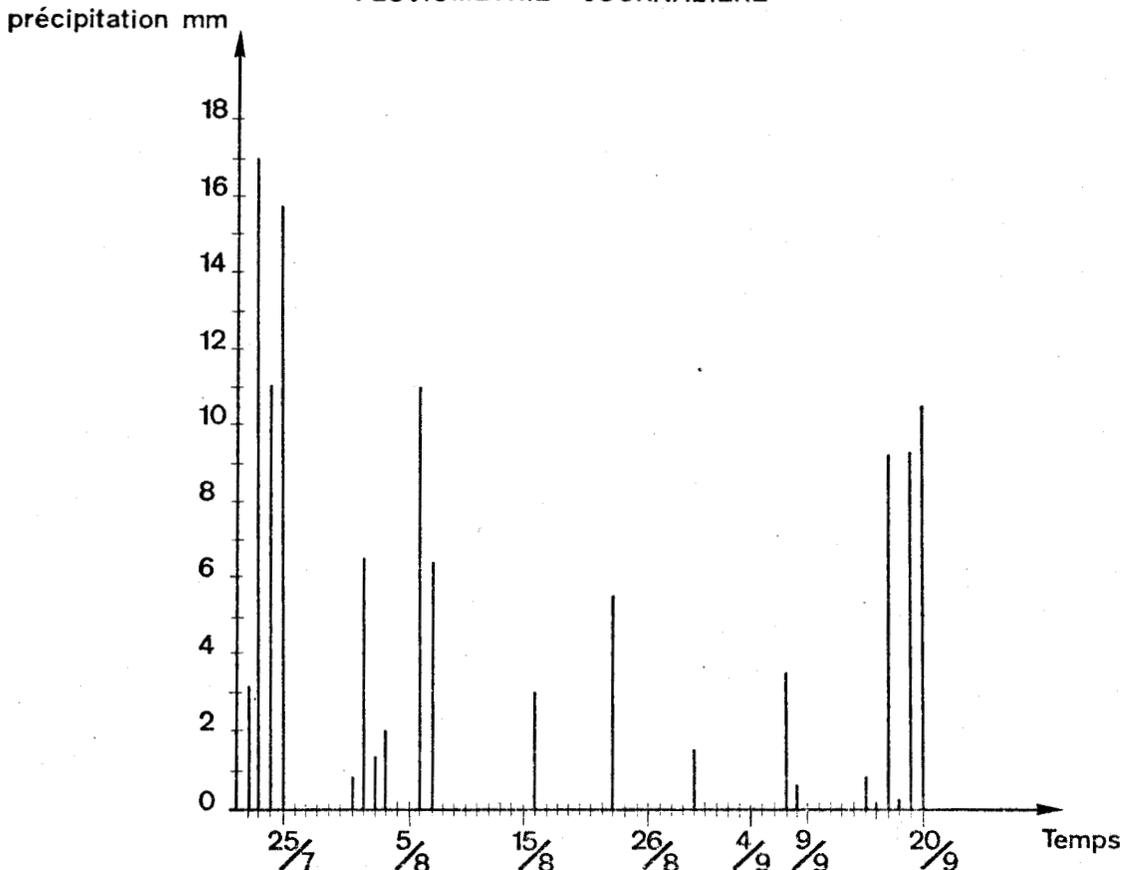


TABLEAU 7 : TENEUR EN SELENIUM DE QUELQUES GRAMINEES ET LEGUMINEUSES EN  
 \*\*\*\*\*  
 FONCTION DU CYCLE VEGETATIF (STATION DU VAZEIX)

DATES DE PRELEVEMENT		20 Mars	18 Avril	14 Mai * 22 Mai **	4 Juin * 13 Juin **	23 Juin * 28 Juin **	12 Juil. * 26 Juil. **
STADES				Début floraison	floraison	Début fructifi- cation	Fructifi- cation
LEGUMINEUSES	LUZERNE ( <i>Medicago sativa</i> L. cultiv. gemini)	0,037	0,12	0,029 **	0,052 **	0,022 **	0,045 **
	TREFLE BLANC ( <i>Trifolium pratense</i> Schreb cultiv. Crop)	0,035	0,045	0,039 **	0,032 **	0,027 **	0,037 **
	TREFLE VIOLET ( <i>Trifolium repens</i> L. cultiv. Ladino)	0,027	0,059	0,055 **	0,052 **	0,044 **	0,050 **
GRAMINEES	RAY-GRASS ANGLAIS ( <i>Lolium perenne</i> L. cultiv. Primevere)	0,024		0,034 *	0,062 *	0,057 *	0,060 *
	RAY-GRASS D'ITALIE ( <i>Lolium multiflo- rum</i> Lam. cultiv. billon)	0,042		0,040 **	0,039 **	0,038 **	0,045 **
	FETUQUE DES PRES ( <i>Festuca pratensis</i> Hudes, cultiv. Se- quana)	0,043		0,028 **	0,034 **	0,033 **	0,047 **
	FETUQUE ELEVEE ( <i>Festuca elatior</i> L. cultiv. festal)	0,047		0,046 **	0,037 **	0,048 **	0,044 **
	DACTYLE ( <i>Dactylis Glomerata</i> L. cultiv. Aries)	0,060		0,051 *	0,049 *	0,054 *	0,064 *

Chaque nombre représente la teneur moyenne des 12 prélèvements exprimée en ppm.



TABLEAU 8 : TENEUR EN SELENIUM DE LA FETUQUE DES PRES ET DU DACTYLE  
 -----  
 (STATION DE BOISSEUIL)

Fétuque des prés <i>Festuca pratensis</i> Hudes		Dactyle <i>Dactylis glomerata</i> L.	
Cultivar raide	Cultivar daphné	Cultivar prairial	Cultivar daprime
0,028 ± 0,006	0,026 ± 0,001	0,035 ± 0,005	0,034 ± 0,004

Chaque valeur représente la teneur moyenne de 8 plantes dosées séparément, exprimée en ppm.

Il n'y a pas de variations spectaculaires de la teneur en sélénium entre la récolte de printemps et celle de la deuxième pousse (tableau 9). Le cycle d'été paraît cependant moins pauvre en sélénium (hormis pour la luzerne). Des mesures complémentaires doivent être entreprises pour confirmer ou infirmer ce dernier résultat.

TABLEAU 9 : TENEUR EN SELENIUM DES ESPECES FOURRAGERES DE LA STATION DU  
 -----  
 VAZEIX AU COURS DE DEUX RECOLTES SUCCESSIVES

RECOLTES ANNEE 1972	LEGUMINEUSES			GRAMINEES				
	luzerne	trèfle		ray-grass		fétuque		dactyle
		violet	blanc	anglais	d'Italie	des prés	élevée	
PRINTEMPS	0,038	0,040	0,032	0,059	0,039	0,034	0,037	0,049
ETE	0,036	0,047	0,044	0,063	0,046	0,042	0,050	0,066

## 2 - Les céréales

Le maïs de la collection végétale, cultivar limagrain 11 (tableau 10) et cultivar INRA 258 (tableau 11) a été analysé en séparant les tiges, les feuilles et les organes reproducteurs. Les teneurs en sélénium évaluées oscillent entre 0,02 et 0,08 ppm. Chez les deux variétés, la fructification semble marquée par une augmentation de la teneur en sélénium dans le panicule, la tige et les feuilles (tableaux 10 et 11). Lors de la maturation, les feuilles sont les organes les plus riches en sélénium alors que les spathes et les grains, dont la teneur oscille entre 0,02 et 0,04 ppm, constituent les parties du végétal les plus pauvres en ce métalloïde (tableaux 10, 11 et 12).

TABLEAU 10 : ZEА MAYS L. CULTIVAR LIMAGRAIN 11 (STATION DU VAZEIX)

Dates de récoltes stades	Tige	Feuilles	Spathes	Rafle	Graines	Panicule
12 Juin (30 cm de hauteur)	0,031					
26 Juillet floraison	0,023	0,038	0,034			0,031
10 Août début fructification	0,058	0,047	0,025	0,025	0,034	0,045
19 Octobre fructification	0,074	0,060	0,027	0,067	0,031	0,059

Chaque valeur représente la teneur moyenne en Se de 8 prélèvements, exprimée en ppm.



TABLEAU 11 : ZEA MAYS L. CULTIVAR INRA 258 (STATION DU VAZEIX)  
 -----

Dates de récoltes stades	Tige	Feuilles	Spathes	Rafle	Graines	Panicule
12 Juin (30 cm de hauteur)	0,031					
26 Juillet floraison	0,021	0,043	0,041			0,036
10 Août début fructification	0,027	0,055	0,028	0,053	0,043	0,040
19 Octobre fructification	0,045	0,079	0,024	0,057	0,040	0,059

Chaque valeur représente la teneur moyenne de 8 Prélèvements, exprimée en ppm.



TABLEAU 12 : TENEUR EN SELENIUM DU MAIS DE 1973

=====

Organes Stations Cultivar	Tige	Feuilles	Spathes	Rafle	Graines	Panicule
Les Vazeix (Verneuil) LIMAGRAIN 11	0,029 ± 0,003	0,037 ± 0,005	0,020 ± 0,005	0,029 ± 0,007	0,022 ± 0,001	0,039 ± 0,006
Les Martines (Saint-Junien) I N R A 260	0,025 ± 0,007	0,029 ± 0,005	0,023 ± 0,006	0,023 ± 0,004	0,019 ± 0,004	0,027 ± 0,004
Dieulidou (Oradour/Glane) I N R A 288	0,029 ± 0,012	0,035 ± 0,005	0,020 ± 0,006	0,027 ± 0,005	0,024 ± 0,003	0,039 ± 0,005

Chaque nombre est une moyenne de 8 plantes dosées séparément, exprimée en ppm.

Ces plantes proviennent de diverses stations et sont analysées au stade de la fructification.



Des résultats peu différents, en ce qui concerne les grains, ont été obtenus pour les autres céréales cultivées dans le Limousin et le Confolentais (Ecuras) : 0,033 ppm pour l'orge ; 0,035 ppm pour l'avoine ; 0,037 ppm pour le blé (tableau 13).

TABLEAU 13 : TENEUR EN SELENIUM DES CEREALES PROVENANT DE DIFFERENTES  
-----  
EXPLOITATIONS

Origine	Département	Céréales (grains) A n n é e s	Teneur moyenne (ppm)
		Orge <u>Hordeum sativum</u> Jess	
Saint-Junien	Haute-Vienne	1972	0,030
Le Maisonnieux	Haute-Vienne	1972	0,042
Les Vaseix	Haute-Vienne	1972	0,027
Neuvic d'Ussel	Corrèze	1972	0,038
Bazanges-Roches	Creuse	1972	0,039
Poujols	Corrèze	1973	0,024
		Avoine <u>Avena sativa L.</u>	
Les Vaseix	Haute-Vienne	1972	0,020
Neuvic d'Ussel	Corrèze	1972	0,043
Bazanges-Roches	Creuse	1972	0,035
Poujols	Corrèze	1973	0,044
		Blé <u>Triticum vulgare</u> Vill.	
Les Vazeix	Haute-Vienne	1972	0,053
Le Maisonnieux	Haute-Vienne	1972	0,032
Ecuras	Charente	1972	0,030
Poujols	Corrèze	1972	0,031

Chaque valeur représente la teneur moyenne de 8 prélèvements.

### 3 - Analyse des aliments fournis au bétail dans une exploitation à myopathies

La teneur en sélénium des céréales et des légumineuses entrant dans l'alimentation du bétail d'une exploitation à myopathies (quatorze veaux myopathiques sur cinquante deux naissances en 1972) est indiquée dans le tableau 14. La teneur totale varie de 0,020 ppm (grains de maïs) à 0,040 ppm (luzerne), les valeurs les plus fréquemment rencontrées étant proches de 0,03 ppm.

TABLEAU 14 : TENEUR EN SELENIUM DES ALIMENTS (STATION DE SAINT JUNIEN)  
=====

ALIMENTS	Année	Teneur moyenne (ppm)
Luzerne : <u>Medicago sativa</u> L. cultivar luciole	1971	0,038
Foin (trèfle essentiellement)	1972	0,034
Farine à base d'orge ( <u>Hordeum sativum</u> Jess)	1972	0,030
Ensilage de Maïs cultivar INRA 260	1972	0,035
Maïs pour ensilage cultivar INRA 260	1973	0,029
Grains de Maïs	1973	0,019

Chaque nombre représente la teneur moyenne de 8 prélèvements.

### 4 - Teneur en sélénium et pluviosité

Sous des conditions météorologiques variables (période de pluies du 20 au 27 Juillet suivie d'une période sèche en Août et durant la première quinzaine de Septembre) enregistrées au cours du cycle végétatif d'été en 1973 (fig. 6), les teneurs en sélénium du dactyle et de la fétuque des prés n'offrent pas de variations significatives. Les mêmes remarques peuvent être effectuées sur l'influence de la température.

## II - ABSORPTION - DISTRIBUTION ET DEVENIR DU SELENIUM CHEZ PHASEOLUS VULGARIS L.

### A) ETUDE PAR AUTORADIOGRAPHIES

#### 1 - Lot\_A

30 minutes après le début de l'absorption du sélénate  $^{75}\text{Se}$  (fig. 7), la quasi-totalité de la radioactivité se rencontre dans les racines. Une faible fraction du  $^{75}\text{Se}$  a déjà atteint les deux feuilles adultes (le pétiole et les nervures principales sont légèrement radioactifs) et les feuilles trifoliolées en voie de croissance. Aucune accumulation du  $^{75}\text{Se}$  ne peut être notée dans les organes aériens à l'exception de la tige qui montre un début de concentration en traceur au niveau du premier entre-noeud. Par contre, la deuxième feuille trifoliolée est à peine perceptible sur le film radiologique après une exposition de 8 jours.

#### 2 - Lot\_B

1 heure après le début de l'expérience, la distribution du  $^{75}\text{Se}$  dans la plante ressemble beaucoup à celle observée dans le lot A. La teneur en  $^{75}\text{Se}$  des jeunes feuilles trifoliolées est toujours très faible. Une particularité se confirme: l'accumulation du  $^{75}\text{Se}$  dans l'épicotyle.

#### 3 - Lot\_C

##### a - Chez les plantes intactes .....

Après 3 heures d'absorption (fig. 8), on remarque une très forte concentration en sélénium au niveau du système racinaire et notamment dans les zones de multiplication cellulaire (extrémités des racines, jeunes radicelles).

Comme précédemment, l'épicotyle qui paraît accumuler le  $^{75}\text{Se}$  est nettement plus radioactif que l'hypocotyle. Dans les deux feuilles adultes, le traceur se répartit plus particulièrement dans le pétiole et les nervures principales. Le limbe peut légèrement impressionner le film radiologique (après une exposition de 9 jours), notamment sa partie proximale. Dans cette région, les nervures elles-mêmes paraissent plus riches en  $^{75}\text{Se}$ .

Au niveau de la partie supérieure de la plante, la distribution du  $^{75}\text{Se}$  a considérablement évolué par rapport aux lots précédents. Les jeunes feuilles trifoliolées, dont le limbe est fortement radioactif, sont maintenant des organes riches en  $^{75}\text{Se}$ .

Les plantes qui n'ont pas subi de carence en soufre sont moins radioactives mais la répartition du  $^{75}\text{Se}$  paraît identique : forte radioactivité des racines, de l'épicotyle et des jeunes feuilles contrastant avec la faible teneur en traceur de l'hypocotyle et des feuilles adultes (fig. 9).

b • Après destruction du phloème du pétiole des feuilles simples .....

Avant l'absorption du  $^{75}\text{Se}$  par les racines, le pétiole des feuilles simples est congelé par de la carboglace sur une longueur de 1 cm environ. La destruction du phloème du pétiole des deux feuilles adultes par le froid (fig. 23) diminue l'accumulation du  $^{75}\text{Se}$  dans les jeunes organes du sommet de la plante (jeunes feuilles, jeunes entre-nœuds et bourgeons) (fig. 23, cf. fig. 8)

#### 4 - Lot D

1 jour après l'absorption du sélénate de sodium, la répartition du traceur dans la plante paraît sensiblement analogue à celle observée dans le lot C. Les racines toutefois paraissent un peu moins radioactives que celles du lot précédent.

#### 5 - Lot E

5 jours plus tard, on enregistre une chute assez sensible de la radioactivité du système racinaire (fig. 10). On observe aussi une diminution de la radioactivité par unité de surface des troisième et quatrième feuilles principalement en raison de l'effet de dilution dû à leur croissance. La teneur en  $^{75}\text{Se}$  est relativement élevée, non seulement dans le bourgeon terminal mais aussi dans les bourgeons axillaires récemment apparus.

On observe les mêmes particularités chez les plantes non carencées en soufre (fig. 11). Sur cette figure, l'une des feuilles adultes de la plante présente de nombreux points radioactifs. Pour l'instant, on ne connaît pas les causes exactes de cette particularité qui peut se manifester chez les plantes carencées en soufre (fig. 23).

## 6 - Lot\_F

19 jours après l'absorption du sélénate de sodium, tous les organes de la plante ont impressionné le film Kodirex, mais la répartition du  $^{75}\text{Se}$  n'est pas homogène (fig. 12).

La partie du système racinaire qui s'est développée depuis l'absorption du  $^{75}\text{Se}$  est nettement plus pauvre en traceur que la partie âgée. On décèle toutefois une légère accumulation du  $^{75}\text{Se}$  dans la pointe des racines.

Comme précédemment, les feuilles simples paraissent très pauvres en sélénium radioactif. La première feuille trifoliolée semble légèrement plus riche en traceur que les autres feuilles trifoliolées adultes.

Les organes reproducteurs qui se sont développés depuis le début de la fructification sont nettement radioactifs. On note une accumulation sensible du  $^{75}\text{Se}$  dans les très jeunes gousses, en particulier dans les très jeunes graines.

Les plantes, non soumises à une carence en soufre avant l'absorption du sélénate de sodium, montrent une répartition identique du  $^{75}\text{Se}$ . En raison de la faible radioactivité de ces plantes, une exposition de longue durée est nécessaire pour obtenir une image convenable sur les films Kodirex.

## 7 - Comparaison avec le soufre

30 minutes après le début de l'absorption du  $^{35}\text{S}$ , la distribution du traceur dans la plante n'est pas homogène. Le système racinaire présente une très forte teneur en  $^{35}\text{S}$ . Les organes aériens sont encore faiblement radioactifs. Cependant un processus d'accumulation se manifeste dans la tige, au niveau du premier entre-noeud. Les plantes qui n'ont pas subi de carence en soufre avant l'absorption montrent une distribution identique du  $^{35}\text{S}$  mais la teneur totale en traceur est plus faible.

Après 3 heures d'absorption, tous les organes de la plante sont radioactifs (fig. 13). Le  $^{35}\text{S}$  se concentre plus particulièrement dans les racines, le premier entre-noeud et les jeunes feuilles trifoliolées en voie de croissance. Les plantes non carencées en soufre avant l'expérience offrent une distribution identique du  $^{35}\text{S}$  (fig. 14). La destruction du phloème des

pétioles des feuilles adultes par le froid (fig. 15) entraîne une diminution importante de la teneur en  $^{35}\text{S}$  dans les jeunes feuilles du sommet de la plante.

1 jour après le début de l'absorption du  $^{35}\text{S}$  (durée de l'absorption : 3 heures), la distribution du  $^{35}\text{S}$  est sensiblement la même que dans le lot précédent (fig. 16). On remarque toutefois que les deux feuilles adultes sont maintenant nettement radioactives, le  $^{35}\text{S}$  paraissant plus concentré au voisinage immédiat des nervures et dans les pétioles, notamment dans leur partie distale.

5 jours après l'absorption du  $^{35}\text{S}$ , on note une diminution de la radioactivité de la racine, de la tige et des feuilles adultes (fig. 17). La teneur en  $^{35}\text{S}$  est assez élevée dans les troisième, quatrième et cinquième feuilles ainsi que dans le bourgeon terminal et les bourgeons axillaires récemment apparus. Les mêmes particularités s'observent chez les plantes non carencées mais la teneur totale en traceur est moins importante.

19 jours après le début de l'absorption du sulfate  $^{35}\text{S}$ , le traceur se concentre dans tous les organes de la plante mais la distribution n'est pas homogène (fig. 18). La teneur en  $^{35}\text{S}$  du système racinaire semble avoir diminué depuis le stade précédent. Il en est de même des deux feuilles simples qui sont toutefois encore faiblement radioactives. La première feuille trifoliolée paraît plus riche en  $^{35}\text{S}$  que les autres. Comme précédemment, on enregistre une redistribution du  $^{35}\text{S}$ . Celle-ci s'effectue au profit des jeunes organes reproducteurs. Les plants, non soumis à une carence en soufre, montrent une répartition identique du  $^{35}\text{S}$  mais la teneur de chaque organe est beaucoup plus faible.

## B) ETUDE PAR COMPTAGE

### 1 - Evolution de la distribution du $^{75}\text{Se}$ dans les différentes parties de la plante

La mesure de la radioactivité des échantillons fait apparaître que celle-ci, naturellement maximale dans le lot C, subit une nette baisse durant le premier jour qui suit l'absorption du  $^{75}\text{Se}$ , les racines perdant du  $^{75}\text{Se}$  dans le milieu nutritif.

L'étude de l'évolution de la distribution du  $^{75}\text{Se}$  dans les différents organes concerne pour l'instant seulement 18 plantes divisées en 6 lots. Les résultats de ce travail préliminaire n'ont donc pour l'instant qu'une valeur indicative. Néanmoins, ils tendent à confirmer diverses observations faites à l'aide des autoradiographies. Ils sont groupés dans la figure 19.

Durant les premières heures qui suivent le début de l'absorption, la majeure partie (environ 80 % dans les lots A, B et C) du sélénium absorbé se situe dans les racines. Leur radioactivité diminue ensuite avec le temps non seulement en valeur absolue mais aussi en valeur relative. Cette diminution est brutale durant le premier jour qui suit l'absorption : 55 % seulement de la radioactivité se répartissent dans les racines des échantillons du lot D, soit à peine 1/3 du  $^{75}\text{Se}$  absorbé par les plantes du lot C. Elle se modère ensuite avec le temps : environ 40 % et près de 21 % de la radioactivité totale des échantillons des lots E et F respectivement se situent dans les racines.

Très rapidement, l'épicotyle contient davantage de  $^{75}\text{Se}$  que l'hypocotyle, 2 et 4 fois plus respectivement 1/2 h et 3 h après le début de l'absorption. Ensuite, la différence de radioactivité entre les 2 parties tend à s'atténuer (lot D et E) pour s'accroître de nouveau (lot F).

La radioactivité des 2 feuilles simples demeure modeste à tous les stades. Elle est maximale dans les échantillons du lot E.

La radioactivité des 2 premières feuilles trifoliolées, très faible dans les échantillons des lots A et B, s'élève ensuite considérablement. Déjà, dans le lot C, ces feuilles trifoliolées renferment environ 11 fois plus de  $^{75}\text{Se}$  que celles des plantes du lot B. 5 jours après l'absorption du sélénate (lot E), les 2 premières feuilles trifoliolées contiennent presque autant de  $^{75}\text{Se}$  que les racines : elles renferment près de 38 % de la radioactivité de l'ensemble de la plante, soit environ 23 % du sélénium total absorbé (lot C). A ce stade, elles contiennent environ 30 fois plus de  $^{75}\text{Se}$  que celles des plantes du lot B. Leur radioactivité décroît par la suite, mais plus lentement que celle du système racinaire. Aussi, dans le lot F, elles contiennent plus de  $^{75}\text{Se}$  que les racines (environ 26 % contre 21 %). Dans ce lot, ce sont les autres feuilles trifoliolées, apparues après l'absorption du sélénate, qui renferment le plus de  $^{75}\text{Se}$  (près de 32 %). Les jeunes organes récemment formés (fleurs

et très jeunes gousses en particulier) contiennent déjà près de 8 % du sélénium présent dans les plantes à ce stade.

## 2 - Evolution de la concentration du $^{75}\text{Se}$ dans les différents organes

L'étude de l'évolution de la radioactivité par unité de poids (fig.20) fournit aussi des résultats qui tendent à corroborer et à compléter ceux obtenus grâce aux autoradiographies. Ils complètent également ceux dégagés dans le chapitre précédent.

Il apparaît que la concentration en  $^{75}\text{Se}$  des racines, naturellement très élevée durant les premières heures qui suivent le début de l'absorption décroît beaucoup par la suite. Toutefois, après 19 jours, les racines demeurent la partie de la plante où la concentration en  $^{75}\text{Se}$  est la plus élevée, suivie de près par les feuilles trifoliolées et par les jeunes organes reproducteurs.

La concentration en traceurs de l'hypocotyle est maximale dans les lots C et D. Celle de l'épicotyle, très rapidement supérieure à celle de l'hypocotyle (lots A et B) est maximale en valeur absolue dans le lot C, c'est-à-dire 3 h après le début de l'absorption du sélénate. A ce stade, la concentration en  $^{75}\text{Se}$  de l'épicotyle est plus de 4 fois supérieure à celle de l'hypocotyle.

La radioactivité par unité de poids des feuilles simples, comme celle de l'hypocotyle, est toujours modérée. D'abord très faible (lots A et B), elle est maximale durant les premiers jours qui suivent l'absorption du sélénate (lots D et E).

La concentration en  $^{75}\text{Se}$  des jeunes feuilles trifoliolées, d'abord très faible dans les lots A et B, augmente ensuite brusquement entre la première et la troisième heure qui suivent le début de l'absorption du  $^{75}\text{Se}$ . Elle est maximale dans les plantes du lot C, s'étant élevée de 24 fois depuis la récolte du lot A, puis décroît par la suite. Néanmoins, 19 jours après l'absorption du sélénium radioactif, la teneur en  $^{75}\text{Se}$  de ces organes est l'une des plus élevées de la plante, bien qu'ayant terminé depuis longtemps leur croissance.

Figure 19

DISTRIBUTION DU SELENIUM SOLUBLE ET INSOLUBLE DANS L'ETHANOL à 70 % EN  
FONCTION DES ORGANES ET DES STADES DE DEVELOPPEMENT

Lot A :	plante	prélevée	30 mn	après	le	début	de	l'absorption
Lot B :	"	"	1 heure	"	"	"	"	"
Lot C :	"	"	3 heures	"	"	"	"	"
Lot D :	"	"	1 jour	"	"	"	"	"
Lot E :	"	"	5 jours	"	"	"	"	"
Lot F :	"	"	19 jours	"	"	"	"	"

(durée de l'absorption du sélénate-<sup>75</sup>Se : 3 heures)

- 1 : racine
- 2 : hypocotyle
- 3 : épicotyle et noeud cotylédonaire
- 4 : feuilles simples
- 5 : 1° et 2° feuilles trifoliolées
- 6 : autres feuilles trifoliolées
- 7 : fleurs, fruits, pédoncules floraux, bourgeons axillaires et apicaux.

Le sélénium soluble dans l'éthanol à 70 % est en blanc .

Le sélénium insoluble dans l'éthanol à 70 % est en noir.

La radioactivité de chaque organe est exprimée en valeur absolue (cpm) et en pourcentage (%) par rapport à la radioactivité totale de la plante .

Figure 19

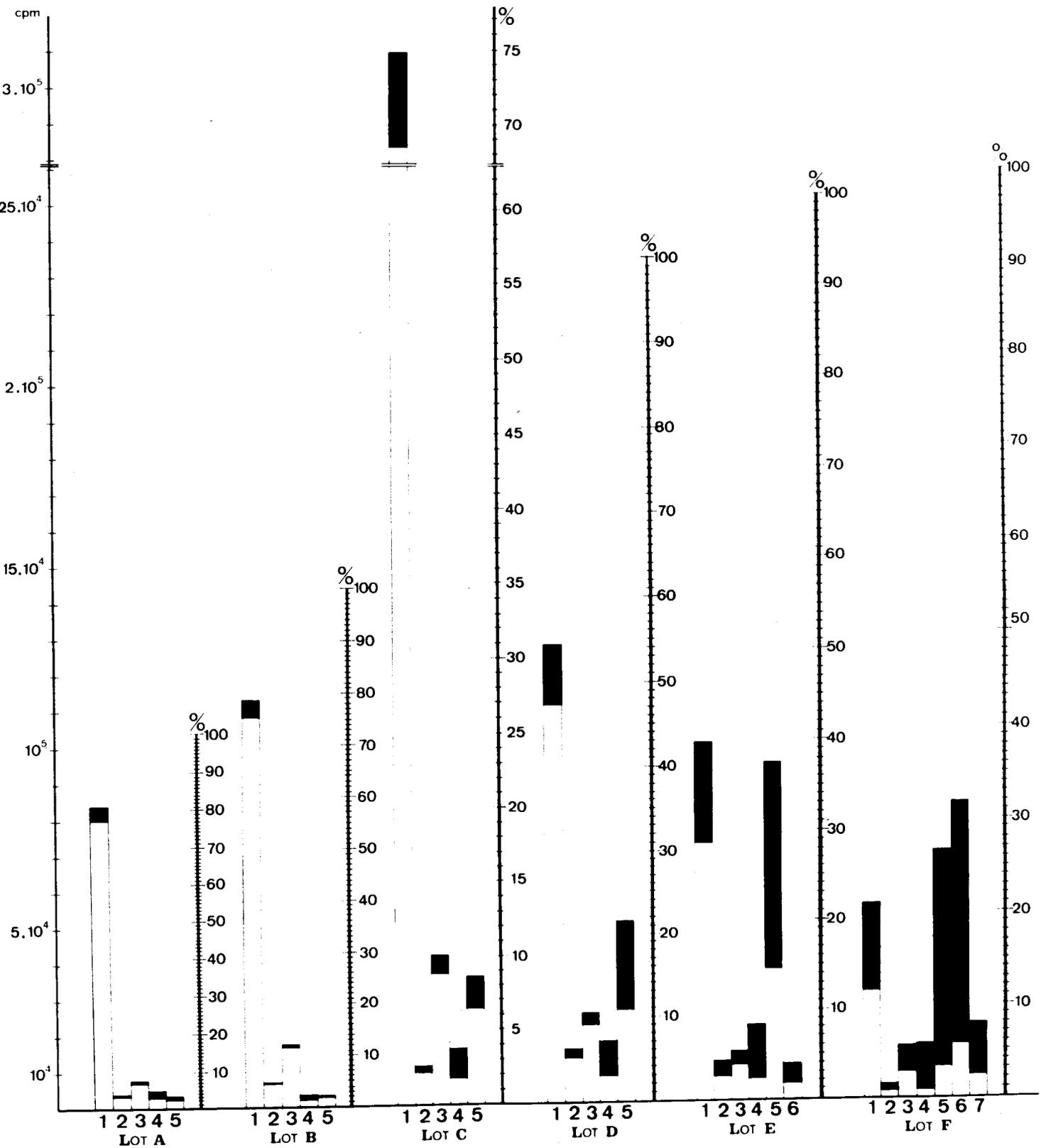


Figure 20

DISTRIBUTION PAR UNITE DE POIDS SEC (1 mg) DU SELENIUM SOLUBLE ET  
INSOLUBLE DANS L'ETHANOL A 70 % DANS LES DIVERS ORGANES EN FONCTION DES  
STADES DE DEVELOPPEMENT

Lot A : plante prélevée 30 mn après le début de l'absorption

Lot B : " " 1 heure " " " "

Lot C : " " 3 heures " " " "

Lot D : " " 1 jour " " " "

Lot E : " " 5 jours " " " "

Lot F : " " 19 jours " " " "

(durée de l'absorption du sélénate-<sup>75</sup>Se : 3 heures)

1 : racine

2 : hypocotyle

3 : épicotyle et noeud cotylédonaire

4 : feuilles simples

5 : 1° et 2° feuilles trifoliolées

6 : autres feuilles trifoliolées

7 : fleurs, fruits, pédoncules floraux, bourgeons axillaires et apicaux.

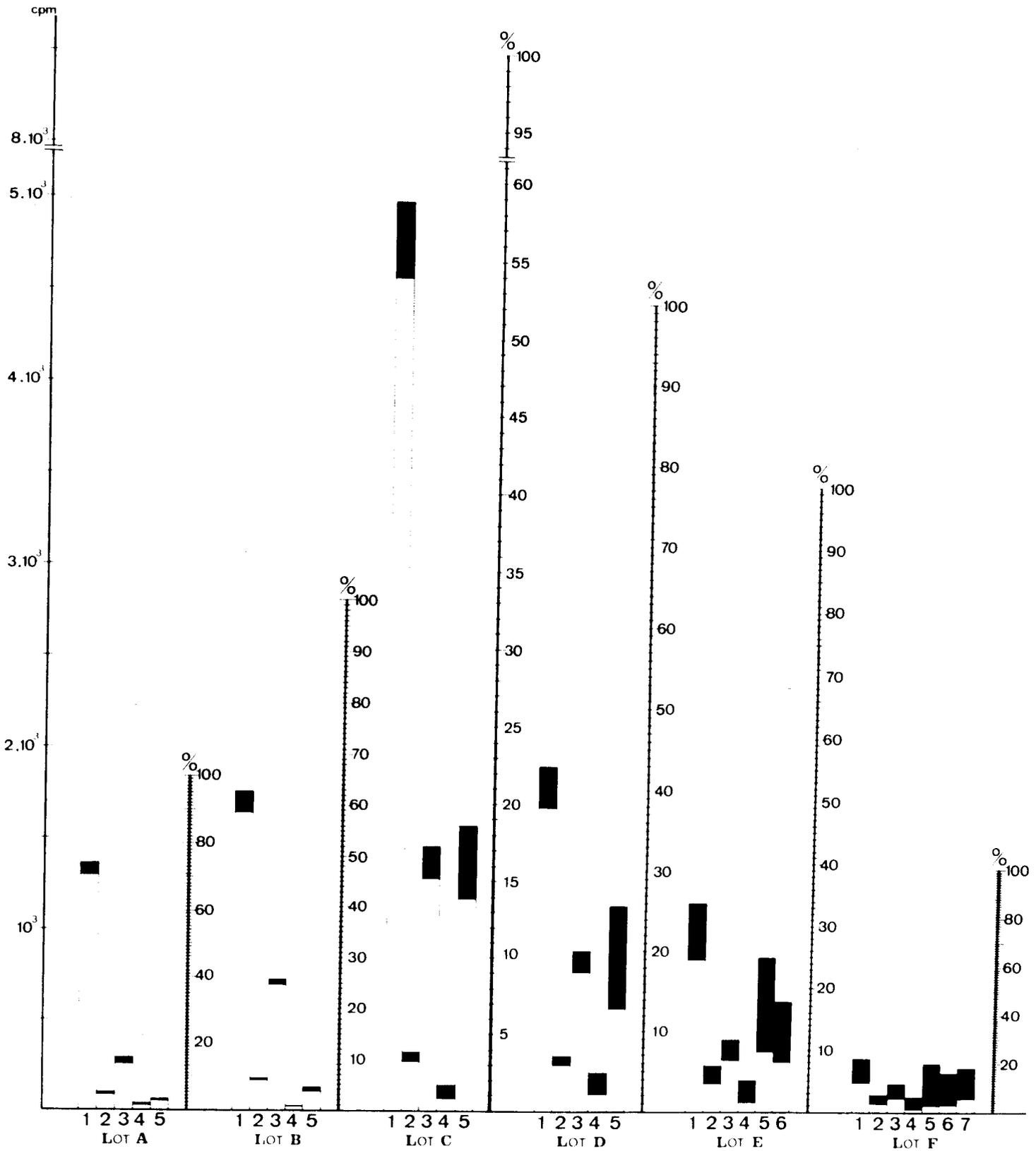
Le sélénium soluble dans l'éthanol à 70 % est en blanc.

Le sélénium insoluble dans l'éthanol à 70 % est en noir

La radioactivité par unité de poids sec de chaque organe est exprimée en valeur absolue (cpm) et en pourcentage (%) par rapport à la somme des activités par unité de poids sec des diverses fractions de la plante.



Figure 20



### 3 - Evolution de la forme du sélénium dans les différentes parties de la plante

Cette évolution est résumée dans les fig. 19 et 20.

Durant les premières heures qui suivent le début de l'absorption du  $^{75}\text{Se}$ , la fraction soluble dans l'éthanol constitue naturellement la majeure partie de la radioactivité présente dans les différents organes (lots A, B et C). C'est au bout du 5<sup>e</sup> jour après l'absorption du sélérate (lot E) que cette fraction ne représente plus que la moitié environ de la radioactivité de l'ensemble de la plante. Ensuite, le rapport  $\frac{\text{Se soluble}}{\text{Se insoluble}}$  devient inférieur à l'unité et au bout de 19 jours (lot F), le Se insoluble dans l'éthanol représente près de 75 % de la radioactivité totale. En fait, c'est durant les premiers jours qui suivent l'absorption du sélérate que la transformation du Se soluble en Se insoluble dans l'éthanol est la plus rapide.

L'enrichissement en Se insoluble dans l'éthanol en fonction du temps varie avec les organes. Dans le système racinaire le rapport  $\frac{\text{Se soluble}}{\text{Se insoluble}}$  est encore supérieur à l'unité 19 jours après l'absorption du sélérate (lot F). La chute de radioactivité du système racinaire des plantes des lots E et F résulte principalement d'un départ du Se soluble au profit des organes aériens, la quantité de Se insoluble contenu dans les racines n'offrant pas de variations spectaculaires en valeur absolue entre le 1<sup>er</sup> et le 19<sup>e</sup> jour. Par contre, dans les 2 feuilles simples le rapport  $\frac{\text{Se soluble}}{\text{Se insoluble}}$  est déjà voisin de l'unité 3 heures seulement après le début de l'absorption du sélérate. Par la suite, l'importance du Se insoluble dépasse celle du Se soluble non seulement dans ces feuilles mais aussi dans les feuilles trifoliolées. 19 jours après l'absorption (lot F), le Se insoluble de l'ensemble des feuillés représente 80 % de la radioactivité contenue dans ces organes qui correspond elle-même aux 2/3 environ de celle de la plante entière.

## CONCLUSIONS

### 1 - Les espèces fourragères cultivées dans le Limousin sont carencées en sélénium

La teneur en sélénium des Graminées (ray-grass anglais, ray-grass d'Italie, fétuque des prés, fétuque élevée, dactyle) et des Légumineuses étudiées (luzerne, trèfle blanc, trèfle violet) oscille le plus souvent de 0,03 à 0,06 ppm. Elle est donc inférieure au seuil de carence (0,1 ppm) établi par ALLAWAY et HODGSON (1964) et admis par divers auteurs (BEAUCHAMP et al., 1969 ; LAMAND, 1970).

Nos résultats corroborent ceux de LAMAND (1970) relatifs à des fourrages en provenance de quelques exploitations de la Haute-Vienne.

### 2 - Les céréales cultivées dans le Limousin sont également carencées en sélénium

La teneur des grains (avoine, blé, maïs, orge) oscille généralement de 0,02 à 0,05 ppm. Ils sont donc nettement carencés en sélénium.

Les conditions favorisant l'apparition des myopathies sont remplies lorsque l'alimentation du bétail comprend, outre le fourrage, des farines d'origine locale.

### 3 - Teneur en sélénium et facteur espèce

Dans le Limousin, région dont le sol paraît pauvre en sélénium disponible, les diverses espèces fourragères et céréalières cultivées ont des teneurs en sélénium très voisines les unes des autres. Des résultats analogues ont été signalés par EHLIG et al. (1968) lors d'une étude sur quelques espèces fourragères cultivées sur des sols "carencés" en sélénium des Etats-Unis.

Par contre, lorsque les plantes poussent sur des sols riches en sélénium disponible ou enrichis en ce métalloïde, des différences importantes de teneur peuvent apparaître entre espèces (ROSENFELD et BEATH, 1964) ou entre familles (FLEMING, 1962b).

Néanmoins, des différences faibles mais significatives peuvent se manifester entre quelques espèces cultivées dans le Limousin. C'est ainsi que le dactyle apparaît un peu moins pauvre en sélénium que la fétuque des

prés. Ces résultats concernant du matériel en provenance de deux collections végétales seulement, il est, pour l'instant, difficile de préciser si les différences observées constituent un phénomène très général ou seulement local. Des recherches dans cette voie méritent d'être poursuivies, les différences observées, bien que faibles, pouvant avoir des conséquences économiques appréciables. En effet, si les myopathies peuvent se manifester au-dessous de 0,1 ppm, c'est au-dessous de 0,05 ppm que la maladie se rencontrerait fréquemment (MUTH et ALLAWAY, 1963). Nos résultats concernant l'alimentation du bétail dans une exploitation où les cas de myopathies sont nombreux tendent à corroborer cette dernière conception : la teneur en sélénium des aliments du bétail est en général proche de 0,03 ppm.

#### 4) Teneur en sélénium et facteur stade

Chez les accumulatrices, l'évolution de la teneur en sélénium en fonction des stades du développement varie avec les espèces (BEATH et al., 1937). Il semble en être de même avec les non-accumulatrices. Chez quelques espèces comme le dactyle, la fétuque des prés, la fétuque élevée, le ray-grass d'Italie, les teneurs enregistrées, au cours de la quasi-totalité du cycle végétatif, n'offrent pas de variations significatives. Par contre, chez la luzerne, les analyses mettent en évidence des fluctuations périodiques de courte durée de la teneur en sélénium lors du développement de la plante. Le taux de sélénium peut approcher ou même temporairement dépasser le seuil de carence (0,1 ppm). Pour l'instant, il nous est difficile de donner une explication à cette particularité qui a été enregistrée sur les pousses de printemps de la luzerne durant deux années consécutives et qui, selon EHLIG et al. (1968), se produit également lorsque la luzerne est cultivée en serre sur des terres enrichies en sélénium.

Chez la plupart des espèces étudiées, la teneur en sélénium de la repousse, semble être plus élevée que celle enregistrée lors de la première coupe selon les résultats obtenus en 1972. On ignore toutefois si ce phénomène se reproduit chaque année et si cette différence résulte de facteurs internes ou de facteurs climatiques. A ce sujet, nous n'avons pas trouvé, jusqu'alors, de corrélations entre, d'une part, l'évolution de la teneur en sélénium et d'autre part :

a) la fréquence ou l'intensité des précipitations (les périodes pluvieuses augmentant, selon FRANKE et PAINTER (1937) ou diminuant, selon GARDINER et GORMAN (1963), le taux de sélénium).

b) les variations de la température. Il serait intéressant de cultiver le matériel dans des chambres climatisées afin de mieux dissocier l'influence des facteurs internes et externes.

#### 5) Teneur en sélénium et facteur organe

Cette recherche a porté sur le maïs. Les dosages effectués sur les principales parties des plants de maïs révèlent une évolution différente de la teneur en sélénium des divers organes. C'est ainsi que dans toutes les variétés étudiées, les spathes se vident d'une partie de leur sélénium alors que la rafle, la tige et surtout les feuilles s'enrichissent pendant la fructification. Lorsque celle-ci s'achève, les graines constituent l'une des parties les plus pauvres en sélénium. Des résultats analogues ont été signalés par JOHNSON et al., (1968) chez le blé, les graines étant plus pauvres que le chaume.

A ce sujet, il est apparemment paradoxal de constater que les très jeunes gousses et les très jeunes graines de haricot accumulent des quantités relativement importantes de  $^{75}\text{Se}$ , le  $^{75}\text{Se}$  ayant été absorbé alors que la plante n'avait que deux feuilles simples. En fait, cette mobilisation doit coïncider avec la phase des divisions cellulaires. Durant la période de l'accumulation glucidique, la mobilisation du sélénium par les grains doit vraisemblablement devenir très faible.

#### 6) La rétention temporaire du sélénium par les racines

L'absorption du sélénium par les plantes dépend de plusieurs facteurs qui ont été définis par divers auteurs (GARDINER et GORMAN, 1963 ; OKSANEN, 1965) et notamment de la présence du soufre. Dans plusieurs expériences, on a d'ailleurs utilisé l'antagonisme compétitif entre  $\text{SeO}_4^{=}$  et  $\text{SO}_4^{=}$  (HURD-KARRER, 1938 ; LEGGETT et EPSTEIN, 1956) pour faciliter l'absorption du  $\text{SeO}_4^{=}$ .

Les autoradiographies et les comptages montrent que le  $^{75}\text{Se}$  absorbé par les racines de haricot pendant un temps limité (3 heures) n'est pas immédiatement distribué en totalité aux parties aériennes bien que se présentant principalement sous forme soluble dans l'éthanol à 70 %. L'évolution de la radioactivité des racines en fonction du temps montre que l'exportation du  $^{75}\text{Se}$  vers le feuillage, relativement rapide durant les premières heures qui suivent l'absorption, tend à se ralentir de plus en plus par la suite. Finalement, 19 jours après l'absorption, plus de 20 % du  $^{75}\text{Se}$  présent dans la plante se trouve encore dans les racines et plus

de la moitié de cette fraction est toujours sous forme soluble dans l'éthanol; par ailleurs, le système racinaire constitue encore la partie de la plante présentant la plus forte radioactivité par unité de poids sec bien que sa teneur en  $^{75}\text{Se}$  insoluble ne soit pas particulièrement élevée.

Cette rétention relative explique vraisemblablement que le système racinaire des espèces non-accumulatrices constitue souvent la partie de la plante la plus riche en sélénium (TRELEASE et BEATH, 1949 ; MOXON et al., 1950 ; JOHNSON et al., 1967).

### 7) Les feuilles adultes, organes relais de la distribution du sélénium

Chez le haricot, quelques heures seulement après l'absorption du  $^{75}\text{SeO}_4$  par les racines on observe une forte accumulation de  $^{75}\text{Se}$  dans les jeunes organes du sommet de la plante. Un phénomène analogue se produit chez les plantes accumulatrices (ROSENFELD et EPPSON, 1962). La même particularité se produit avec le  $^{35}\text{S}$  comme l'ont déjà signalé BIDDULPH et al. (1953) et comme nous l'avons également observé. Selon ces auteurs, cette particularité serait le résultat d'une distribution générale par le courant de transpiration à laquelle fait suite une rapide redistribution du traceur par le phloème aux dépens de feuilles adultes et au profit des organes en voie de croissance (jeunes feuilles, jeunes entre-noeuds et pointes des racines).

Toutefois, une répartition non homogène du  $^{75}\text{Se}$  ou du  $^{35}\text{S}$  dans les organes aériens peut aussi être la conséquence d'une circulation plus active du traceur dans certains vaisseaux, notamment dans ceux qui achèvent leur différenciation : ces vaisseaux conduisent le plus souvent aux jeunes feuilles et aux bourgeons. Divers auteurs pensent d'ailleurs que les jeunes vaisseaux jouent un rôle primordial dans le transport des éléments minéraux (HYLMO, 1953) et des molécules organiques (JONES et EAGLES, 1962).

Des expériences complémentaires permettent d'expliquer la distribution non homogène du traceur dans les parties aériennes :

a. Lorsque les cellules du phloème du pétiole des feuilles simples sont détruites par le froid ou par la chaleur, l'accumulation du  $^{75}\text{Se}$  ou du  $^{35}\text{S}$  dans les jeunes organes du sommet est fortement freinée (fig. 23, cf. fig. 8)

b. Après l'application de la sélénométhionine  $^{75}\text{Se}$  sur l'une

des feuilles adultes du haricot, le sélénium se déplace rapidement au niveau du phloème vers les jeunes organes de la plante et s'y accumule (fig. 21).

Les feuilles adultes, constituent donc des organes relais d'où le sélénium arrivant par le courant de transpiration est redistribué par le phloème. Il en est de même pour le soufre comme l'avaient déjà signalé BIDDULPH et al. (1958). Par ailleurs, la promptitude avec laquelle la teneur en  $^{75}\text{Se}$  insoluble dans l'éthanol s'élève au niveau des feuilles adultes (voir lot C) suggère qu'elles constituent aussi des carrefours importants pour le devenir métabolique du Se. Des analyses chromatographiques de la fraction soluble récemment entreprises mettent en évidence que le plus fort pourcentage de la radioactivité correspondant aux acides aminés séléniés se rencontre dans les feuilles quel que soit le moment de la récolte (lot C, lot D et lot E).

#### 8 - La remobilisation continue du sélénium

La mobilité du sélénium dans la plante, comme celle du soufre selon les données de BIDDULPH et al. (1958) et selon nos propres résultats, est intermédiaire entre celle du  $^{45}\text{Ca}$  et celle du  $^{32}\text{P}$ . Le Ca en provenance des racines est transporté par le courant de transpiration et ne quitte pratiquement pas les premières zones de distribution ; le  $^{32}\text{P}$  est, au contraire, constamment remobilisé vers les zones en voie de croissance (BIDDULPH et al., 1958).

Nous avons mis en évidence que longtemps après l'absorption du  $^{75}\text{Se}$  (5 jours et 19 jours) une fraction du  $^{75}\text{Se}$  est constamment véhiculée vers les nouveaux organes en voie de développement. Ce phénomène peut résulter :

a. d'une réabsorption du  $^{75}\text{Se}$  éliminé par le système racinaire

Cette particularité existe (fig. 22) mais les quantités de  $^{75}\text{Se}$  réabsorbées sont très faibles. Par ailleurs, l'exorption se limite pratiquement au premier jour qui suit l'absorption du sélénate.

b. de la libération plus ou moins tardive du sélénium soluble dans l'éthanol retenu par les racines

L'examen de la figure 19 met en évidence que ce processus permet une distribution continue de sélénium aux parties aériennes, notamment aux feuilles adultes. Ce mouvement par le courant de transpiration est ensuite

suivi d'une réexportation par le phloème vers les jeunes feuilles comme nous l'avons déjà souligné.

c. de l'exportation plus ou moins tardive du Se soluble retenu par les organes aériens adultes

L'évolution de la teneur en Se soluble de l'hypocotyle et de l'épicotyle en passant du lot C aux lots D, E et F, de même que l'évolution de la teneur en Se soluble des deux premières feuilles trifoliolées, en passant du lot E au lot F, tendent à mettre en évidence qu'une fraction du  $^{75}\text{Se}$  mobilisée par les nouveaux organes récepteurs provient d'une libération progressive du sélénium soluble dans l'éthanol par des organes aériens ayant terminé leur croissance.

d. du turn-over des protéines

La teneur en Se insoluble dans l'éthanol du système racinaire et des feuilles simples tend à régresser en passant du lot E au lot F. Cette régression est possible mais n'est pas démontrée, les résultats dont nous disposons étant trop fragmentaires.

Nous nous proposons donc d'entreprendre une étude plus complète de l'évolution de la radioactivité soluble et insoluble des divers organes. Nous envisageons notamment d'étaler davantage les expériences dans le temps et de comparer de façon précise le devenir du sélénium à celui du soufre.

- ALLAWAY (W.H.) and HODGSON (J.F.), 1964.- Symposium on nutrition, forage and pastures : selenium in forages as related of the geographic distribution of muscular dystrophy in livestock. *J. Anim. Sci.*, 23, 271-277.
- ALLAWAY (W.H.), CARY (E.E.) and EHLIG (C.F.), 1967.- The cycling of low levels of selenium in soils, plants and animals. In symposium "Selenium in Biomedicine", Ed. AVI Publishing Co., Westport Conn., 273-296.
- ANCIZAR-SORDO (J.), 1947.- Occurrence of selenium in soils and plants of Colombia, South America. *Soil Sci.*, 63, 434-438.
- ANDERSSON (P.), 1960.- Nutritional muscular dystrophy in cattle with special reference to the functional state of the thyroid. *Acta path. microbiol. scand.* (suppl. 134) 48, 91 p.
- ARONOW (L.) and KERDEL-VEGAS (F.), 1964.- Factor citotoxico en la Lecythis ollaria ("coco de mono"). Separata de la Revista. *Dermatologia venez.*, 4, 186-209.
- ASHER (C.Y.), EVANS (C.S.) and JOHNSON (C.M.), 1967.- Collection and partial characterization of volatile selenium compounds from Medicago sativa L.. *Aust. J. biol. Sci.*, 20, 737-748.
- BARNEBY (R.C.), 1964.- "Atlas of North American Astragalus". Mem. N.Y. bot. Gdn., 13, Parts I and II.
- BEATH (O.A.), 1917.- The poisonous properties of the two-grooved milk vetch (Astragalus bisulcatus), *Bull. Wyo. agric. Exp. Stn.*, 112, 58-67.
- BEATH (O.A.), 1937.- The occurrence of selenium and seleniferous vegetation in Wyoming. II, Seleniferous vegetation of Wyoming. *Bull. Wyo. agric. Exp. Stn.*, 221, 29-64.
- BEATH (O.A.), 1943.- Toxic vegetation growing on the Salt Wash Sandstone Member of the Morrison Formation. *Amer. J. Bot.*, 30, 698-707.

- BEATH (O.A.), DRAIZE (J.H.), EPPSON (H.F.), GILBERT (C.S.) and McCREARY (O.C.), 1934.- Certain poisonous plants of Wyoming activated by selenium and their association with respect to soil types. J. Amer. pharm. Ass., 23, 94-97.
- BEATH (O.A.) and EPPSON (H.F.), 1947.- The form of selenium in some vegetation. Bull. Wyo. agric. Exp. Stn., 278, 1-15.
- BEATH (O.A.), EPPSON (H.F.) and GILBERT (C.S.), 1935.- Selenium and other toxic minerals in soils and vegetation. Bull. Wyo. agric. Exp. Stn., 206, 1-55.
- BEATH (O.A.), EPPSON (H.F.) and GILBERT (C.S.), 1937.- Selenium distribution in and seasonal variation of type vegetation occurring on seleniferous soils. J. Amer. pharm. Ass., 26, 394-405.
- BEATH, (O.A.), GILBERT (C.S.) and EPPSON (H.F.), 1939.- The use of indicator plants in locating seleniferous areas in western United States. I. General. Amer. J. Bot., 26, 257-269.
- BEATH (O.A.), GILBERT (C.S.) and EPPSON (H.F.), 1940.- The use of indicator plants in locating seleniferous areas in western United States. III. Further studies. Amer. J. Bot., 27, 564-573.
- BEATH (O.A.), GILBERT (C.S.) and EPPSON (H.F.), 1941.- The use of indicator plants in locating seleniferous areas in western United States IV. Progress report. Amer. J. Bot., 28, 887-900.
- BEATH (O.A.), HAGNER (A.F.) and GILBERT (C.S.), 1946.- Some rocks and soils of high selenium content. Bull. Wyo. geol. Surv., 36, 1-23.
- BEAUCHAMP (E.G.), LANE (T.H.), CARSON (R.B) and HIDIROGLOU (M.), 1969 .- A note on selenium contents of two Leguminous forage species collected in Ontario and the possible incidence of selenium responsive diseases. Can. Vet. J., 10 (7), 193 p.

- BEESON (K.C.), 1961.- "Selenium in agriculture", In : ANDERSON (M.S.), LAKIN (H.W.), BEESON (K.C.), SMITH (F.F.) and THACKER (E.), Eds., U.S. Dep. Agric. Handbook, 200, 34-40.
- BENAVIDES (S.T.) and MOJICA (R.F.S.), 1959.- Seleniosis : Ocurrencia de selenio en rocas, suelos y plantas. Intoxicacion por selenio en animales y en humanos. Publ. exp. Secc. suelos Inst. geogr. Colombia, 1 T-3, 1-145.
- BERGENFELT (S.), 1953.- Om forekomst av selen i kulleftefaltets sulfidmalmer. Geol. Förs. Stockh. Förh., 75, 327-359.
- BETHKE (P.M.), 1956.- Sulfo-selenides of mercury (Abs.). Bull. geol. Soc. Am., 67, 1671.
- BIDDULPH (O.), 1951.- The translocation of minerals in plants. In : "Mineral Nutrition of Plants", Madison, 261-275.
- BIDDULPH (O.), BIDDULPH (S.), CORY (R.) and KOONTZ (H.), 1958.- Circulation patterns for phosphorus, sulfur and calcium in the bean plant. W.S.C. Technom., 293-300.
- BISBJERG (B.) and GISSEL-NIELSEN (G), 1969.- The uptake of applied selenium by agricultural plants. Pl. Soil, 2, 287-298.
- BLISH (M.J.) and SANDSTEDT (R.M.), 1925.- Glutenin. A simple method for its preparation and direct quantitative determination. Cereal Chem., 2, 57-67.
- BONHORST (C.W.), 1955.- Anion antagonisms in yeast as indicators of the mechanism of selenium toxicity. J. agric. Fd. Chem., 3, 700-703.
- BONHORST (C.W.) and PALMER (I.S.), 1957.- Selenium poisoning. Metabolic interactions of selenate, sulfate and phosphate. J. agric. Fd. Chem., 5, 931-933.

- BRANDEGEE (T.S.), 1876.- The flora of South Western Colorado. U.S. Geol (and Geog.) Surv. Terr., 2, 227-248.
- BROWN (J.M.M.) and de WET (P.J.), 1962.- A preliminary report on the occurrence of selenosis in South Africa and its possible role in the aetiology of Tribulosis (geeldikkop), enzootic icterus and some other disease conditions encountered in the Karoo areas. J. vet. Anim. Husb. Res., 29, 111-135.
- BROWN (S.K.), 1963.- A study of seleniferous compounds of Stanleya bipinnata (Desert Prince's Plume). M.S. Thesis. University of Wyoming, Laramie., 44 p.
- BROYER (T.C.), LEE (D.C.) and ASHER (C.J.), 1966.- Selenium nutrition of green plants. Effect of selenite supply on growth and selenium content of alfalfa and subterranean clover. Plant Physiol., 41, 1425-1428.
- BUR'YANOVA (E.Z.), 1961.- Selenium in the sedimentary rocks of Tuva. Geochem., 7, 669-678.
- BUTLER (G.W.) and PETERSON (P.J.), 1961.- Aspects of the faecal excretion of selenium by sheep. N. Z. J. agric. Res., 4, 484-491.
- BUTLER (G.W.) and PETERSON (P.J.), 1967.- Uptake and metabolism of inorganic forms of selenium-75 by Spirodela oligorrhiza. Aust. J. Biol. Sci., 20, 77-86.
- BYERS (H.G.), 1935.- Selenium occurrence in certain soils in the United States, with a discussion of related topics. Tech. Bull. U.S. Dep. Agric., 482, 1-47.
- BYERS (H.G.), 1936.- Selenium occurrence in certain soils in the United States, with a discussion of related topics. Second report. Tech. Bull. U.S. Dep. Agric., 530, 1-78.
- BYERS (H.G.), 1937.- Selenium in Mexico. Ind. Engng Chem., 29, 1200-1202.

- BYERS (H.G.) and KNIGHT (H.G.), 1935.- Selenium in soils in relation to its presence in vegetation. *Ind. Engng Chem.*, 27, 902-904.
- BYERS (H.G.) and LAKIN (H.W.), 1939.- Selenium in Canada. *Can. J. Res.*, 17, 364-369.
- BYERS (H.G.), MILLER (J.T.), WILLIAMS (K.T.) and LAKIN (H.W.), 1938.- Selenium occurrence in certain soils of the United States, with a discussion of related topics, third report. *Tech. Bull. U.S. Dep. Agric.*, 601, 1-74.
- BYERS (H.G.), WILLIAMS (K.T.) and LAKIN (H.W.), 1936.- Selenium in Hawaii and its probable source in the United States. *Ind. Engng Chem.*, 28, 821-823.
- CAMERON (C.A.), 1880.- Preliminary note on the absorption of selenium by plants. *Scient. Proc. R. Dubl. Soc.*, 2, 231-233.
- CANNON (H.L.), 1952.- The effect of uranium-vanadium deposits on the vegetation of the Colorado Plateau. *Amer. J. Sci.*, 250, 735-770.
- CANNON (H.L.), 1953.- Geobotanical reconnaissance near Grants, New Mexico. *Circ. U.S. geol. Surv.*, 264, 1-8.
- CANNON (H.L.), 1960 a.- The development of botanical methods of prospecting of uranium on the Colorado Plateau. *Bull. U.S. geol. Surv.*, 1085 A 1-49.
- CANNON (H.L.), 1960 b.- Geochemistry of sandstones and related vegetation in the Yellow Cat area of the Thompson district, Grand County, Utah. *Bull. U.S. geol. Surv.*, B 96 - B 97.
- CANNON (H.L.) and STARRETT (W.H.), 1956.- Botanical prospecting for uranium on La Ventana Mesa, Sandoval County, New Mexico. *Bull. U.S. geol. Surv.*, 1009-M, 391-407.

- CARY (E.E.) and ALLAWAY (W.H.), 1973.- Selenium content of field crops grown on selenite-treated soils. *Agric. J.*, 65, 922-925.
- CARY (E.E.), WIECZOREK (G.A.) and ALLAWAY (W.H.), 1967.- Reactions of selenite - selenium added to soils that produce low selenium forages. *Proc. Soil. Sci. Soc. Am.*, 31, 21-26.
- CHEN (D.M.), NIGAM (S.N.) and McCONNELL (W.B.), 1970.- Biosynthesis of S-methylselenocysteine and S-methylcysteine in *Astragalus bisulcatus*. *Can. J. Biochem.*, 48, 1278-1283.
- COLEMAN (R.G.), 1956.- The occurrence of selenium in sulfides from sedimentary rocks of the western United States (Abstr.) *Econ. Geol.*, 51, 112.
- DAVIDSON (W.B.), 1940.- Selenium poisoning. *Can. J. Comp. Med.*, 4, 19-25.
- DAVIDSON (D.F.) and POWERS (H.A.), 1959.- Selenium content of some volcanic rocks from the western United States and Hawaiian Islands. *Bull. U.S. geol. Surv.*, 1084C, 69-81.
- DRAIZE (J.H.) and BEATH (O.A.), 1935.- Observation of the pathology of blind staggers and alkali disease. *Amer. J. vet. Med.*, 86, 753-763.
- DUNNILL (P.M.) and FOWDEN (L.), 1967.- Cité par SHRIFT (A.), 1973.- in "Organic selenium compounds : their chemistry and biology, Klayman-Gunther, New York, 763-814.
- EDWARDS (A.B.) and CARLOS (G.C.), 1954.- The selenium content of some Australian sulphide deposits. *Proc. Aust. Inst. Min. Metall.*, 172, 31-64.
- EHLIG (C.F.), ALLAWAY (W.H.), CARY (E.E.) and KUBOTA (J.), 1968.- Differences among plant species in selenium accumulation from soils low in exchangeable selenium. *Agric. J.*, 60, 43-47.
- EVANS (C.S.), ASHER (C.J.) and JOHNSON (C.M.), 1968.- Isolation of dimethyl diselenide and other volatile selenium compounds from *Astragalus racemosus* (Pursh). *Aust. J. biol. Sci.*, 21, 13-20.

- FALCONE (G.) and NICKERSON (W.J.), 1960.- Metabolism of selenite and mechanism of inhibitory action of selenite on yeasts. *G. Microbiol.*, 8, 129-150.
- FALCONE (G.) and NICKERSON (W.J.), 1963.- Reduction of selenite in intact yeast cells and cell-free preparations. *J. Bact.*, 85, 754-762.
- FELS (I.G.) and CHELDELIN (V.H.), 1948.- Methionine in selenium poisoning. *J. biol. Chem.*, 176, 819-828.
- FELS (I.G.) and CHELDELIN (V.H.), 1949.- Selenate inhibition studies. II. The reversal of selenate inhibition in *E. coli*. *Archs Biochem. Biophys.*, 22, 323-324.
- FELS (I.G.) and CHELDELIN (V.H.), 1950.- Selenate inhibition studies. IV. Biochemical basis of selenate toxicity in yeast. *J. biol. Chem.*, 185, 803-811.
- FLEISCHER (M.), 1955.- Minor elements in some sulfide minerals. *Econ. Geol.*, 50 (Pt.2), 970-1024.
- FLEMING (G.A.), 1962 a.- Some factors affecting the uptake of selenium by plants. *Ir. J. agric. Res.*, 1, 131-138.
- FLEMING (G.A.), 1962 b.- Selenium in Irish soils and plants. *Soil Sci.*, 94, 28-35.
- FLEMING (G.A.), 1965.- Trace elements in plants with particular reference to pasture species. *Outl. Agric.*, 4, 270-285.
- FLEMING (G.A.) and WALSH (T.), 1957.- Selenium occurrence in certain Irish soils and its toxic effects on animals. *Proc. R. Ir. Acad.*, 58, 151-166.
- FRANKE (K.W.), 1934 a.- A new toxicant occurring naturally in certain samples of plant foodstuffs. I. Results obtained in preliminary feeding trials. *J. Nutr.*, 8, 597-608.

- FRANKE (K.W.), 1934 b.-A new toxicant occurring naturally in certain samples of plant foodstuffs. II. The occurrence of the toxicant in the protein fraction. *J. Nutr.*, 8, 609-613.
- FRANKE (K.W.) and PAINTER (E.P.), 1936.- Selenium in proteins from toxic foodstuffs. I. Remarks on the occurrence and nature of the selenium present in a number of foodstuffs or their derived products. *Cereal Chem.*, 13, 67-70.
- FRANKE (K.W.) and PAINTER (E.P.), 1937.- Effect of sulfur additions on seleniferous soils. Binding of selenium by soil. *Ind. Engng. Chem.*, 29, 591-595.
- FUJIC (B.) and KORDZALIC (P.), 1963.- Cité par LAMAND (M.), 1966.- Dystrophies musculaires des jeunes ruminants. *Ann. Nutr. Aliment.*, 20 (3), 13-39.
- GANJE (T.J.) and WHITEHEAD (E.I.), 1958.- Selenium uptake by plants as affected by the forms of selenium in soils. *Proc. S. Dak. Acad. Sci.*, 37, 85-88.
- GANTHER (H.E.) and CORCORAN (C.), 1969.- Selenotrisulfides. II. Cross-linking of reduced pancreatic ribonuclease with selenium. *Biochem.*, 8, 2557-2563.
- GARDINER (M.R.) and GORMAN (R.C.), 1963.- Further observations on plant selenium levels in Western Australia. *Aust. J. exp. Agric. Anim. Husb.*, 3, 284-290.
- GAVELIN (S.), 1955.- Sulphide mineralization in the Skellefte district, northern Sweden and its relation to regional granitization. *Econ. Geol.*, 50, 814-831.
- GEERING (H.R.), CARY (E.E.), JONES (L.H.P.) and ALLAWAY (W.H.), 1968.- Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 32, 35-40.
- GELENCSEER (F.) and TOTH (B.), 1965.- Cité par LAMAND (M.), 1966.- Dystrophies musculaires des jeunes ruminants. *Ann. Nutr. Aliment.*, 20 (3), 13-39.

- GEROV (K.), PAVLOV (N.) and CHUSHKOV (P.), 1961.- Cité par LAMAND (M.), 1966.- Dystrophies musculaires des jeunes ruminants. Ann. Nutr. Aliment., 20 (3), 13-39.
- GILE (P.L.) and LAKIN (H.W.), 1941.- Effect of different soil colloids on the toxicity of sodium selenite to millet. J. agric. Res., 63, 559-581.
- GILE (P.L.), LAKIN (H.W.) and BYERS (H.G.), 1938.- Effect of different soil colloids and whole soils on the toxicity of sodium selenate to millet. J. agric. Res., 57, 1-20.
- GISSEL-NIELSEN (G.), 1970.- Loss of selenium in drying and storage of agronomic plant species. Pl. Soil, 32, 242-245.
- GISSEL-NIELSEN (G.) and BISBJERG (B.), 1970.- The uptake of applied selenium by agricultural plants. The utilization of various selenium compounds. Pl. Soil, 32, 382-396.
- GRAHAM MARR (T.), SHARMAN (G.A.M.) and BLAXTER (K.L.), 1956.- A note on the occurrence of muscular dystrophy in hogs in the north of Scotland. Vet. Rec., 68, 408-410.
- GRANT (A.B.), 1965.- Pasture top-dressing with selenium. N.Z. J. agric. Res., 8, 3, 681-690.
- HAMILTON (J.W.) and BEATH (O.A.), 1963 a.- Uptake of available selenium by certain range plants. J. Range Mgmt., 16, 261-264.
- HAMILTON (J.W.) and BEATH (O.A.), 1963 b.- Selenium uptake and conversion by certain crop plants. Agric. J., 55, 528-531.
- HAMILTON (J.W.) and BEATH (O.A.), 1964.- Amount and chemical form of selenium in vegetable plants. J. agric. Fd. Chem., 12, 371-374.
- HARTLEY (W.J.) and GRANT (A.B.), 1961.- A review of selenium responsive diseases of New Zealand livestock. Fedn. Proc., 20, 679-688.

- HERSHEY (A.L.), 1945.- Some poisonous plant problems of New Mexico. Bull. New Mex. agric. Exp. Stn., 322, 1-23.
- HOAGLAND (D.H.) and ARNON (D.I.), 1938.- The water culture method for growing plants without soil. Bull. Calif. agric. Exp. Stn., 347, 39.
- HORN (M.J.), 1934.- Qualitative method for selenium in organic compounds. Ind. Engng Chem. Analyt. Edn., 6, 34-35.
- HORN (M.J.) and JONES (D.B.), 1941.- Isolation from A. pectinatus of a crystalline amino acid complex containing selenium and sulfur. J. Biol. Chem., 139, 649-660.
- HORN (M.J.), NELSON (E.M.), and JONES (D.B.), 1936.- Toxic wheat grown on soils containing selenium. Cereal Chem., 13, 126-139.
- HOUGH (G.J.), GILE (P.L.) and FOSTER (Z.C.), 1941.- Rock weathering and soil profile development in the Hawaiian Islands. Tech. Bull. U.S. Dep. Agric., 752, 1-43.
- HURD-KARRER (A.M.), 1934.- Selenium injury to wheat plants and its inhibition by sulfur. J. agric. Res., 49, 343-357.
- HURD-KARRER (A.M.), 1935.- Factors affecting the absorption of selenium from soils by plants. J. agric. Res., 50, 413-427.
- HURD-KARRER (A.M.), 1936 a.- Toxicity of selenium containing plants to aphids. Science, 84, 252.
- HURD-KARRER (A.M.), 1936 b.- Selenium absorption by plants and their resulting toxicity to animals. Rep. Smithson. Inst., 3348, 289-301.
- HURD-KARRER (A.M.), 1937.- Selenium absorption by crop plants as related to their sulfur requirement. J. agric. Res., 54, 601-608.
- HURD-KARRER (A.M.), 1938.- Relation of sulphate to selenium absorption by plants. Amer. J. Bot., 25, 666-675.

- HYLMO (B.), 1953.- Transpiration and ion accumulation. *Physiol. Plant.*, 6, 333-405.
- JACOBS (A.L.), 1963.- The isolation and identification of a seleno amino-acid from corn. Ph.D. Thesis, Columbia Univ. Mich. Stud. scient. Ser., 62, 5-183.
- JENKINS (K.J.) and HIDIROGLOU (M.), 1967.- The incorporation of <sup>75</sup>Se-selenite into dystrophogenic pasture grass. *Can. J. Biochem.*, 45, 1027-1040.
- JOHNSON (C.M.), ASHER (C.J.) and BROYER (T.C.), 1967.- Distribution of selenium in plants. In symposium "Selenium in Biomedicine", Ed. AVI Publishing Co., Westport Conn., 57-75.
- JONES (M.E.), 1895.- Contribution to western botany n° VII. *Proc. Calif. Acad. Sci.*, 5, 611-732.
- JONES (M.E.), 1923.- Revision of North American species of Astragalus. Salt Lake City (Publishing by author).
- JONES (H.) and EAGLES (J.E.), 1962.- Incorporation of assimilated carbon into the walls of xylem elements. *Nature*, 195, 472-473.
- KAISER (E.P.), 1954.- Selenium in sulfide ores. *Bull. geol. Soc. Am.*, 65, 1379.
- KAMFFER (R.M.) and ANCONA (L.), 1942.- A contribution to the knowledge of plants poisonous to livestock in Mexico, Astragalus. *Pecuarío Inst. Rev.*, 1, 1-46.
- KELLUM (L.B.), IMLAY (R.W.) and KANE (W.G.), 1936.- Evolution of the Coahuila peninsula, Mexico. *Bull. geol. Soc. Am.*, 47, 969-1008.
- KERDEL-VEGAS (F.), 1964.- Efecto Depilatorio del "Coco de Mono" (Lecythis Ollaria) Separata de la Revista Dermatologia venez., 4, 110-185.

- KLUG (H.L.), PETERSEN (D.F.) and MOXON (A.L.), 1949.- The toxicity of selenium analogues of cystine and methionine. Proc. S. Dak. Acad. Sci., 28, 117-120.
- KNIGHT (S.H.), 1937.- Occurrence of selenium and seleniferous vegetation in Wyoming. I. The rocks of Wyoming and their relations to the selenium problem. Bull. Wyo. agric. Exp. Stn., 221, 2-27.
- KNIGHT (S.H.) and BEATH (O.A.), 1937.- Occurrence of selenium in seleniferous vegetation in Wyoming. I and II. Bull. Wyo. agric. Exp. Stn., 221, 3-64.
- KNOTT (S.G.), McCRAY (C.W.R.) and HALL (W.T.K.), 1958.- Selenium poisoning in horses in North Queensland. Bull. Div. Anim. Ind. Qd., 41, 1-16.
- KUBOTA (J.), ALLAWAY (W.H.), CARTER (D.L.), CARY (E.E.) and LAZAR (V.A.), 1967.- Selenium in crops in U.S. in relation to Selenium responsive diseases of animals. J. agric. Fd. Chem., 15, 448-453.
- LAKIN (H.W.), 1961.- Selenium in agriculture. Geochemistry of selenium in relation to agriculture. U.S. Dep. agric. Handbook, 200, 3-12.
- LAKIN (H.W.) and BYERS (H.G.), 1941.- Selenium in wheat and wheat products. Cereal Chem., 18, 73-78.
- LAKIN (H.W.) and BYERS (H.G.), 1948.- Selenium occurrence in certain soils in the United States with a discussion of related topics. 7<sup>th</sup> report. Tech. Bull. U.S. Dep. Agric., 950, 1-36.
- LAKIN (H.W.) and DAVIDSON (D.F.), 1967.- The relation of the geochemistry of selenium to its occurrence in soils. In symposium "Selenium in Biomedicine", Ed. AVI Publishing Co., Wesport Conn., 27-55.
- LAKIN (H.W.) and TRITES (A.R.), 1958.- The behavior of selenium in zone of oxidation. Intern. geol. Congr. 20. Mexico, 1956. Symposium de Exploracion geoquimica, 1, 113-124.
- LAMAND (M.), 1966.- Dystrophies musculaires des jeunes ruminants. Ann. Nutr. Aliment., 20, 13-39.

- LAMAND (M.), 1969 .- Dosage du sélénium dans les produits biologiques et mélanges minéraux alimentaires. Ann. Fals. Exp. Chim., 4-72.
- LAMAND (M.), 1970.- Expansion de la myopathie en France en liaison avec la carence en sélénium des fourrages. C. R. Acad. Agric. France, 56, 604-610.
- LAMAND (M.), 1972.- La carence en sélénium en France. Fourrage, 49, 73.
- LEGGETT (J.E.) and EPSTEIN (E.), 1956.- Kinetics of sulfate absorption by barley roots. Plant Physiol., 31, 222-226.
- LESSARD (J.R.), HIDIROGLOU (M.), CARSON (R.B.) and DERMINE (P.), 1968.- Intra-seasonal variations in the selenium content of various forage crops at Kapuskasing, Ontario. Can. J. Pl. Sci., 48, 581-585.
- LEVINE (V.E.), 1925.- The effect of selenium compounds upon growth and germination in plants. Amer. J. Bot., 12, 82-90.
- LEWIS (B.G.), JOHNSON (C.M.) and DELWICHE (C.C.), 1966.- Release of volatile selenium compounds by plants. J. agric. Fd. Chem., 14, 638-640.
- LIPMAN (J.G.) and WAKSMAN (S.A.), 1923.- The oxidation of selenium by a new group of autotrophic microorganisms. Science, 57, 60.
- MAHL (M.C.) and WHITEHEAD (E.I.), 1961.- Relationship between selenite and phosphate uptakes in respiring yeast cells. Proc. S. Dak. Acad. Sci., 40, 93-97.
- MARTIN (A.L.), 1936.- Toxicity of selenium to plants on animals. Amer. J. Bot., 23, 471-483.
- MARTIN (J.L.) and GERLACH (M.L.), 1969.- Separate elution by ion-exchange chromatography of some biologically important selenoamino acids. Analyt. Biochem., 29, 257-264.
- MARTIN (J.L.), SHRIFT (A.) and GERLACH (M.L.), 1971.- Use of <sup>75</sup>Se-selenite for the study of selenium metabolism in Astragalus. Phytochem., 10, 945-952.

- Mc COLLOCH (R.J.), HAMILTON (J.W.) and BROWN (S.K.), 1963.- An apparent seleniferous leaf wax from Stanleya bipinnata. Biochem. biophys. Res. commun., 11, 7-13.
- MILLER (J.T.) and BYERS (H.G.), 1935.- A selenium spring. Ind. Engng. Chem. News Edn., 13, 456.
- MILLER (J.T.) and BYERS (H.G.), 1937.- Selenium in plants in relation to its occurrence in soils. J. Agric. Res., 55, 59-68.
- MOXON (A.L.), 1937.- Alkali disease or selenium poisoning. Bull. S. Dak. agric. Exp. Stn., 311, 1-91.
- MOXON (A.L.), OLSON (O.E.), SEARIGHT (W.V.) and SANDALS (K.M.), 1938.- The stratigraphic distribution of selenium in the Cretaceous formations of South Dakota and the selenium content of some associated vegetation. Amer. J. Bot., 25, 794-809.
- MOXON (A.L.), OLSON (O.E.), WHITEHEAD (E.I.), HILMOE (R.J.) and WHITE (S.N.), 1943.- Selenium distribution in milled seleniferous wheats. Cereal Chem., 20, 376-380.
- MOXON (A.L.), OLSON (O.E.) and SEARIGHT (W.V.), 1950.- Selenium in rocks, soils and plants. Tech. Bull. S. Dak. agric. Exp. Stn., 2, 1-93.
- MOXON (A.L.) and RHIAN (M.), 1938.- Loss of selenium by various grains during storage. Proc. S. Dak. Acad. Sci., 18, 20-22.
- MURATA (K.J.), 1966.- An acid fumarolic gas from Kilauea Iki, Hawaii, Prof. Pap. U.S. geol. Surv., 537 C.
- MURDOCH (J.) and WEBB (R.W.), 1956.- Minerals of California. Bull. Div. Mines Calif., 173, 239-327.
- MUTH (O.H.) and ALLAWAY (W.H.), 1963.- The relationship of white muscle disease to the distribution of naturally occurring selenium. J. Am. vet. med. Ass., 142, 1379-1384.

- MUTH (O.H.), OLDFIELD (J.E.), REMMERT (L.F.) and SCHUBERT (J.R.), 1958.- Effect of selenium and vitamin E on white muscle disease. *Science*, 128, 1090.
- NELSON (E.M.), HURD-KARRER (A.M.) and ROBINSON (W.O.), 1933.- Selenium as an insecticide. *Science*, 78, 124.
- NEWBERRY (J.S.), 1881.- The silver reef sandstones. *Engng. Min. J.*, 31, 4-5.
- NIGAM (S.N.) and McCONNELL (W.B.), 1969.- Selenoamino compounds from *Astragalus bisulcatus*. Isolation and identification of  $\gamma$ -L-glutamyl-Semethyl-Seleno-L-cysteine. *Biochim. biophys. Acta*, 192, 185-190.
- NIGAM (S.N.), TU (J.I.) and McCONNELL (W.B.), 1969.- Distribution of selenomethylselenocysteine and some other amino acids in species of *Astragalus* with special reference to their distribution during the growth of *A. bisulcatus*. *Phytochem.*, 8, 1161-1165.
- NORTH (W.R.) and BARTRAM (M.T.), 1953.- The efficiency of selenite broth of different compositions in the isolation of *Salmonella*. *Appl. Microbiol.* 1, 130-134.
- OKSANEN (H.E.), 1965.- Studies on nutritional muscular degeneration (N.M.D.) in ruminants. *Acta vet. scand.*, 6, suppl. 2, 110 p.
- OLIVARES (G.J.), ARONOW (L.) and KERDEL-VEGAS (F.), 1967.- Extracting of seleno-cystathionine and its identification by activation analysis. *Acta scient. venez.*, 18, 9-12.
- OLSON (O.E.), JORNLIN (D.F.) and MOXON (A.L.), 1942 a.- Field studies on methods for determining availability of selenium to plants. *Soil Sci.*, 53, 365-368.
- OLSON (O.E.), JORNLIN (D.F.) and MOXON (A.L.), 1942 b.- The selenium content of vegetation and the mapping of seleniferous soils. *J. Amer. Soc. Agron.*, 34, 607-615.

- OLSON (O.E.) and MOXON (A.L.), 1939.- The availability to crop plants of different forms of selenium in the soil. *Soil Sci.*, 47, 305-311.
- OLSON (O.E.), NOVACEK (E.J.), WHITEHEAD (E.I.) and PALMER (I.S.), 1970.- Investigation on selenium in wheat. *Phytochem.*, 9, 1181-1188.
- OLSON (O.E.), SISSON (L.L.) and MOXON (A.L.), 1940.- Absorption of selenium and arsenic by plants from soils under natural conditions. *Soil Sci.*, 50, 115-118.
- O'MOORE (L.B.), 1951-52.- Some effects of mineral imbalance in herbage on the health of grazing stock. *Ir. vet. J.*, 5 - 6, 392-404.
- OPIENSKA-BLAUTH (J.) and IWANOWSKI (H.), 1952.- The effect of selenite on the growth and glucose metabolism in liquid cultures of Escherichia coli. *Acta microbiol. pol.*, 1, 273-290.
- ORTIZ (P.D.S.) and CARRASQUERO (R.A.), 1968.- Possible seleniferous areas of Venezuela. *Agr. Trop. (Marcay, Venez.)*. Se and Te Abstr. Vol. 18, 369-377.
- PAINTER (E.P.) and FRANKE (K.W.), 1940.- On the relationship of selenium to sulfur and nitrogen deposition in cereals. *Amer. J. Bot.*, 27, 336-339.
- PATEL (C.A.) and MEHTA (B.V.), 1970.- Selenium status of soils and common fodders in Gujarat. *Indian J. Agric. Sci.*, 40, 389-399.
- PERKINS (A.T.) and KING (H.H.), 1938.- Selenium and Tenmarq wheat. *J. Amer. Soc. Agron.*, 30, 664-667.
- PERSSON (P.J.) and BINGEFORS (S.), 1956.- Crude protein and fat content of white and black oats in trials at the Ultuna branch station of the Swedish seed Association. *Sver. Utsades.*, 66, 174-181.
- PETERSON (P.J.) and BUTLER (G.W.), 1962.- The uptake and assimilation of selenite by higher plants. *Aust. J. Biol. Sci.*, 15, 126-146.

- PETERSON (P.J.) and BUTLER (G.W.), 1966.- Colloidal selenium-75 availability to three pasture species in pot culture. *Nature*, 212, 961-962.
- PETERSON (P.J.) and BUTLER (G.W.), 1967.- Significance of selenocystathionine in an Australian selenium accumulating plant, *Neptunia amplexicaulis*. *Nature*, 213, 599-600.
- PETERSON (P.J.) and BUTLER (G.W.), 1971.- The occurrence of selenocystathionine in *Morinda reticulata* Benth., a toxic seleniferous plant. *Aust. J. biol. Sci.*, 24, 175-177.
- PORTER (C.L.), 1939.- A revision of the subgenus *diholcos* of the genus *Astragalus*. *Amer. J. Bot.*, 26, 690-693.
- POSTGATE (J.R.), 1949.- Competitive inhibition of sulfate reduction by selenate. *Nature*, 164, 670-671.
- POSTGATE (J.R.), 1952.- Competitive and non-competitive inhibitors of bacterial sulfate reduction. *J. gen. Microbiol.*, 6, 128-142.
- PUGSLEY (C.W.) and COX (T.H.), 1937.- Selenium problems in South Dakota. *South Dakota State Planning Board*, 1-30.
- RADER (L.F.) and HILL (W.L.), 1935.- Occurrence of selenium in natural phosphates, superphosphates and phosphoric acid. *J. agric. Res.*, 51, 1071-1083.
- RAVIKOVITCH (S.) and MARGOLIN (M.), 1957 (a).- Selenium in soils and plants. *Ktavim. Series 145-E*, 7, 41-52.
- RAVIKOVITCH (S.) and MARGOLIN (M.), 1957 (b).- Hindering effects of barium chloride and calcium sulfate on selenium absorption by alfalfa. *Israel Sci. Soc. Conv. Proc. 2, Biol. and geol. Bull.* 6 B, 265.
- ROBERTS (R.C.) et al. 1942.- Soil survey of Puerto Rico. *U.S. Dep. Agric. Soil Surv. Ser. 1936*, 8, 503.
- ROBINSON (W.O.), 1933.- Determination of selenium in wheat and soils. *J. Ass. off. agric. Chem.*, 16, 423-424.

- ROBINSON (S.C.), 1950.- Mineralogy of the Goldfields district, Saskatchewan. Geol. Surv. Pap. Can., 50, 1-38.
- ROSENFELD (I.) and BEATH (O.A.), 1964.- Selenium. Geobotany, biochemistry, toxicity and nutrition. Academic Press, New York and London, 411 p.
- ROSENFELD (I.) and EPPSON (H.F.), 1962.- Part II. Translocation of radioactive selenium in Astragalus bisulcatus. Bull. Wyo. agric. Exp. Stn., 385, 21-25.
- SAPOZHNIKOV (D.I.), 1937.- The exchange of sulphur by selenium during the photoreduction of  $H_2CO_3$  by purple sulfur bacteria. Microbiol. (U.R.S.S.), 6, 643-644.
- SCHREINER (O.) and SULLIVAN (M.X.), 1910.- Studies in soil oxidation. Bull. Div. Soils U.S. Dep. Agric., 73, 2137-2138.
- SCHWARZ (K.) and FOLTZ (C.M.), 1957.- Selenium as an integral part of Factor III against dietary necrotic liver degeneration. J. Amer. Chem. Soc., 79, 3292-3293.
- SCOTT (M.L.), 1962.- Selenium in: COMAR (C.L.) and BRONNER (T.), Mineral metabolism, II, 4 vol., Academic Press, New-York, London.
- SEARIGHT (W.V.) and MOXON (A.L.), 1945.- Selenium in glacial and associated deposits. Tech. Bull. S. Dak. agric. Exp. Stn., N°5, 1-33.
- SEARIGHT (W.V.), MOXON (A.L.), HILMOE (R.J.), and WHITEHEAD (E.I.), 1946.- Occurrence of selenium in Pleistocene deposits and their derivatives in South Dakota. Soil Sci., 61, 455-463.
- SHANNON (E.V.), 1920.- An occurrence of naumannite in Idaho. Amer. J. Sci., 50, 390-391.
- SHARMAN (G.A.M.), 1960.- Selenium in animal health. Proc. Nutr. Soc., 19, 169-172.
- SHARMAN (G.A.M.), BLAXTER (K.L.) and WILSON (R.S.), 1959.- Prevention of enzootic muscular dystrophy by selenium administration. Vet. Rec., 71, 536.

- SHRIFT (A.), 1954.- Sulfur-selenium antagonism. I. Antimetabolite action of selenate on the growth of Chlorella vulgaris. Amer. J. Bot., 41, 223-230.
- SHRIFT (A.), 1969.- Aspects of selenium metabolism in higher plants. A. Rev. Pl. Physiol. 20, 475-494.
- SHRIFT (A.), 1973.- Metabolism of selenium by plants and microorganisms. in : Organic selenium compounds : their chemistry and biology, Klayman-Gunther, New York, 763-814.
- SHRIFT (A.) and VIRUPAKSHA (T.K.), 1965.- Seleno-amino acids in selenium-accumulating plants. Biochim. biophys. Acta, 100, 65-75.
- SLAGSVOLD (L.) and LUND-LARSEN (H.), 1934.- Myositis in lambs, calves and young cattle. Norsk Vet Tidsskr., 46, 529-547.
- SPÄRE (C.G.) and VIRTANEN (A.L.), 1964.- On the occurrence of free selenium containing amino acids in onion (Allium cepa). Acta chem. scand., 18, 280-282.
- STEIN (M.A.), 1912.- Through the Richtohofen Range of the Nan-Shan. "Ruins of Desert Cathay". Chapter 77, 202 p., Macmillan, London.
- STOKLASA (J.), 1922.- Über die Einwirkung des selens auf den Bau - und Betriebs-stoffwechsel der Pflanze bei Anwesenheit der Radioaktivität der luft und des Bodens. Biochem. Z., 130, 604-643.
- SWAINE (D.J.), 1955.- The trace-element content of soils. Commonwealth Bur. Soil Sci. (Gt. Brit.) Tech. Comm., 48, 91-99.
- THORVALDSON (T.) and JOHNSON (L.R.), 1940.- The selenium content of Saskatchewan wheat. Can. J. Res. S.B., 18, 138-150.
- TITOV (G.I.), 1963.- Cité par LAMAND (M.), 1966.- Dystrophies musculaires des jeunes ruminants. Ann. Nutr. Aliment., 20, 13-39.

- TRELEASE (S.F.), 1942.- Identification of selenium indicator species of Astragalus by germination tests. *Science*, 95, 656-657.
- TRELEASE (S.F.), 1945.- Selenium in soils, plants and animals. *Soil Sci.*, 60, 125-131.
- TRELEASE (S.F.) and BEATH (O.A.), 1949.- Selenium, its geological occurrence and its biological effects in relation to botany chemistry, agriculture, nutrition and medicine. Published for the authors by Champlain Printers, 292 p.
- TRELEASE (S.F.), GREENFIELD (S.S.) and DI SOMMA(A.A.), 1942.- Absorption of selenium by corn from Astragalus extracts and solutions containing proteins. *Science*, 96, 234-235.
- TRELEASE (S.F.) and GREENFIELD (S.S.), 1944:- Influence of plant extracts, proteins and amino acids on the accumulation of selenium in plants. *Amer. J. Bot.*, 31, 630-638.
- TRELEASE (S.F.) and TRELEASE (H.M.), 1938.- Selenium as a stimulating and possibly essential element for indicator plants. *Amer. J. Bot.*, 25, 372-380.
- TRELEASE (S.F.) and TRELEASE (H.M.), 1939.- Physiological differentiation in Astragalus with reference to selenium. *Amer. J. Bot.*, 26, 530-535.
- TRELEASE (S.F.) and DI SOMMA (A.A.), 1944.- Selenium accumulation by corn as influenced by plant extracts. *Amer. J. Bot.*, 31, 544-550.
- TSUGE (T.) and TERADA (S.), 1950.- The selenium content of pyrites and soils in Japan. *J. agric. Chem. Soc. Japan*, 23, 421-425.
- TWEEDIE (J.W.) and SEGAL (I.H.), 1970.- Specificity of transport processes for sulfur, selenium and molybdenum anions by filamentous fungi. *Biochim. biophys. Acta*, 196, 95-106.
- ULRICH (J.M.) and SHRIFT (A.), 1968.- Selenium absorption by excised Astragalus roots. *Plant Physiol.*, 43, 14-20.

- VERDES (N.), 1962.- Cité par LAMAND (M.), 1966.- Dystrophies musculaires des jeunes ruminants. Ann. Nutr. Aliment., 20, 13-39.
- VINE (J.E.) and PRICHARD (G.E.), 1954.- Uranium in the Poison Basin area, Carbon County, Wyoming. Circ. U.S. geol. Surv., 344, 1-8.
- VINOGRADOV (A.P.), 1959.- The geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in soils. 2<sup>nd</sup> Edition. Consultants Bureau, Inc., New York, 209 p.
- VIRUPAKSHA (T.K.) and SHRIFT (A.), 1963.- Biosynthesis of selenocystathionine from selenate in Stanleya pinnata. Biochem. biophys. Acta, 74, 791-793.
- VIRUPAKSHA (T.K.) and SHRIFT (A.), 1965.- Biochemical differences between selenium accumulator and non-accumulator Astragalus species. Biochim. biophys. Acta, 107, 69-80.
- VIRUPAKSHA (T.K.), SHRIFT (A.) and TARVER (H.), 1966.- Metabolism of selenomethionine in selenium accumulator and non-accumulator Astragalus species. Biochim. biophys. Acta, 130, 45-55.
- VON SCHARRER (K.) and SCHROPP (W.), 1950.- Cité par SHRIFT, 1973 in : Organic selenium compounds : their chemistry and biology, Klayman - Gunther, New York, 763-814.
- WALKER (O.J.), HARRIS (W.E.) and ROSSI (M.), 1941.- Selenium in soils, grains and plants in Alberta. Can. J. Res., 19 B, 173-178.
- WALSH (T.), FLEMING (G.A.), O'CONNOR (R.) and SWEENEY (A.), 1951.- Selenium toxicity associated with an Irish soil series. Nature, 168, 881-882.
- WALSH (T.) and FLEMING (G.A.), 1952.- Selenium levels in rocks, soils and herbage from a high selenium locality in Ireland. Trans. Intern. Soc. Soil Sci. Comm. II and IV, 2, 178-185.

- WATKINSON (J.H.), 1964.- A selenium accumulating plant of the humid regions : Amanita muscaria. *Nature*, 202, 1239-1240.
- WATKINSON (J.H.), 1966.- Fluorometric determination of selenium in biological material with 2,3-diamino-naphtalene. *Analyt. Chem.*, 38, 92-97.
- WEISSMAN (G.S.) and TRELEASE (S.F.), 1955.- Influence of sulfur on the toxicity of selenium to Aspergillus. *Amer. J. Bot.*, 42, 489-495.
- WILLIAMS (K.T.), 1937.- Selenium and its relation to soil, plants and animals. *Tabul. biol.*, 14, 194-208.
- WILLIAMS (K.T.), 1938.- Selenium in soils. *Yb. Agric. U.S. Dep. Agric.* House doc. 398, 75<sup>th</sup> Congr., 2<sup>nd</sup> Sess., 830-834.
- WILLIAMS (K.T.) and BYERS (H.G.), 1934.- Occurrence of selenium in pyrites. *Ind. Engng Chem., Analyt. Edn.*, 6, 296-297.
- WILLIAMS (K.T.) and BYERS (H.G.), 1936.- Selenium compounds in soils. *Ind. Engng. Chem.*, 28, 912-914.
- WILLIAMS (K.T.), LAKIN (H.W.) and BYERS (H.G.), 1940.- Selenium occurrence in certain soils in the United States with a discussion of related topics, 4<sup>th</sup> report. *Tech. Bull. U.S. Dep. Agric.*, 702, 1-59.
- WILLIAMS (K.T.), LAKIN (H.W.) and BYERS (H.G.), 1941.- Selenium occurrence in certain soils in the United States, with a discussion of related topics, 5<sup>th</sup> report. *Tech. Bull. U.S. Dep. Agric.*, 758, 1941.
- WILLS (G.), 1857.- "Compendio de geologia", Capitulo VIII, Imprenta Ortiz, Bogota, 28-41.
- WOOTON (E.O.) and STANDLEY (P.C.), 1915.- Flora of New Mexico. *Centr. U.S. natn. Herb.*, 19, 1-794.
- YAMAMOTO (L.A.) and SEGEL (I.H.), 1966.- The inorganic sulfate transport system of Penicillium chrysogenum. *Archs Biochem. Biophys.*, 114, 523-538.

ZIEBUR (N.K.) and SHRIFT (A.), 1971.- Response to selenium by callus cultures derived from Astragalus species. *Plant Physiol.*, 47, 545-550.

## P L A N C H E I

=====

Figure 3a : stade de développement des plantes prélevées 30 mn (lot A), 1 h (lot B), 3 h (lot C) et 24 h (lot D) après le début de l'absorption.

(durée de l'absorption pour le lot D : 3 heures)

Figure 3b : lot E, plante prélevée 5 jours après le début de l'absorption

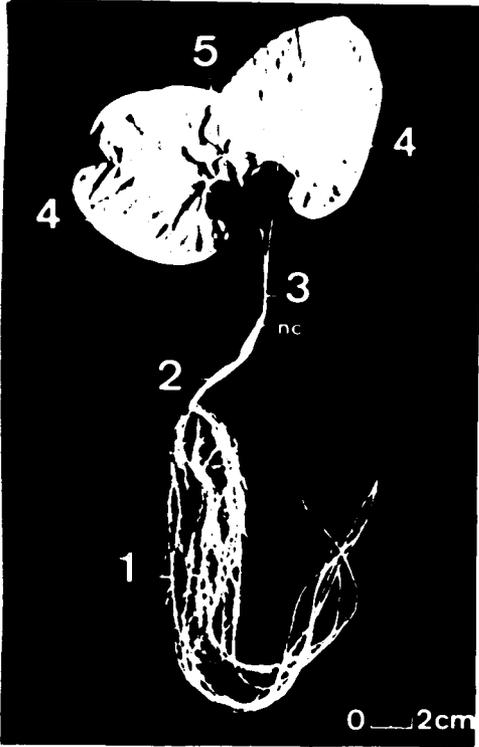
(durée de l'absorption : 3 heures)

Figure 3c : lot F, plante prélevée 19 jours après le début de l'absorption

(durée de l'absorption : 3 heures)

- 1 : racine
- 2 : hypocotyle
- 3 : épicotyle et noeud cotylédonaire
- 4 : feuilles simples
- 5 : 1° et 2° feuilles trifoliolées
- 6 : autres feuilles trifoliolées
- 7 : fleurs, fruits, pédoncules floraux, bourgeons axillaires et apicaux.



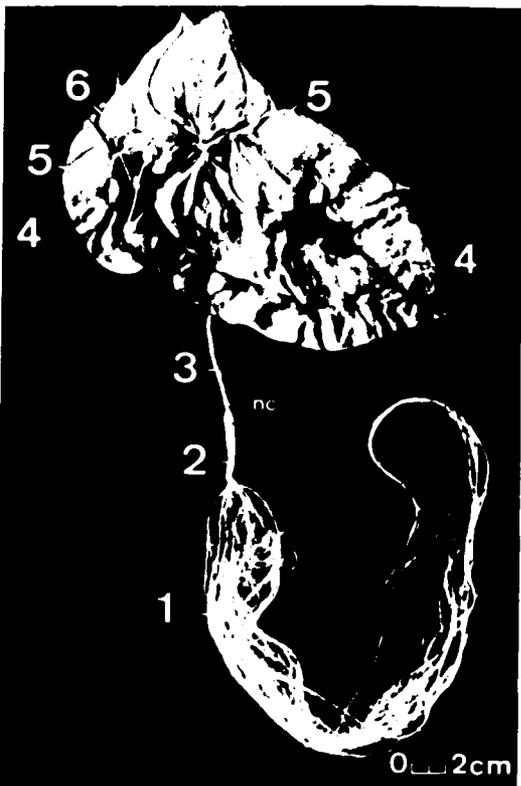


← 3a (Lots A-B-C-D)



← 3b (Lot E)

↑ 3c (Lot F)



## P L A N C H E II

=====

Figure 7 : autoradiographie d'un échantillon de Phaseolus vulgaris carencé en soufre, récolté 30 mn après le début de l'absorption du sélénate-<sup>75</sup>Se.

Temps d'exposition : 8 jours (film Kodirex).

Notation : F, feuille.

Figure 8 : haricot carencé en soufre récolté 3 heures après le début de l'absorption du sélénate-<sup>75</sup>Se.

Temps d'exposition : 9 jours (film Kodirex)

Notation : F, feuille; nc, noeud cotylédonaire.

Figure 9 : haricot non carencé en soufre, prélevé 3 heures après le début de l'absorption du sélénate-<sup>75</sup>Se.

Temps d'exposition : 30 jours (film Kodirex).

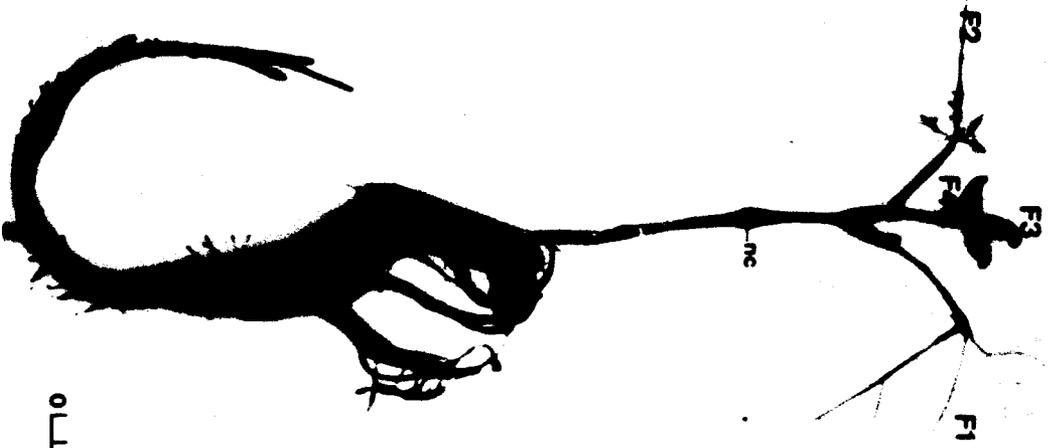
Notation : F, feuille ; nc, noeud cotylédonaire.





0 1 2 cm

8



0 1 2 cm

9



0 1 2 cm



## P L A N C H E III

=====

Figure 10 : haricot carencé en soufre, récolté 5 jours après l'absorption du sélénate-<sup>75</sup>Se.

Temps d'exposition : 9 Jours .

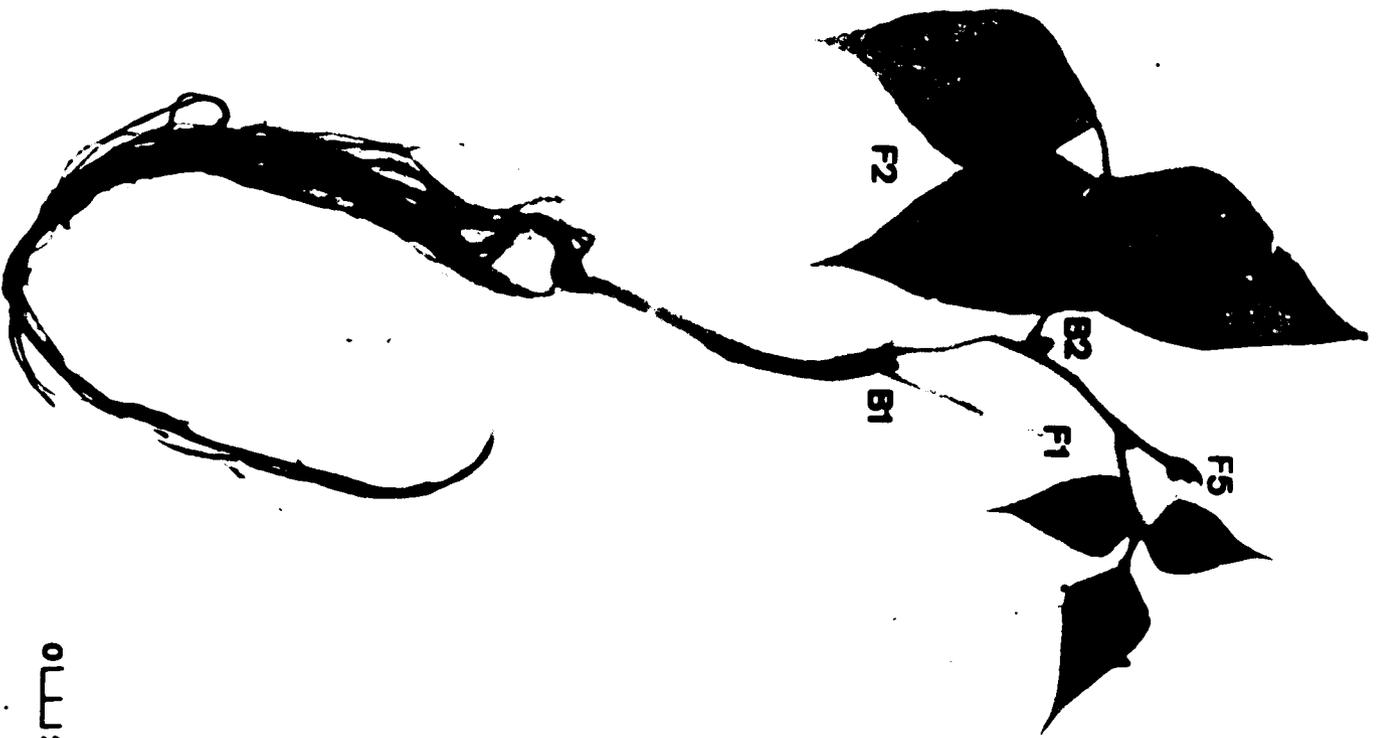
Notation : F, feuille, B, bourgeon.

Figure 11 : haricot non carencé en soufre prélevé 5 jours après l'absorption du sélénate-<sup>75</sup>Se.

Temps d'exposition : 30 jours .

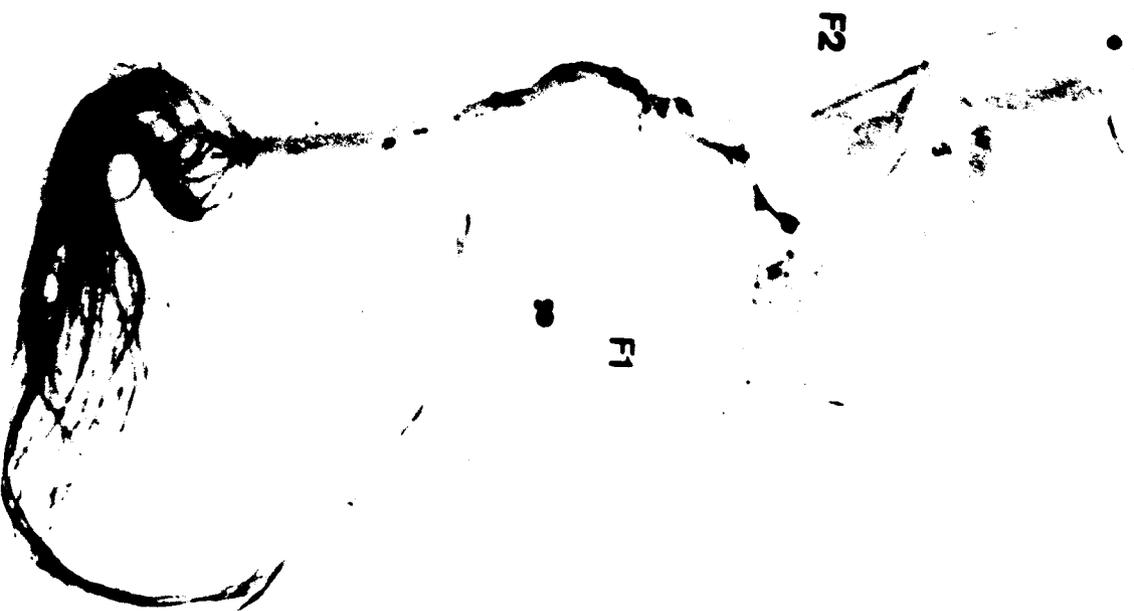
Notation : F, feuille.





10

0 1 2 cm



11

0 1 2 cm



## P L A N C H E I V

=====

Figure 12 : haricot carencé en soufre, récolté 19 jours après l'absorption  
du sélénate-<sup>75</sup>Se.

Temps d'exposition : 9 jours.



0 2 cm



PLANCHE V

=====

Figure 13 : haricot carencé en soufre récolté 3 heures après le début de l'absorption du sulfate-<sup>35</sup>S.

Temps d'exposition : 7 jours .

Notation : F, feuille; nc, noeud cotylédonaire.

Figure 14 : haricot non carencé en soufre, prélevé 3 heures après le début de l'absorption du sulfate-<sup>35</sup>S.

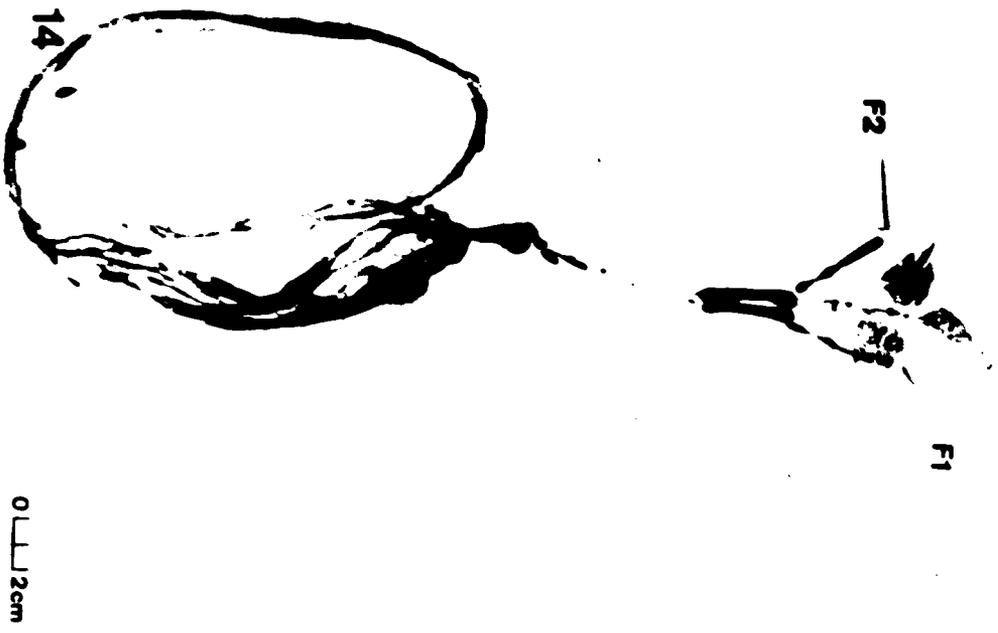
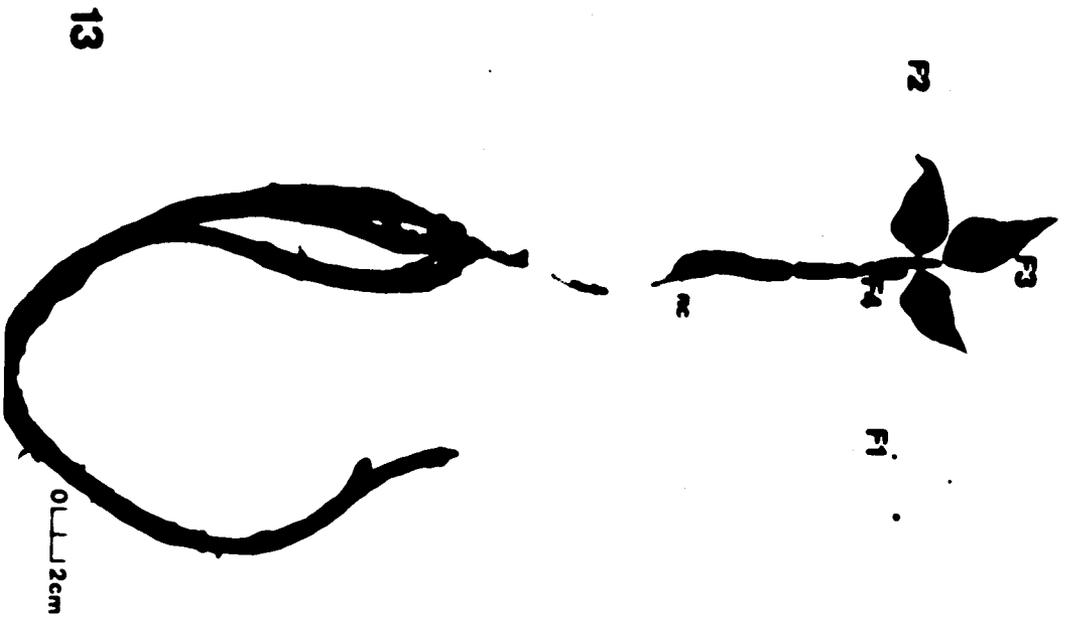
Temps d'exposition : 20 jours .

Notation : F, feuille.

Figure 15 : haricot carencé en soufre récolté 3 heures après le début de l'absorption du sulfate-<sup>35</sup>S. Avant l'absorption, le pétiole des feuilles adultes F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub> a été congelé sur une longueur de 1 centimètre pendant 10 minutes.

Temps d'exposition : 6 jours .

Notation : F, feuille.



## P L A N C H E VI

=====

Figure 16 : haricot carencé en soufre récolté 1 jour après l'absorption du sulfate-<sup>35</sup>S.

Temps d'exposition : 7 jours .

Notation : F, feuille; nc, noeud cotylédonaire.

Figure 17 : haricot carencé en soufre prélevé 5 jours après l'absorption du sulfate-<sup>35</sup>S.

Temps d'exposition : 7 jours .

Notation : F, feuille; B, bourgeon.

16



0 | 2cm



nc

17



nc



## P L A N C H E   V I I

-----

Figure 18 : haricot carencé en soufre, récolté 19 jours après l'absorption  
du sulfate-<sup>35</sup>S.

Temps d'exposition : 7 Jours.



0 | | | 2cm

BUS  
LILLE

## P L A N C H E VIII

=====

Figure 21: autoradiographie d'un échantillon de Phaseolus vulgaris non carencé en soufre, récolté 3 heures après l'application de 25  $\mu\text{Ci}$  de sélénométhionine- $^{75}\text{Se}$  sur l'une des feuilles adultes ( $F_2D$ ). Le limbe donateur a été enlevé au moment de l'application de la plante sur le film Kodirex.

Temps d'exposition : 44 jours,

Notation : F, feuille ;  $F_2D$ , feuille donatrice,

Figure 22 :haricot placé pendant 93 heures dans une solution nutritive normale avec 2 plants de haricot carencés en soufre venant d'absorber du sélénate- $^{75}\text{Se}$  pendant 3 heures.

Temps d'exposition : 2 mois .

Notation : T, tige.

Figure 23 :haricot carencé en soufre récolté 3 heures après le début de l'absorption du sélénate  $^{75}\text{Se}$ . Avant l'absorption, le pétiole des feuilles adultes  $F_1$  et  $F_2$  a été congelé sur une longueur de 1 centimètre pendant 10 minutes. En divers points de l'une des feuilles adultes ( $F_2$ ), on note une accumulation de  $^{75}\text{Se}$ .

Temps d'exposition : 8 Jours .

Notation : F, feuille.



21

R



23



0 2cm

R

0 2cm

22

T