

EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE ARSÉNICO TOTAL EN ARROZ SIN CÁSCARA DE ECUADOR

Moreno, Evelyn^a; Guijarro, Michelle^b; Garrido, Patricia^a; Bravo, Juan^b; Moreno, Carlota^a; Moreno, Carla^c; Vaca, Israel^c; Rivera, Larry^c; Betancourt, Rommel^c; Ruiz, Pablo^d; Vargas, Paul^e; Ramos, Luis^{a*}

^aCentro de Investigación de Alimentos (CIAL), Universidad UTE, Ecuador.

^bCentro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Argentina.

^cAgencia de Regulación y Control Fito y Zoonosanitario_AGROCALIDAD, Quito, Ecuador.

^dLaboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos, LIDMA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Argentina.

^eDepartamento de Ciencias Nucleares, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

Ingresado: 15/12/2021

Aceptado: 14/07/2022

Resumen

El arroz es considerado un producto de gran importancia en Ecuador debido a que es consumido masivamente por su población. Sin embargo, se ha determinado la presencia de metales pesados como el arsénico en diferentes zonas agrícolas arroceras del Ecuador lo que podría causar el traslado de este contaminante hacia este alimento de alto consumo en el país. En este sentido, se realizó un muestreo estratificado de arroz sin cáscara a nivel nacional de 41 muestras, procedentes de las principales provincias productivas del país como son Guayas, Los Ríos y Manabí. Se determinó la presencia de arsénico total mediante espectroscopía de absorción atómica por generación de hidruros y se evidenció el cumplimiento del límite máximo permitido para arsénico inorgánico en el 24 % de las muestras. A la luz de los resultados es recomendable el monitoreo permanente de este contaminante y el establecimiento de límites máximos para el contenido de arsénico total en arroz en Ecuador.

Palabras clave: Arroz, arsénico total, espectroscopía de absorción atómica, bioacumulación.

EVALUATION OF TOTAL ARSENIC PRESENCE IN SHELLED RICE FROM ECUADOR

Abstract

Rice is considered of great importance in the Ecuadorian agricultural sector because it is consumed massively by its population. However, the presence of heavy metals like arsenic has been found in different rice crops in Ecuador, which could cause that this pollutant can be transferred to this high consumed food. In this sense a 41 shelled rice samples from the main productive provinces of the country such as Guayas, Los Ríos and Manabí, based on a stratified sampling, were evaluated. The arsenic total presence was determined by hydride generation atomic absorption spectroscopy and compliance with the inorganic arsenic maximum limit allowed was evidenced in 24% of samples. Due to these results, permanent monitoring of this pollutant and the establishment of maximum limits for the total arsenic content in rice in Ecuador is recommended.

Keywords: Rice, total arsenic, atomic absorption spectroscopy, bioaccumulation.

I. INTRODUCCIÓN

El arroz es un cereal que constituye un 30% de la dieta de los ecuatorianos, llegando a consumos de hasta 50 kg/año por persona. Este sector comercial genera ingresos y fuentes de empleo en toda su cadena de valor, por lo que, organizaciones

* Correspondencia a: Centro de Investigación de Alimentos_CIAL, Universidad UTE, Av. Mariscal Sucre y Av. Mariana de Jesús, Quito, Ecuador. Teléfono: +593 02 2990800. Correo electrónico: luis.ramos@ute.edu.ec

gubernamentales y no gubernamentales se enfocan en el incremento de la productividad de este cereal paralelamente con el cumplimiento de la inocuidad del producto [1-3]. De acuerdo al FUNSAD se ha determinado la presencia de metales pesados como plomo, arsénico, zinc, cadmio y mercurio en suelos del sur del Ecuador que superan los límites máximos permisibles de las normas de calidad ambiental del Ministerio de Ambiente de Ecuador (MAE) como Zaruma, Portovelo y Cuenca, asimismo en zonas costeras como el Estero Salado [4,5]. Estos compuestos, pueden escalar por diferentes cadenas tróficas llegando a organismos vivos por medio de la piel, mucosas o sistema respiratorio afectando órganos vitales del cuerpo humano y posiblemente actuando como factores de riesgo que generen cáncer [6,7]. En este sentido, es relevante evaluar la posible migración de metales pesados desde el suelo al cultivo de arroz. El arsénico es un compuesto natural, que en su forma inorgánica (arsenito y arsenato) se ha demostrado ser tóxico para el ser humano. Además, este metal puede ser potencialmente absorbido por diferentes cultivos destinados a consumo humano, entre ellos el arroz [8-10]. Estudios previos ya demostraron la presencia de arsénico en agua ($<10 \mu\text{g/L}$) y suelo (4.48 mg/kg), mientras que en granos de arroz se determinó un rango de 0.042 a 0.125 mg/kg , en hojas de 0.123 - 0.286 mg/kg y en tallos de 0.091 - 0.201 mg/kg , todos en base seca (BS) [11]. Por otro lado, se ha establecido un límite máximo de residuos (LMR) de arsénico inorgánico de 0.35 mg/kg en arroz por el CODEX y de 0.30 mg/kg por el Mercosur [12,13]. El presente estudio tiene como objetivo evaluar la presencia de arsénico total (arsenito, arsenato, ácido dimetilarsínico y ácido metilarsínico) en arroz sin cáscara, en las principales provincias productoras de arroz en Ecuador.

II. METODOLOGÍA

Se realizó un muestreo probabilístico estratificado y se utilizaron los datos de la producción anual de arroz en Ecuador reportados por el INEC [14], así como el procedimiento interno de muestreo de AGROCALIDAD denominado "Proyecto de asistencia técnica para el desarrollo de los planes y programa de vigilancia y control de residuos y contaminantes en alimentos agrícolas-pecuarios y mitigación de riesgos" [15]. Las 41 muestras de 500 g establecidas

fueron obtenidas en piladoras de diversos cantones de las tres provincias de mayor producción de Ecuador que corresponden a Guayas, Los Ríos y Manabí. Las muestras fueron almacenadas en fundas ziploc y mantenidas a temperatura ambiente hasta su análisis. Para la preparación de las muestras se utilizó un molino de corte, para reducir el tamaño de partícula del arroz, posteriormente se pesaron 0.6 g de arroz molido y se procedió a realizar la digestión de las muestras por microondas (Tecator 2006) a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min . Se dejó enfriar la muestra digestada y se procedió a filtrar. Las muestras filtradas fueron aforadas a 25 mL con agua y se añadió 2 mL de KI al 1.5% y 1 mL de HCl concentrado. La mezcla se dejó reposar durante 20 min . Se utilizó como agente reductor NaBH_4 en un medio de HCl al 10% . Para la cuantificación se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 400 acoplado con un Perkin Elmer FIAS 100. Se trabajó a una longitud de onda de 193.7 nm y con una corriente de 400 mA . El método utilizado presentó un límite de detección (LOD) de 0.10 ppm y un límite de cuantificación (LOQ) de 0.20 ppm [16].

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los resultados de concentraciones de arsénico total y frecuencias obtenidas para las muestras de arroz sin cáscara. Se determinó que el 76% de las muestras presenta entre 0.20 a 1.0 mg/kg de As total. Este porcentaje corresponde a 31 muestras que podrían superar el límite permitido de arsénico inorgánico. Asimismo, 2 muestras presentaron valores menores al límite de detección (ND) y 8 presentaron concentraciones bajo el nivel de cuantificación ($<\text{LOQ}$), que cumplirían directamente con la normativa LMR del Codex alimentario (24%). En el Anexo 1, se presenta el contenido de arsénico total de forma detallada y clasificado por cantones y provincias.

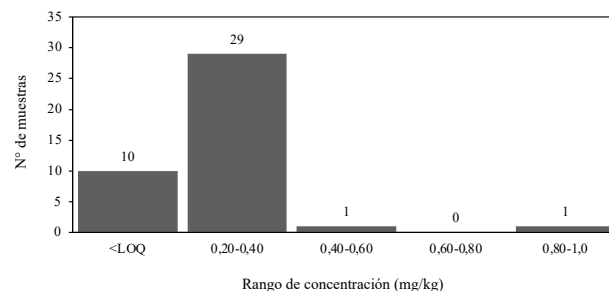


Fig. 1. Presencia de arsénico total en muestras de arroz de Ecuador

Tomando en cuenta los resultados encontrados se obtuvo un promedio de concentración de las muestras de arroz evaluadas, de 0.303 mg/kg de arsénico total, lo que supera a los reportes de este metal pesado en arroz de Egipto, India, Francia y Estados Unidos con promedios de concentración de arsénico total de 0.04, 0.07, 0.28 y 0.25 mg/kg, respectivamente [17]. Por otro lado, muestras originarias de China reportaron resultados entre 0.653 a 2.742 ppm [18].

El Codex Alimentario determina 0.20 mg/kg como valor máximo permitido de arsénico inorgánico en arroz, mientras que el Registro Técnico de Mercosur define 0.30 mg/kg como LMR para arsénico inorgánico. Tomando en cuenta este límite, de las muestras de arroz analizadas, el 71 % se encontraría por debajo del LMR establecido por Mercosur, mientras que el 29 % restante se encuentra sobre este límite y debería ser verificado por medio de una determinación específica de arsénico inorgánico. Actualmente, existen métodos específicos para la determinación de arsénico inorgánico, como por ejemplo los basados en la técnica de generación selectiva de hidruros con detección espectroscópica, en los que se utilizan condiciones específicas (flujo de inyección, concentraciones de HCl y NaBH₄, correcciones de efecto matriz, entre otros) para alcanzar la especificidad requerida, o mediante la técnica de cromatografía líquida con detección de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (HPLC-ICP-MS) [19].

Las muestras con mayor concentración de arsénico total podrían ser el resultado de la aportación del metal desde los cultivos de arroz, por medio del suelo y agua de riego, proveniente del río Guayas, que se encuentra en la red fluvial de las provincias de Los Ríos y Manabí. Este río se ha visto afectado por descargas industriales y domésticas, residuos sólidos, uso indiscriminado de fertilizantes y plaguicidas, que podrían aportar este tipo de contaminación [20,21]. El tipo de suelo puede influir también en el grado de absorción de metales, principalmente los suelos con características arcillosas; con mayor superficie activa de filosilicato [22]. Cabe resaltar que muestras de arroz obtenidas del cantón Vinces, provincia de Los Ríos, presentaron una concentración de hasta 0.95 mg/kg, lo cual podría relacionarse al tipo de suelo presente en dicho territorio, ya que el 31 % de muestras de suelo analizadas se caracterizan por poseer textura

“franco arcillosa” [23].

IV. CONCLUSIONES

Se evidenció la presencia de arsénico total en el 75 % de las muestras de arroz sin cáscara. El 24 % de las muestras (10 muestras) resultaron en concentraciones inferiores al LMR establecido por el Codex para arsénico inorgánico. Por otro lado, el restante 76 % de muestras presentan una concentración de arsénico total superior al 0.20 mg/kg, por lo que, al carecer de un LMR para arsénico total, su cumplimiento debe ser verificado, realizando la determinación específica de arsénico inorgánico. Es importante mantener un monitoreo sistemático y planificado de arsénico considerando que existieron muestras con valores que superan los límites establecidos por diferentes normativas y debido al consumo recurrente y tradicional de arroz en la dieta de los habitantes de nuestro país. Así mismo, se recomienda realizar estudios de caracterización de matrices como suelo, agua y forma de cultivo que podrían influir en la disponibilidad y transferencia del arsénico hacia el cultivo de arroz y de este modo ampliar los requisitos de la normativa nacional vigente en referencia al contenido de metales pesados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad UTE y AGROCALIDAD por su apoyo y financiamiento del estudio y a la EPN, CIDCA y LIDMA por su participación en el proyecto.

CONFLICTOS DE INTERÉS

Los autores declaran que no tienen conflictos de interés.

REFERENCIAS

- [1] Sánchez, A, Vayas, T, Mayorga, F, Freire, C. El arroz en Ecuador. CEDIA, 1–4. [Internet]. 2020 [acceso 21 de abril del 2022] Disponible en: <https://blogs.cedia.org.ec/obest/wp-content/uploads/sites/7/2020/12/Analisis-arroz-Ecuador.pdf>
- [2] Viteri G, Zambrano C, Comercialización de arroz en Ecuador: Análisis de la evolución de precios en el eslabón productor-consumidor.

- Revista Ciencia y Tecnología, 2016;9(2):11-17.
- [3] Centro Internacional de Agricultura Tropical – CIAT. Entendiendo la dinámica del sector arrocerero en Ecuador: Resultados de un estudio colaborativo. InfoNota. Colombia: Cali; 2017.
- [4] Neira C, Rojas M, Rodas C. Metales Pesados. Coloquio. 2021; 66: 72-77
- [5] Oviedo, R. Contaminación por metales pesados en el sur del Ecuador asociada a la actividad minera. Bionatura. 2017; 2: 437-441
- [6] Delince W, Valdés C, López O, Guridi F, Balbín M. Riesgo agroambiental por metales pesados en suelos con Cultivares de *Oryza sativa* L y *Solanum tuberosum* L. Rev Cie Téc Agr. 2021; 24(1): 44-50.
- [7] Prieto j, González C, Román A, Prieto F. Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. Tropical and Subtropical Agroecosystems. 2009; 10(1): 29-44
- [8] Yépez K. Determinación de la concentración de Arsénico total en cultivos de arroz en la provincia de El Oro y su relación con las propiedades físicas y químicas del suelo, agua y planta. [tesis de grado]. Ecuador: Universidad de las Fuerzas Armadas; 2017.
- [9] Galvaño L, Corey G. Arsénico. [editorial]. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. 1987; 1-70.
- [10] Lee S, Lee Y, Cho S, Chung M, Cho M, Kang Y, Lee K. Monitoring of arsenic contents in domestic rice and human risk assessment for daily intake of inorganic arsenic in Korea. Journal of Food Composition and Analysis. 2018; 69: 25-32.
- [11] Otero L, Atiaga O, Guanoluisa L, Ruales J. Arsenic in rice agrosystems (water, soil and rice plants) in Guayas and Los Ríos provinces. Sci. Total Environ. 2016; 573: 778-787. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.162
- [12] Alimentarius C.O.D.E.X. Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos. CODEX STAN 193-1995.
- [13] Grupo Mercado. Reglamento Técnico MERCOSUR sobre límites máximos de contaminantes inorgánicos en alimentos. Asunción. 2011
- [14] Instituto Nacional de Estadística y Censos (INEC). Boletín Técnico, Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua. Quito. 2021
- [15] Woller T. Proyecto de Asistencia Técnica para el Desarrollo de los Planes y programas de Vigilancia y Control de Residuos y Contaminantes en Alimentos Agrícolas-Pecuarios y Mitigación de Riesgos. 2015. Series informes técnicos FAO-AGROCALIDAD.
- [16] Cerveira C, Pozebon D, de Moraes D, Fraga J. Speciation of inorganic arsenic in rice using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS). Analytical Methods. 2015; 7(11): 4528-4534. doi:10.1039/C5AY00563A
- [17] Meharg AA, Williams PN, Adomako E, Lawgali YY, Deacon C, Villada A, Cambell RC, Sun G, Zhu YG, Feldmann J, Raab A, Zhao FJ, Islam R, Hossain S, Yanai J. Geographical variation in total and inorganic arsenic content of polished (white) rice. Environ Sci Technol. 2009; 43(5):1612-7. doi: 10.1021/es802612a. PMID: 19350943.
- [18] Feng L, Yulan L, Guilin Z, Mingguang T, Jun L, Wei L, Yan L, Wenwei L. Total and speciated arsenic levels in rice from China. Food Addit. Contam., Part A, 2010; 27(6): 810-816. doi: 10.1080/19440041003636661
- [19] Schlotthauer J, Brusa L, Liberman C, Durand M, Livore A, Sigrist M. Determination of inorganic arsenic in Argentinean rice by selective HGAAS: Analytical performance for paddy, brown and polished rice. J. Food Compos. Anal. 2020; 91. doi: 10.1016/j.jfca.2020.103506
- [20] Layana E, Estudio de la Calidad del agua del río Babahoyo y sus afluentes: Índice Saprobio. [tesis de maestría]. Ecuador: Universidad de Guayaquil; 2013
- [21] Baquerizo M, Acuña M, Solis M. Contaminación de los ríos: caso río Guayas y sus afluentes. Manglar. 2019; 16(1): 63-70
- [22] Galán E, Romero A. Contaminación de suelos por metales pesados. Revista de la sociedad española de mineralogía. 2008; 10: 48-60
- [23] Freire S. Plan de Desarrollo y Ordamiento Territorial del Cantón Vinces. [Internet]. c2012. [acceso 2 de mayo de 2018]. Disponible en: <http://www.municipalidadvinces.gob.ec/vinces/>

Anexos

Anexo 1. Contenido de arsénico total en muestras de arroz sin cáscara de principales productoras en varios cantones y provincias del Ecuador.

Provincia	Cantón	Número de muestras analizadas	Promedio de contenido de arsénico total (mg*kg ⁻¹)	Rango de contenido de arsénico total (mg*kg ⁻¹)	Mediana de contenido de arsénico total (mg*kg ⁻¹)	Desviación estándar ±
	Daule	5	0,253	< LOQ - 0,30	0,230	0,040
	Santa Lucía	5	0,316	0,26 - 0,38	0,340	0,062
	Yaguachi	4	0,300	< LOQ - 0,34	0,300	0,040
	Naranjal	2	0,250	0,22 - 0,28	0,250	0,042
Guayas	Samborondón	3	0,273	0,27 - 0,35	0,270	0,075
	Salitre	2	0,250	< LOQ - 0,25	0,250	N/A
	Colimes	1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	N/A
	Alfredo B.M.	2	0,310	< LOQ - 0,31	0,310	N/A
	Otros	3	0,345	< LOQ - 0,43	0,345	0,120
	Babahoyo	6	0,288	ND - 0,31	0,285	0,017
Los Ríos	Montalvo	1	0,210	0,210	0,210	N/A
	Baba	2	0,275	0,23 - 0,32	0,275	0,064
	Vinces	3	0,507	0,26 - 0,95	0,310	0,385
Manabí	Rocafuerte	1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	N/A
	Sucre	1	0,200	0,200	0,200	N/A

* <LOQ: Menor al límite de detección (0,20 mg/kg)

** ND: No detectado

*** N/A: No aplica